



**HAL**  
open science

# Synthèse de complexes inspirés des formiate déshydrogénases à Mo/W : application à la catalyse moléculaire de la réduction du CO<sub>2</sub>

Thibault Fogeron

► **To cite this version:**

Thibault Fogeron. Synthèse de complexes inspirés des formiate déshydrogénases à Mo/W : application à la catalyse moléculaire de la réduction du CO<sub>2</sub>. Catalyse. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS132 . tel-02922949

**HAL Id: tel-02922949**

**<https://theses.hal.science/tel-02922949>**

Submitted on 26 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.

# Sorbonne Université

Ecole doctorale de Chimie Moléculaire de Paris-Centre (ED 406)

*Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques*

*CNRS UMR 8229 Collège de France, Paris*

## **Synthèse de complexes inspirés des formiate déshydrogénases à Mo/W : Application à la catalyse moléculaire de la réduction du CO<sub>2</sub>**

Par Thibault Fogeron

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Pr. Marc Fontecave et Dr. Yun Xu-Li

Présentée et soutenue publiquement le 09/07/2018

Devant un jury composé de :

|   |   |
|---|---|
| Dr. Stéphane MENAGE, Directeur de Recherche au CNRS           | Rapporteur                              |
| Pr. Jean-Pierre MAHY, Professeur à l'Université Paris-Sud     | Rapporteur                              |
| Pr. Clotilde POLICAR, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure | Examinatrice                            |
| Pr. Marc FONTECAVE, Professeur au Collège de France           | Directeur de thèse                      |
| Dr. Yun XU-LI, Ingénieur de Recherche au CNRS                 | Directrice de thèse<br>(Membre invitée) |



Lorsque l'on a l'impression que le temps presse terriblement, c'est le signe qu'il convient au contraire d'agir sans précipitation, de réfléchir avec sérénité, de ralentir le tempo.

**Andrzej Sapkowski**



## Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier mes directeurs de thèse Marc Fontecave et Yun Xu-Li. Je vous remercie de m'avoir offert la possibilité de travailler dans ce laboratoire pendant ces 4 ans et demi. Marc, bien sûr, merci pour la qualité de vos discussions scientifiques, c'est une chance d'avoir pu travailler avec une personne ayant une si grande culture chimique. Merci aussi de vous battre quasiment au quotidien pour trouver des financements. C'est une chance d'avoir pu travailler dans ces conditions. Yun, merci pour ton soutien au quotidien. Je sais que je peux toujours venir vers toi si une synthèse pose problème, et que tu auras une solution. Tu as aussi su gérer mon caractère et je t'en suis reconnaissant. Tu as entre autres, essayé de m'enseigner la patience et même si c'est loin d'être gagné, je pense que j'ai progressé dans ce domaine. Enfin, merci, d'avoir toujours défendu mes intérêts au laboratoire comme pour mon futur.

Je remercie également mes rapporteurs, Dr. Stéphane Ménage, et Pr. Jean-Pierre Mahy d'avoir accepté d'évaluer ma thèse malgré vos emplois du temps plus que chargé. Merci également au Pr. Clotilde Policar d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier mon comité de suivi, Dr. Sébastien Blanchard et Dr. Laurent Lisnard. Merci pour vos conseils précieux et votre écoute.

Je remercie également mes collaborateurs. En dehors du laboratoire je tiens à remercier, Lionel Dubost, Lise-Marie Chamoreau et Pascal Retailleau. Pascal, désolé pour les harcèlements réguliers et merci pour toutes les structures que tu as pu résoudre. Au laboratoire, Maria merci de m'avoir initié à cet art qu'est l'électrochimie (même si une part de moi ne tiens pas vraiment à te remercier pour ça ...). Merci également pour la vie en dehors du laboratoire : les verres pris, les tortillas et les "vraies" paellas. Tanya, thanks for your calculations and also for always trying to understand what we, the experimentalists, were doing. Enfin, Jean-Philippe merci d'avoir si brillamment démarré ce projet mais aussi de m'avoir accueilli si chaleureusement au laboratoire à mes débuts. J'ai énormément apprécié de travailler à tes côtés et je ne peux que regretter que cela n'ait pas duré plus longtemps.

Je tiens aussi à remercier les stagiaires avec qui j'ai eu la chance de travailler. Merci à Morgane et Sandrine, vos synthèses m'ont été précieuses. Daniela, thanks for the work you did in the lab. It was a hard project and you put all your energy and your "joie de vivre" in your work. I hope the best for your future career.

Ces 4 ans et demi au laboratoire ont été l'occasion de côtoyer un grand nombre de personnes. Ce changement permanent fait partie des beautés de la recherche mais pour beaucoup vos départs laissent un vide au laboratoire. Ne voulant pas écrire des remerciements plus longs que la thèse elle-même, je ne vais pas tous vous remercier en détail. Merci donc à Myriam, Bruno, Xia, Alexandre, Pierre, Simon, Cecilia, Yfan, Hemalata, Youssef, Dilan (et tous les autres que je dois oublier) pour m'avoir rendu la vie au labo, et en dehors du labo, plus agréable. Plus en détail maintenant.

Merci à toi Lucie pour ta gentillesse (et pour avoir décoré le labo avec tes petites fleurs). Je me rappellerai toujours de ce petit mot que tu m'avais laissé, il est la preuve de ta délicatesse et je le garde toujours avec moi.

Thanks also to Vincent we are missing your smile in the lab. Thanks also for your life's advice in general, don't worry you were dealing with a desperate case. Safwan, même si tes conseils étaient souvent opposés merci aussi. Merci aussi pour ta présence au laboratoire, c'était toujours un plaisir de pouvoir parler avec un "vrai chimiste".

Cameron, thanks for all the night out (my liver is less happy though) and for the organization of the gaming nights, you didn't succeed to convert all the the lab to Munchkin but it was a nice try.

Merci aussi à Jessica pour avoir repris brillamment la gestion du labo, grâce à toi on a pu tous travailler dans des meilleures conditions. Merci aussi pour ton naturel au quotidien.

Greg, mon compagnon de bordel au laboratoire, j'ai été heureux de partager l'espace avec toi. Merci aussi pour le café du matin et pour toutes les discussions qu'on a pu avoir.

Charles, je n'ai jamais connu quelqu'un d'aussi passionné par tout ce qu'il entreprend, aussi bien en science qu'en jeu vidéo ! Je dirai bien que tu as été une source d'inspiration mais je ne suis jamais arrivé à ne serait-ce que m'approcher de ton rythme de travail. Je te remercie aussi d'avoir reconnu ma modeste contribution dans ton travail, ce fut un véritable plaisir de synthétiser (ou d'essayer) tes molécules aux douces odeurs ...

Je voulais bien sûr remercier Johnny et Orny mes deux soupapes de décompression, surtout en cette dernière année ! Merci pour les pauses boissons, les pauses déjeuner, les cinés et toutes autres occasions d'évacuer les problèmes du labo. En particulier, merci à Orny pour avoir toujours accepté mes blagues, même quand elles étaient borderline (voire plus que ça ...). Jo, merci pour ta bonne humeur et pour m'avoir distillé un peu de ton grand savoir en jeu vidéo, tu as toujours été de très bon conseil.

Enfin, Giorgio, qui pourrais-je trouver de mieux pour faire la transition entre le labo et les amis ? Bien sûr, tu as été un collègue et un scientifique fantastique. Grâce à toi j'ai

énormément appris sur la biochimie mais malgré tout, tu es aussi un excellent chimiste et tu as toujours été de bon conseil sur mon projet. Il y a des chances que la moitié de la rame de métro profitait de nos discussions quand on rentrait à la maison, surtout après quelques bières, mais ça fait partie de ton charme Napolitain. Avant tout, je voulais te remercier d'avoir été un aussi bon ami. Merci pour toutes les soirées passées et les retours parfois difficiles en Noctiliens. Merci aussi de m'avoir fait découvrir Naples et redécouvrir Berlin.

Il est maintenant temps de passer aux amis en dehors du laboratoire. Avant de rentrer dans les détails je voulais vous remercier d'avoir été là dans cette période qui a été loin d'être facile, d'accepter mes silences comme les rares fois où j'étais disposé à m'ouvrir.

Tout d'abord, merci aux Stéphanois : Martin, Bastien, Romain et Hugo. Je suis vraiment heureux que notre amitié dure toujours après toutes ces années. Je sais que même après plusieurs mois sans nouvelles il suffit d'un message pour se retrouver autour d'une pizza (ou tout autres nourritures saines et équilibrées) et avoir l'impression qu'on s'est quitté la veille. J'en profite pour faire une petite dédicace spéciale au Chef, le projet Chaos suit son cours !

Puisque j'en suis au remerciement géographique, j'en profite pour avoir une petite pensée pour toi Zoé, mon étape entre Saint-Etienne et Paris. Merci pour les soirées, après-midi et autres à Lyon comme à Paris. J'espère qu'on pourra toujours se voir que tu restes en France (ce que je te souhaite !) ou que tu tentes l'aventure Québécoise.

Nous voilà aux amis Parisiens ! Merci à Félix, j'espère que notre guerre des pokes perdurera tant que Facebook existera. Je compte sur toi, pour les prochains plans quinquennaux qui feraient pâlir de jalousie Staline ! Merci aussi pour ces moments de L3 recrées autour des classiques Porto-Muscat, bières ou encore japs. J'en profite pour remercier Lucas pour avoir partagé certains de ces moments.

Merci aussi à la Team Escape Game, Quentin, Caro et Léa je pense qu'on peut dire en toute modestie qu'on déchire tout. Pourvu que cette tradition continue et qu'aucun cadenas, énigme ou mécanisme ne nous résistent.

Merci aussi à Johan, Allan, Séb et Pauline pour nous avoir ajouté à vos soirées jeux malgré ma tête de \* (on sait très bien qui a dit ça ☺). C'est toujours un plaisir de jouer avec des personnes aussi passionnées, et même si la rage de vaincre a pu conduire à quelques tensions, ce fut toujours d'excellentes soirées !

Avant de passer à la famille, je vais passer par la coloc, le deuxième foyer qui fait la transition parfaite. Procédons par ordre d'arrivée décroissant. Claire et Julien (pour l'ordre

d'arrivée c'est compliqué avec toi), même si j'aurais préféré finir la coloc autrement, il est temps d'illustrer la subtile différence de la devise de ce grand sage : « Je ne suis pas rancunier mais je n'oublie pas ». Je vais donc me rappeler des bons moments. Julien merci pour tous les voyages qu'on a fait ensemble, les soirées jeux, cocktails, film, discussion ... Claire merci pour les soirées où l'on a pu discuter, avec certes un taux d'alcoolémie légèrement élevé, en courô ou à Chimie Paris notamment.

Franz, ton passage à la maison a été court et j'espère de tout cœur que l'avenir te sourira. A la coloc en particulier, merci pour tes excellents currys.

Giorgio, je pense que tu as eu déjà assez de compliments, je te remercierai donc seulement pour tes succulentes lasagnes et autres spécialités italiennes. Merci aussi d'avoir essayé de m'enseigner la cuisson des pâtes, j'ai pu passer de « c'est de la merde » à « à 30 s prêt, elles étaient réussies » et j'en suis très fier !

Pauline, tu n'espérais quand même pas t'en tirer à si bon compte ! Car certes tu ne connais toujours pas l'adresse de la maison mais tu as toujours fait partie de la coloc. On peut difficilement compter le nombre de soirées (qui parfois se transformaient en week-end) qu'on a passé ensemble. Merci aussi pour la découverte de ta Drôme et de ta famille. Enfin, je voulais te remercier car on peut toujours compter sur toi. Tu seras toujours là pour essayer de concilier les dates, les personnes et les humeurs, quittes à faire passer tes intérêts en second plan, et faire en sorte qu'on puisse tous se voir.

Quentin, plus en lien avec la thèse, merci de m'avoir fait découvrir ces sites (ChemRefResolver, ez proxy, sci-hub ...) qui m'ont fait gagner un temps plus que précieux. Merci aussi d'avoir enduré une cheffe aussi horrible, ça rendait tous les petits problèmes du labo dérisoire en comparaison ! En particulier, merci pour les soirées Mario Kart et pour les moments où tu venais me regarder jouer, ça faisait vraiment plaisir de partager ces instants.

Enfin, Gauthier, comment te remercier ? Car la coloc finalement c'est un peu toi et tu es forcément lié à tous les bons moments que j'ai déjà pu évoquer ! Alors merci d'avoir « pris soin de moi » à la coloc, quel bonheur de trouver un plat cuisiné quand je rentrais tard à la maison... Merci aussi pour les soirées croque-monsieur et séries, Vikings n'aura plus la même saveur maintenant. Enfin je te remercie pour les soirées où on s'enjaillait et où on a pu refaire le monde.

Passons maintenant à la famille. Merci tout d'abord à vous Eric et Béa pour toujours pendre des nouvelles et garder ce lien qui est précieux. Merci aussi à vous mes frères, certes on ne s'appelle pas souvent mais je sais qu'on peut toujours compter les uns sur les autres. Je

remercie aussi mon neveu et mes nièces, vous ne pouvez pas savoir la joie que vous me procurez quand vous m'appellez tonton Thibault. Merci en particulier à toi Gaëtan pour les dessins et autres attentions que tu m'as adressés.

Merci à toi Hélène, tout d'abord pour avoir continué la tradition du dimanche soir. C'est toujours un plaisir de pouvoir partager les joies et les peines de la semaine. C'est aussi l'occasion pour faire le lien avec la tribu et je t'en suis vraiment reconnaissant. Je suis vraiment fière de la relation qu'on peut avoir et de la façon dont elle a évolué.

Enfin, je voulais finir ces remerciements par toi Papa. Tu n'auras pas eu l'occasion de m'accompagner jusqu'au bout de ma thèse, et mon cœur en saigne encore, mais c'est bien sûr grâce à toi que j'ai pu arriver jusqu'ici. Tu m'as transmis certains de tes défauts certes, mais j'espère certaines de tes qualités qui faisaient de toi un grand Homme et un père extraordinaire. J'essaierai toujours d'être digne de la fierté que tu plaçais en moi. Merci pour tout, encore et pour toujours.



# Résumé

Dans le contexte du réchauffement climatique, la recherche de sources d'énergie propres et durables est l'un des défis les plus importants de notre époque. La réduction du CO<sub>2</sub> permettrait un stockage des énergies renouvelables et une diminution de la concentration de ce gaz dans l'atmosphère. Le développement de catalyseurs moléculaires permet d'étudier avec précision les relations entre structures et réactivités. Malheureusement, la librairie de catalyseurs homogènes existant dans la littérature est réduite. Afin de chercher de nouveaux catalyseurs potentiels, nous avons décidé de nous inspirer du site actif des formiate déshydrogénases (FDH).

La synthèse de molécules mimes de ce site actif constitue un challenge intéressant. Dans cette thèse, nous décrivons l'obtention de deux ligands, inspirés de la molybdoptérine (chapitre I).

L'obtention des complexes CoCp(dithiolène) a permis de mieux caractériser ces ligands (chapitre II). De plus, l'observation de la réactivité des ligands dans les conditions électrochimiques nous a permis d'anticiper leurs comportements lors des études catalytiques.

L'obtention des complexes [MoO(dithiolène)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> à partir des ligands bio-inspirés constitue les synthèses de mimes des sites actifs des FDH les plus abouties de la littérature (chapitre III). Ce chapitre a également été l'occasion de travailler sur la généralisation de méthodologies de synthèses.

Les complexes [Ni(dithiolène)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> obtenus à partir des ligands bio-mimétiques constituent les premiers catalyseurs dithiolène pour la réduction du CO<sub>2</sub> (chapitre IV). Ils font partie des rares complexes homogènes à base de métaux non-nobles catalysant la réduction du CO<sub>2</sub> en formiate.

**Mot clés :** Ligands dithiolènes ; chimie bio-inspirée ; catalyseurs homogènes ; réduction du CO<sub>2</sub> ; molybdène, nickel.

# Summary

In the context of global warming, the development of new sources of energy, clean and sustainable, is a key challenge of our society. The reduction of CO<sub>2</sub> could allow the storage of renewable energies and offer an answer to the dramatic increase of CO<sub>2</sub> in the atmosphere. Development of molecular catalysts offers the possibility of studying the structure-reactivity relationships. However, the library of existing homogeneous catalysts in the literature is quite limited. In order to find new potential catalysts, we decided to take inspiration from the active site of formate dehydrogenases (FDH).

The synthesis of molecules mimicking this active site is an interesting challenge. In this thesis, we described the synthesis of two ligands inspired from the molybdopterin (chapter I).

The synthesis of CoCp(dithiolène) complexes allows us to better characterize these ligands (chapter II). Moreover, the observation of the reactivity of these ligands allows us to understand their behaviour during electrocatalysis.

The [MoO(dithiolene)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> complexes obtained from the bio-inspired ligands are, so far, the best mimics of the active site of FDH in the literature (chapter III). In this chapter, the generalization of synthetic procedure was also explored.

Finally, [Ni(dithiolene)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> synthesized from the bio-inspired ligands are the first dithiolene complexes able to reduce CO<sub>2</sub> (chapter IV). They are among the few non-noble metal complexes catalyzing the reduction of CO<sub>2</sub> into formate.

**Keywords:** Dithiolene ligands ; bio-inspired chemistry ; homogeneous catalysts ; CO<sub>2</sub> reduction ; molybdenum, nickel.

# Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Résumé .....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>Summary .....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>Liste des abréviations.....</b>   | <b>13</b> |
| <b>Introduction générale.....</b>  | <b>15</b> |
| 1. Contexte général.....   | 19        |
| 2. Catalyseurs homogènes pour la réduction du CO <sub>2</sub> .....                                      | 20        |
| 2.1 Complexes de nickel .....  | 21        |
| 2.2 Complexes de cobalt .....  | 22        |
| 2.3 Porphyrines de fer .....   | 22        |
| 2.4 Autres complexes de fer.....   | 24        |
| 2.5 Complexes de cuivre .....  | 25        |
| 2.6 Complexes de manganèse .....   | 26        |
| 2.7 Complexes du groupe 6 (Cr, Mo, W).....   | 27        |
| 2.8 Observations finales .....   | 27        |
| 3. Développer de nouveaux catalyseurs en s'inspirant de la nature : les formiate<br>déshydrogénases..... | 28        |
| 4. Objectifs de la thèse .....   | 31        |
| Références .....   | 33        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Chapitre I : Synthèses d’analogues de la molybdoptérine .....</b>                            | <b>37</b> |
| I.1 Synthèses d’analogues de la molybdoptérine dans la littérature .....                        | 41        |
| I.2 Synthèse d’analogue de la molybdoptérine au laboratoire .....                               | 46        |
| I.3 Ligands visés dans cette thèse .....  | 48        |
| I.4 Synthèses de mimes sous forme réduite .....   | 49        |
| I.4.1 Première stratégie de synthèse .....  | 49        |
| I.4.2 Synthèses de formes réduites à partir de qpdt.....  | 51        |
| I.4.3 Obtention d’une forme ouverte à partir de qpdt.....                                       | 55        |
| I.4.4 Synthèse de formes réduites à partir d’un précurseur de qpdt.....                         | 58        |
| I.5 Conclusion .....  | 67        |
| Références .....  | 69        |
| <br>  |           |
| <b>Chapitre II : Complexes CoCp(dithiolène) : Caractérisations des ligands bio-inspirés. 71</b> |           |
| II.1 Synthèse à partir de la forme ouverte de qpdt .....  | 75        |
| II.2 Complexes de type Co <sup>III</sup> Cp(dithiolène).....                                    | 77        |
| II.2.1 Synthèses et propriétés structurales .....   | 77        |
| II.2.2 Comparaison des propriétés électroniques .....   | 80        |
| II.3 Réactivité des ligands sur les complexes Co <sup>III</sup> Cp(dithiolène).....             | 82        |
| II.3.1 Réactivité du ligand qpdt.....   | 82        |
| II.3.2 Réactivité du ligand 2H-qpdt.....  | 87        |
| II.4 Conclusion.....  | 91        |
| Références .....  | 92        |

### **Chapitre III : Synthèses de complexes de Mo/W mimant le site actif des DMSOR ..... 93**

|   |     |
|---|-----|
| III.1 Introduction .....  | 97  |
| III.2 Variation du ligand axial .....                                       | 102 |
| III.2.1 Avec le ligand S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> .....  | 102 |
| III.2.2 Avec le ligand dmedt.....   | 104 |
| III.3 Homogénéisation d'une méthode de synthèse .....                       | 108 |
| III.4 Synthèses des complexes de Mo à partir des ligands bio-inspirés ..... | 111 |
| III.4.1 A partir de 2H-qpdt .....   | 111 |
| III.4.2 A partir de 4H-qpdt .....   | 116 |
| III.5 Conclusion et perspectives .....                                      | 119 |
| Références .....  | 121 |

### **Chapitre IV : Complexes de Ni et activités catalytiques pour la réduction du CO<sub>2</sub> .... 123**

|   |     |
|---|-----|
| IV.1 Le cas du [Ni(cyclam)] <sup>2+</sup> .....   | 128 |
| IV.2 Etude du complexe [Ni(qpdt) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .....  | 130 |
| IV.2.1 Remarques sur les spectres UV-Vis des complexes [Ni(dithiolène) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .....            | 130 |
| IV.2.2 Synthèse et caractérisations de [Ni(qpdt) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .....                                  | 131 |
| IV.2.3 Etude électrochimique de l'activité catalytique pour la réduction du CO <sub>2</sub> .....                   | 134 |
| IV.2.4 Etude par DFT du mécanisme de réduction du CO <sub>2</sub> .....   | 141 |
| IV.3 Etude des complexes [Ni(2H-qpdt) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> et [Ni(4H-qpdt) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ..... | 142 |
| IV.3.1 Synthèses et caractérisations des complexes .....  | 142 |
| IV.3.2 Activités catalytiques des complexes.....  | 145 |
| IV.3.2.1 Etude de l'activité catalytique de [Ni(2H-qpdt) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .....                          | 145 |
| IV.3.2.2 Etude de l'activité catalytique de [Ni(4H-qpdt) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .....                          | 153 |
| IV.2.3.3 Comparaison des activités des différents complexes.....  | 155 |
| IV.4 Conclusion .....   | 158 |

|   |            |
|---|------------|
| Références .....  | 160        |
| <b>Conclusion générale .....</b>  | <b>161</b> |
| <b>Partie expérimentale .....</b>   | <b>165</b> |
| 1. Electrochimie : .....  | 169        |
| 1.1 Voltammétrie cyclique .....   | 169        |
| 1.2 Electrolyse à potentiel contrôlé .....  | 170        |
| 2. Synthèses .....  | 171        |
| 2.1 Généralités .....   | 171        |
| 2.2 Synthèses de précurseurs .....  | 172        |
| 2.3 Ouverture du ligand qpdt(R <sub>2</sub> ) et molécules dérivées .....   | 174        |
| 2.4 Synthèses de 2H-qpdt(R <sub>2</sub> ) ( <b>74</b> ) et 4H-qpdt(R <sub>2</sub> ) ( <b>78</b> ) .....                 | 178        |
| 2.5 Essai de synthèse alternative pour l'obtention de <b>72</b> .....   | 182        |
| 2.6 Complexes Co <sup>III</sup> Cp(dithiolènes) et réactions à partir de ces complexes .....                            | 184        |
| 2.7 Variation du ligand axial sur les complexes Mo/W de type [ML(S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> )] ..... | 188        |
| 2.8 Synthèse du complexe [W <sup>VI</sup> (dcmedt) <sub>3</sub> ] <sup>0</sup> .....                                    | 192        |
| 2.9 Procédure générale pour la synthèse de complexe [MO(dithiolène)] <sup>2-</sup> (M = Mo, W)<br>.....                 | 194        |
| 2.10 Complexes [MoO(dithiolène) <sub>2</sub> ] <sup>n-</sup> à partir des ligands bioinspirés .....                     | 199        |
| 2.11 Complexes [Ni(dithiolène) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> à partir des ligands bioinspirés .....                       | 202        |
| 3. Données cristallographiques .....  | 205        |
| Références .....  | 215        |
| <b>Annexe : Liste des publications .....</b>  | <b>217</b> |
| Publications en lien avec la thèse .....  | 217        |
| Autres publications en lien avec le laboratoire .....   | 217        |

# Liste des abréviations

|            |   |
|------------|---|
| AcOH       | Acide Acétique  |
| BAG        | Boîte à gants   |
| bdt        | 1,2-benzène dithiolate  |
| bpy        | 2,2'-bipyridine   |
| Cat        | Catalyseur  |
| Cp         | Cyclopentadiényle   |
| CV         | Voltammétrie cyclique / cyclovoltammogramme                           |
| Cys        | Cystéine  |
| dba        | Dibenzylidèneacétone  |
| DFT        | Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité) |
| DIPEA      | N,N-Diisopropyléthylamine   |
| DMSO, dmsO | Diméthylsulfoxyde   |
| DMSOR      | Diméthylsulfoxyde réductase   |
| DMF, dmf   | N,N-diméthylformamide   |
| d.o        | degré d'oxydation   |
| DRX        | Diffraction des rayons X  |
| équiv.     | Équivalent  |
| ESI-MS     | Electro-Spray Ionization- Mass Spectroscopy                           |
| FAD        | Flavine adénine dinucléotide  |
| FdH        | Formiate déshydrogénase   |
| FT         | Transformée de Fourier  |
| GCE        | Electrode de carbone vitreux  |
| HMBC       | Heteronuclear Multiple Bond Connectivity                              |
| IR         | InfraRouge  |
| Me         | Méthyl  |
| mnt        | Maléonitrile dithiolate   |
| mpt        | Molybdoptérine  |
| NAD(P)H    | Hydrure de Nicotinamide Adénine Dinucléotide (Phosphate)              |
| NHE        | Electrode Normale à Hydrogène   |

|           |   |
|-----------|---|
| PS        | Photosensibilisateur  |
| qpdt      | Quinoxaline pyrane dithiolate                               |
| qedt      | 1-(quinoxalin-2-yl)-ethene-1, 2-dithiolate                  |
| qdt       | Quinoxaline dithiolate                                      |
| RMN       | Résonance Magnétique Nucléaire                              |
| RPE       | Résonance Paramagnétique Electronique                       |
| SCE       | Electrode au calomel saturé                                 |
| t.a       | Température Ambiante  |
| t-Bu      | Tert-Butyl  |
| TBAP      | Terbutylammonium perchlorate                                |
| TFA       | Acide trifluoroacétique                                     |
| TFEH      | Trifluoroéthanol  |
| THF, thf  | Tétrahydrofurane  |
| Tp*       | tris(3,5-dimethylpyrazolyl)hydroborate                      |
| TOF       | Turnover frequency (fréquence de cycles catalytiques)       |
| TON       | Turnover number (nombre de cycles catalytiques)             |
| UV        | Ultra-Violet  |
| Vis       | Visible   |
| $\delta$  | Déplacement chimique (en ppm)                               |
| $\lambda$ | Longueur d'onde du maximum de la bande d'absorption (en nm) |

# **Introduction générale**



# Sommaire

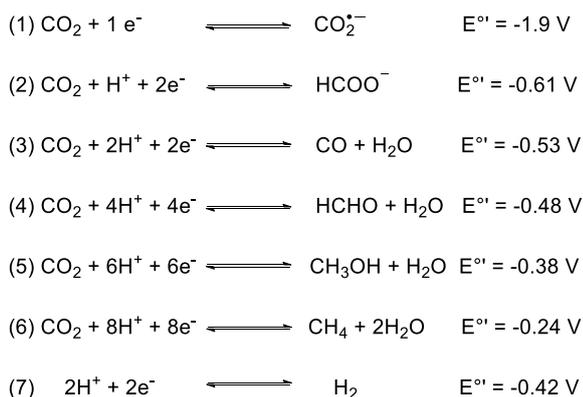
|  |    |
|--|----|
| 1. Contexte général.....   | 19 |
| 2. Catalyseurs homogènes pour la réduction du CO <sub>2</sub> .....                                      | 20 |
| 2.1 Complexes de nickel .....  | 21 |
| 2.2 Complexes de cobalt .....  | 22 |
| 2.3 Porphyrines de fer .....   | 22 |
| 2.4 Autres complexes de fer .....  | 24 |
| 2.5 Complexes de cuivre .....  | 25 |
| 2.6 Complexes de manganèse .....   | 26 |
| 2.7 Complexes du groupe 6 (Cr, Mo, W).....   | 27 |
| 2.8 Observations finales .....   | 27 |
| 3. Développer de nouveaux catalyseurs en s'inspirant de la nature : les formiate<br>déshydrogénases..... | 28 |
| 4. Objectifs de la thèse .....   | 31 |
| Références .....   | 33 |



## 1. Contexte général

Face à la demande mondiale croissante en énergie et la limitation des énergies fossiles il apparaît de plus en plus clairement que nous sommes à un moment charnière de la transition énergétique<sup>[1]</sup>. Le développement des énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydrolienne, géothermique, ...) semble être la solution universelle présentant le moins de risque. La limitation essentielle de ce type d'énergie est leur intermittence, conduisant au besoin de les stocker entre leurs productions et leurs utilisations. Cela peut être réalisé grâce à l'utilisation de batteries ou par le stockage au sein de liaisons chimiques. Le stockage au sein de molécules est le choix réalisé par la Nature. En effet, la transformation de l'énergie solaire par les plantes, algues ou bactéries photosynthétiques est, par exemple, réalisée par la transformation du CO<sub>2</sub> et de l'eau en sucres. L'utilisation du CO<sub>2</sub> comme molécule de base pour stocker de l'énergie est particulièrement attrayante. De fait, l'impact climatique et environnemental de l'augmentation en concentration de ce gaz à effet de serre dans l'atmosphère ne peut plus être ignoré<sup>[2]</sup>. Dans une société où les intérêts économiques et à court terme priment avant tout, il apparaît indispensable de valoriser cette molécule afin de favoriser son stockage et limiter son émission dans l'atmosphère. La réduction du CO<sub>2</sub> en hydrocarbures gazeux ou liquides présente également un avantage technologique. En effet, la plus grande majorité des technologies actuelles utilisent les hydrocarbures comme source première d'énergie. Il ne se serait donc pas nécessaire de réaliser une révolution technologique globale pour s'adapter à un nouveau type d'énergie.

La réduction du CO<sub>2</sub> reste un défi fondamental important. Il s'agit d'une molécule particulièrement stable. Les produits de réduction les plus thermodynamiquement abordables demandent l'apport de plusieurs électrons et protons (figure 1), ce qui produit des barrières cinétiques importantes. Il s'agit donc de développer des catalyseurs permettant l'activation et la transformation du CO<sub>2</sub>. Un autre problème avec la réduction du CO<sub>2</sub> est le nombre de produits différents pouvant être formés (la figure 1 montre ainsi l'ensemble des produits de réduction à un carbone possible). De plus, ces réactions nécessitent l'apport de protons mais se situent dans la même gamme de potentiels que la réduction des protons en hydrogène (équation (7), Figure 1). La sélectivité constitue donc un défi évident à relever.



**Figure 1 :** Equations et potentiels (vs. NHE, dans l'eau à pH = 7) des réactions de réduction du CO<sub>2</sub> en produits monocarbonés et des protons en hydrogène.

Au laboratoire de nombreux efforts ont été dédiés au développement de nouveaux catalyseurs pour la réduction du CO<sub>2</sub>.<sup>[3-14]</sup> Afin d'apporter une réponse durable nous nous concentrons particulièrement sur les métaux non nobles. Ils présentent également l'avantage d'être plus universellement répartis, évitant ainsi des possibles problèmes géopolitiques. Bien que le développement de catalyseurs hétérogènes soit un domaine en pleine expansion, permettant entre autres le développement de systèmes stables et efficaces<sup>[15,16]</sup>, nous nous intéresserons dans cette thèse uniquement aux catalyseurs homogènes. Ils présentent l'avantage d'être plus facile à étudier et les nombreuses techniques de synthèse moléculaires offrent la possibilité de réaliser des variations précises et contrôlées des structures afin d'ajuster les propriétés catalytiques. Dans le paragraphe suivant, nous allons donc présenter les différentes familles de catalyseurs moléculaires développées jusqu'à maintenant.

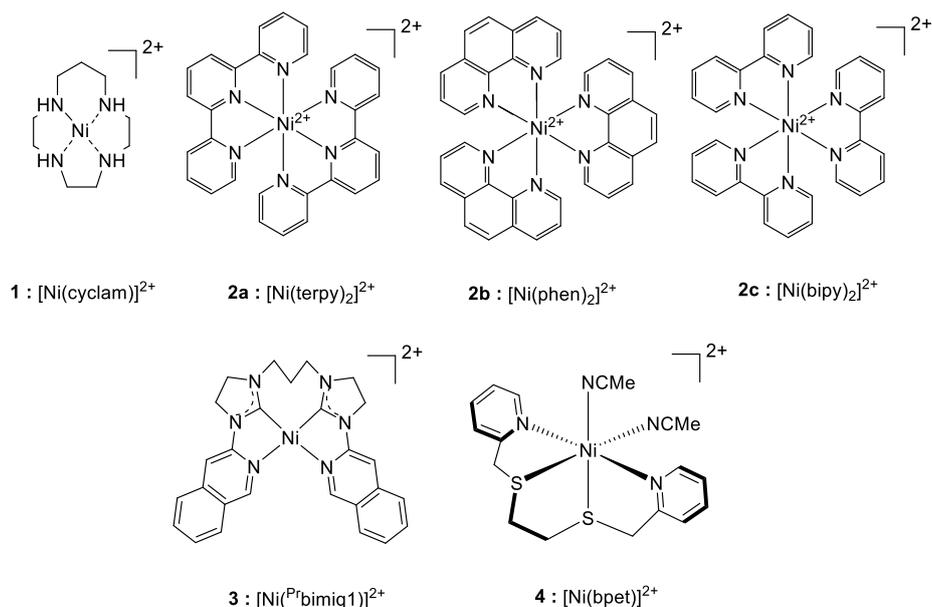
## 2. Catalyseurs homogènes pour la réduction du CO<sub>2</sub>

Dans cette section il s'agit de faire un point non-exhaustif sur les catalyseurs homogènes à partir de métaux non-nobles. Les performances catalytiques ne seront pas détaillées mais les grandes classes de catalyseurs sont regroupées par métal. Pour une étude plus précise on peut consulter la récente revue publiée par Osamu Ishitani, Marc Robert *et al.*<sup>[17]</sup>, présentant en détail les différents catalyseurs existant pour la photo- et l'électro-réduction du CO<sub>2</sub> ainsi que leurs conditions expérimentales d'utilisation.

## 2.1 Complexes de nickel

L'utilisation de complexes macrocycliques de Ni pour la réduction du CO<sub>2</sub> est reportée dès le début des années 1980 par Fisher et Eisenberg<sup>[18]</sup>. Le complexe de [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> (**1**), développé dans les années 80 par le groupe de Jean-Pierre Sauvage, constitue l'exemple le plus marquant de cette famille de complexes<sup>[19–21]</sup>. Une étude plus détaillée sera présentée dans l'introduction du chapitre IV. Ils constituent d'excellents catalyseurs pour la conversion du CO<sub>2</sub> en CO dans l'eau (pH compris entre 4 et 5). Les dérivés de types [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> se montrent également actifs en conditions photochimiques mais sont bien moins efficaces et sélectifs pour la production de CO<sup>[22–24]</sup>.

Malgré ces travaux pionniers, très peu de complexes de Ni ont démontré une activité catalytique notable pour la réduction du CO<sub>2</sub>. Les systèmes de types Ni-polypyridine tels que [Ni(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Ni(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, et [Ni(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (Figure 2) catalysent la réduction du CO<sub>2</sub> en CO mais avec de grandes surtensions et de faibles rendements faradiques<sup>[25,26]</sup>. Le complexe [Ni(<sup>P</sup>r**bimiq1**)]<sup>2+</sup>, coordonné par des fonctions carbènes-amines (**3**, Figure 2), présente une grande sélectivité et une grande activité pour la formation de CO en photochimie<sup>[27]</sup>. Dans des conditions électrochimiques le complexe est également actif mais il fait preuve d'une grande instabilité. Enfin, l'exemple le plus récent concerne un complexe de Ni dans un environnement tétradendate S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (**4**, Figure 2) catalysant la conversion de CO<sub>2</sub> en CO avec une grande sélectivité (>99%) dans des conditions photochimiques<sup>[28]</sup>.



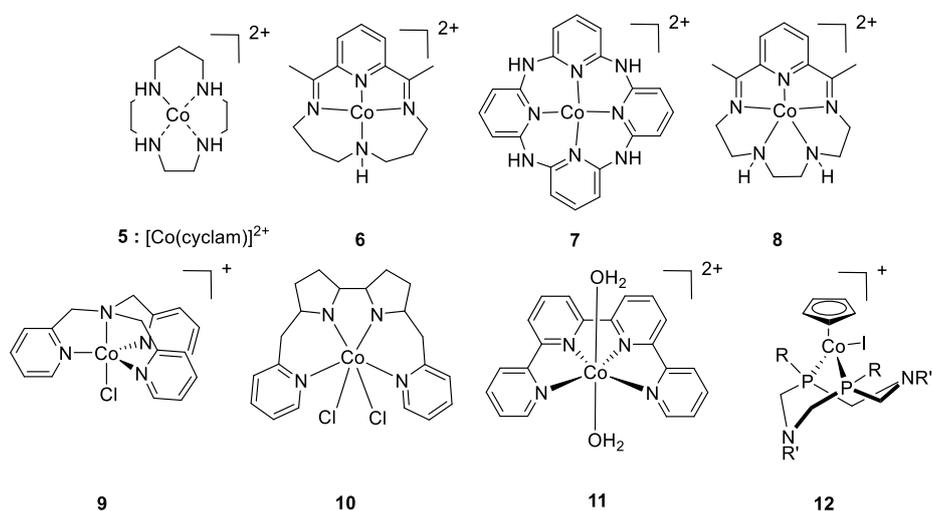
**Figure 2** : Exemples de complexes de Ni catalysant la réduction du CO<sub>2</sub>.

## 2.2 Complexes de cobalt

Pour le cobalt également, les travaux pionniers d'Eisenberg<sup>[18]</sup> ont conduit au développement d'autres molécules macrocycliques. Ainsi les dérivés de  $[\text{Co}(\text{cyclam})]^{2+}$  ont montré une grande sélectivité pour la réduction du  $\text{CO}_2$  en présence d'un photosensibilisateur (PS) organique. En fonction du PS utilisé, un mélange  $\text{CO-HCOOH}$ <sup>[29]</sup> ou  $\text{HCOOH}$  seul<sup>[30]</sup> est obtenu. De même les catalyseurs **6**<sup>[31,32]</sup>, **7**<sup>[33]</sup> et **8**<sup>[34]</sup> (Figure 3) utilisant des macrocycles azotés se montrent très sélectifs pour la formation de  $\text{CO}$ . Dans tous ces exemples les amines jouent un rôle crucial en stabilisant les intermédiaires de réduction du  $\text{CO}_2$  par liaisons hydrogènes.

Les dérivés bipyridines (bpy), 1,10-phénantroline (phen) ou terpyridine (terpy) de cobalt sont aussi actifs, mais en général la production de  $\text{CO}$  est faible avec ces systèmes<sup>[3,5,35]</sup>. D'autres dérivés polypyridines (**9**<sup>[36]</sup>, **10**<sup>[37]</sup> et **11**<sup>[38]</sup>) (Figure 3) se sont montrés bien plus actifs (TONs de 2400, 370 et 2660 respectivement) pour la formation de  $\text{CO}$  dans les conditions photochimiques. Dans ces trois derniers cas la sélectivité pour la formation de  $\text{CO}$  est supérieure à 95 %.

Récemment, une série de complexes CoCp-diphosphine (**12**, Figure 3) a permis la formation de formiate avec d'excellents rendements faradiques ( $\sim 90\%$ )<sup>[12]</sup>.



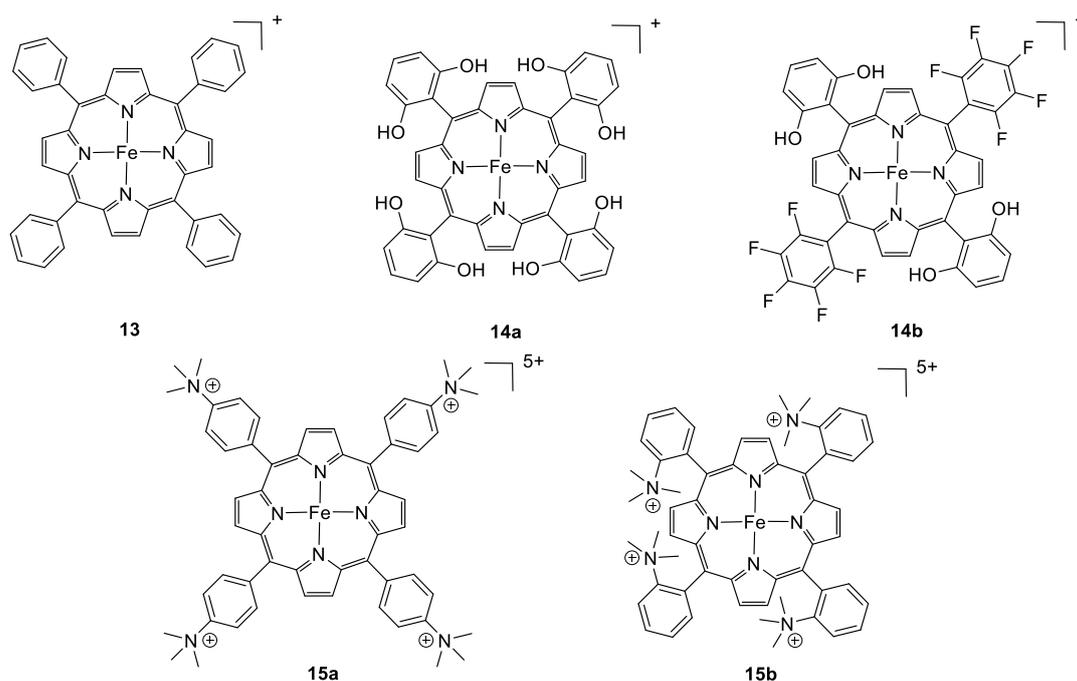
**Figure 3** : Exemples de complexes de Co catalysant la réduction du  $\text{CO}_2$ .

## 2.3 Porphyrines de fer

Les porphyrines de fer, développées par le groupe de Savéant dans les années 1990 constituent probablement une des classes de catalyseurs les plus actifs et robustes développés

jusqu'à maintenant<sup>[39–41]</sup>. Ces molécules se montrent très sélectives pour l'électro-réduction du CO<sub>2</sub> en CO en solvants aprotiques (CH<sub>3</sub>CN, DMF), en présence d'acide de Brønsted faible (phénol ou trifluoroéthanol) ou d'acide de Lewis. Le comportement en électrochimie de ces complexes a fait l'objet de nombreuses études poussées permettant de déterminer les mécanismes de réduction du CO<sub>2</sub> et de déterminer les constantes cinétiques de catalyse. Ce sont ces complexes qui sont à la base de la technique « foot-of-the-wave » permettant la comparaison des différents catalyseurs de la littérature à partir des données extraites des cyclovoltammogrammes<sup>[42–45]</sup>. Nous nous concentrons ici sur les porphyrines **13** à **15** (Figure 4) qui sont les plus actives actuellement.

La présence d'une source externe d'acide est primordiale pour l'activité de ces complexes. Ainsi, la fonctionnalisation par des groupements phénols des molécules **14a** et **14b** permet d'apporter au plus près du site actif des atomes servant de relais de protons, ce qui a pour effet d'accroître grandement l'activité catalytique<sup>[42,46]</sup>.



**Figure 4 :** Exemples de porphyrines de Fe catalysant la réduction du CO<sub>2</sub>.

Une autre fonctionnalisation de ces porphyrines est particulièrement intéressante. L'apport de charges positives par la présence de triméthylanilinium en position ortho ou para (**15a** et **15b**) permet la stabilisation de l'adduit Fe<sup>0</sup>-CO<sub>2</sub> entraînant ainsi une diminution de la surtension et une augmentation de l'activité (TOF de 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup> à 220 mV de surtension pour **15b**)<sup>[47]</sup>. De plus, la présence de charges positives permet d'avoir une molécule soluble dans l'eau. Ainsi, **15a** à pH neutre produit toujours sélectivement du CO (90%) avec une grande

stabilité<sup>[48]</sup>. Le résultat le plus marquant avec cette molécule est la possibilité de réduire le CO<sub>2</sub> à 8 électrons en CH<sub>4</sub> en photo-chimie en présence du photosensibilisateur [Ir(ppy)<sub>3</sub>]<sup>[49]</sup>. Le CO<sub>2</sub> est dans un premier temps réduit en CO qui est lui-même réduit en méthane. Aucun mécanisme n'expliquant la conversion directe à 6 électrons du CO en CH<sub>4</sub> n'a été apporté à ce jour.

## 2.4 Autres complexes de fer

Comme nous pouvons le voir la réduction du CO<sub>2</sub> en HCOOH est relativement rare. Le fer reste le métal non noble le plus utilisé pour catalyser cette réaction. Ainsi le complexe **16** (Figure 5) permet la production de formiate comme produit majoritaire (74%) dans le DMSO sans source de protons extérieure ajoutée<sup>[50]</sup>. On retrouve d'autres produits de réduction du CO<sub>2</sub> comme produits minoritaires (13% de CO et 7% d'oxalate). Le complexe **17** (Figure 5) permet lui aussi la conversion du CO<sub>2</sub> en formiate<sup>[34]</sup>. Cet exemple est particulièrement intéressant puisque ce complexe de fer utilise le même ligand que le complexe de cobalt **8** qui produisait exclusivement du CO. Cette différence de sélectivité peut s'expliquer par un changement de coordination du CO<sub>2</sub> lors de la catalyse. L'adduit Fe<sup>II</sup>-COOH s'isomérisé en Fe<sup>II</sup>-OCHO permettant ainsi la formation de formiate.

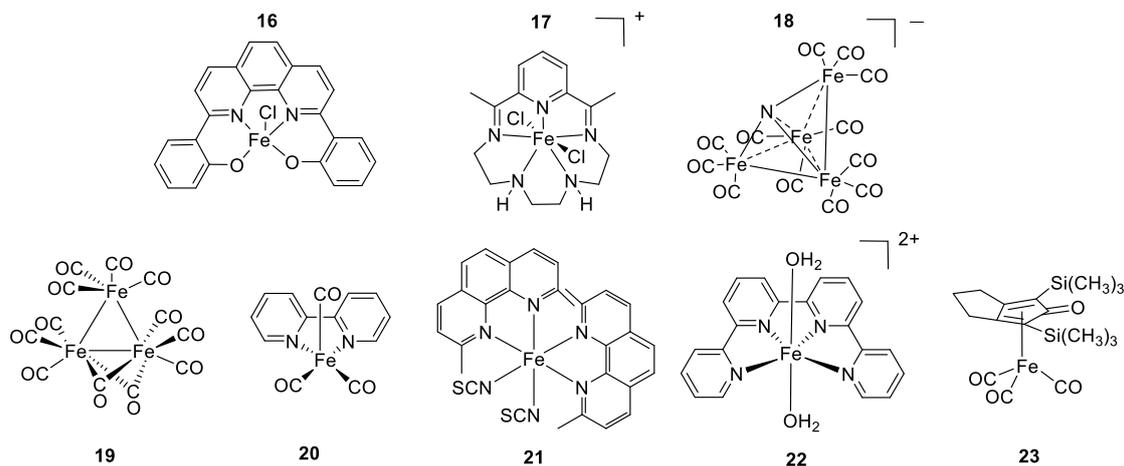
L'exemple le plus marquant pour la production de formiate à partir de complexes de fer est l'utilisation du cluster [Fe<sub>4</sub>N(CO)<sub>12</sub>]<sup>-</sup> (**18**, Figure 5) par le groupe de Berben<sup>[51,52]</sup>. Celui-ci se montre actif aussi bien dans l'acétonitrile que dans l'eau sur une grande gamme de pH (de 5 à 13). A pH = 7 par exemple, le catalyseur fonctionne avec un faible surpotentiel (350 mV), d'importants courants surfaciques (4 mA.cm<sup>-2</sup>) et produit du formiate avec 96 % de rendement faradique. De plus dans ces conditions, le complexe est stable sur une durée de 24 h sans perte de courant ni de sélectivité.

Un autre cluster de fer carbonyle, [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (**19**) a été utilisé en photochimie par le groupe de Beller pour la production de CO<sup>[53]</sup>. L'activité de celui-ci est augmentée en présence de ligands bidentates tels que la bipyridine (bpy) et il est montré que dans ce cas l'espèce active formée en solution est le complexe [Fe<sup>0</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>] (**20**, Figure 5). Dans des conditions optimisées, **20** produit 300 TONs d'un mélange de syngas (CO/H<sub>2</sub>) avec un rendement quantique important (15,1 %).

D'autres complexes polypyridines de fer ont également démontré la capacité à réduire le CO<sub>2</sub>. Ainsi **21** (Figure 5) en présence d'un photosensibilisateur au Cu permet la production majoritaire de CO (78 %) avec une formation minoritaire de H<sub>2</sub><sup>[54]</sup>. Le complexe **22** (Figure

5), similaire au complexe de Co **11** (Figure 3), présente, lui, une très grande sélectivité (97 %) et une grande activité (1900 TONs)<sup>[38]</sup>.

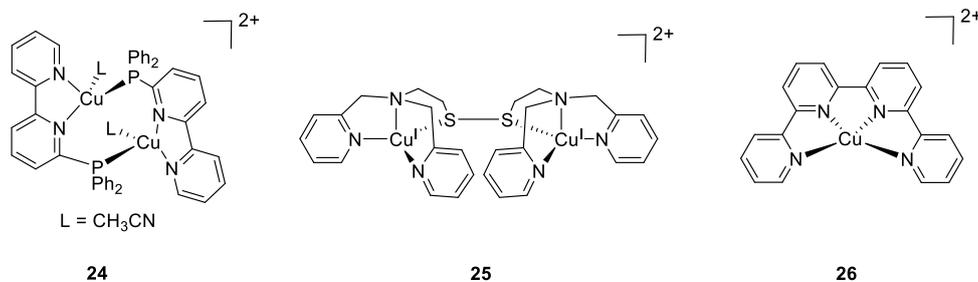
Enfin, des complexes de Fe cyclopentadienone, tels que **23** (Figure 5), habituellement utilisés pour la réduction de cétones, permettent la photo-réduction de CO<sub>2</sub> en CO avec d'excellents rendements quantiques allant jusqu'à 68 %<sup>[55]</sup>.



**Figure 5** : Exemples de complexes de Fe catalysant la réduction du CO<sub>2</sub>.

## 2.5 Complexes de cuivre

Alors que l'utilisation du Cu pour la catalyse hétérogène de la réduction du CO<sub>2</sub> est largement répandue très peu de catalyseurs homogènes sont reportés. Ainsi deux complexes binucléaires de Cu (**24** et **25**, Figure 6) ont été utilisés. **24** permet la production de CO avec une production relativement faible (TOF ~ 2 h<sup>-1</sup>)<sup>[56]</sup>. **25** est particulièrement intéressant puisqu'il permet la formation d'un produit C<sub>2</sub>, l'oxalate, obtenu donc après la réduction à 1 e<sup>-</sup> de deux molécules de CO<sub>2</sub><sup>[57]</sup>. Cette catalyse est obtenue à un très faible surpotentiel et permet la réduction du CO<sub>2</sub> directement contenu dans l'air.

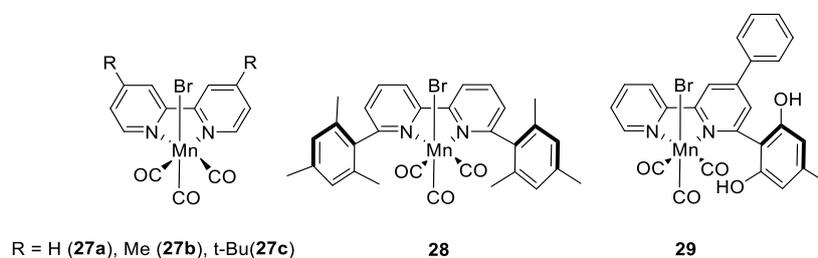


**Figure 6** : Complexes de Cu catalysant la réduction du CO<sub>2</sub>.

Plus récemment, M. Robert *et al.* ont démontré qu'un complexe quaterpyridine de Cu (**26**) permettait la réduction du CO<sub>2</sub> en CO en photochimie<sup>[58]</sup>.

## 2.6 Complexes de manganèse

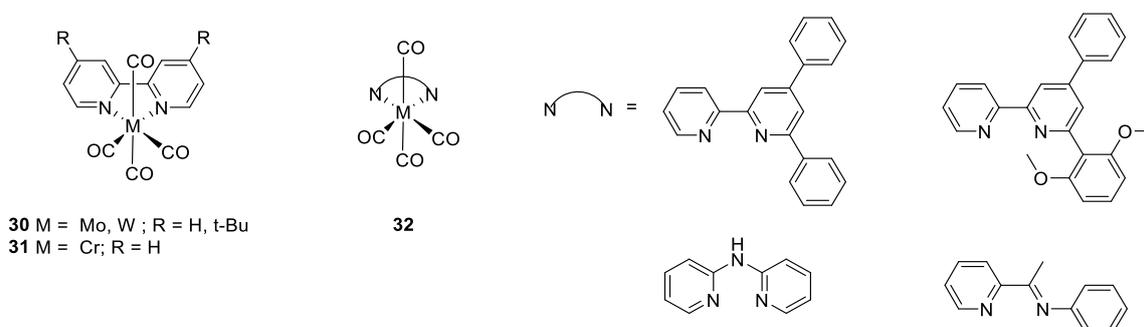
Cette nouvelle classe de catalyseurs a été introduite en 2011 par Chardon-Noblat, Deronzier *et al.*. Elle s'inspire des travaux sur le complexe [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> initiés par Jean-Marie Lehn dans les années 1980. Deux complexes [Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br] (**27a**) et [Mn(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>Br] (**27b**) (Figure 7) ont initialement démontré une bonne sélectivité pour la réduction du CO (85%) ainsi qu'une bonne stabilité lors d'électrolyses dans l'acétonitrile en présence d'eau comme source de protons<sup>[59,60]</sup>. Le groupe de Kubiak a repris l'étude de ce système en variant les substituants sur la bipyridine et en étudiant l'influence de la source de protons<sup>[61-63]</sup>. Par exemple, le catalyseur portant des substituants *ter*-butyle [Mn(*t*-Bubpy)(CO)<sub>3</sub>Br] (**27c**) a démontré une plus grande activité. Dans ces systèmes, la catalyse est limitée par la formation d'un dimère [Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. L'utilisation d'un ligand cyano<sup>[64]</sup> à la place du bromure ou de groupement encombrant en position ortho<sup>[63]</sup> (**28**, Figure 7) a permis d'empêcher la formation de ce dimère et d'ainsi augmenter l'activité catalytique. Comme dans le cas des porphyrines de fer la présence d'une source locale de protons a été étudiée avec des complexes portant des groupements alcools benzyliques (**29**, Figure 7). Cet apport permet non seulement d'augmenter l'activité du complexe mais également promeut la formation de formiate comme produit secondaire de réduction<sup>[65]</sup>. La capacité pour ces complexes de produire du formiate a été confirmée par des expériences de photochimie. Les complexes [Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br] et [Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>CN] donnent dans ces conditions du formiate comme produit majoritaire<sup>[66,67]</sup>.



**Figure 7** : Exemples de complexes de Mn catalysant la réduction du CO<sub>2</sub>.

## 2.7 Complexes du groupe 6 (Cr, Mo, W)

L'utilisation des métaux du groupe 6 pour la catalyse de la réduction du CO<sub>2</sub> est très limitée. De manière similaire aux complexes de Mn-bipyridine, le groupe de Kubiak a développé des catalyseurs de types [M(Rbpy)(CO)<sub>4</sub>] (M = Mo, W, R = H, t-Bu) (**30**, Figure 8), permettant la formation de CO<sup>[68]</sup>. Dans le même temps, Hartl *et al.* ont confirmé l'activité de ces complexes par cyclovoltammétrie et ont rajouté l'équivalent de Cr (**31**) à cette famille de complexes<sup>[69]</sup>. Suite à ces travaux, des complexes de Mo, et W portant différents ligands diimines ont été utilisés pour la catalyse de la réduction du CO<sub>2</sub> en CO<sup>[70,71]</sup>. D'une manière générale, ces complexes sont beaucoup moins actifs que leurs équivalents au Mn et fonctionnent avec des surtensions importantes.



**Figure 8** : Complexes de métaux du groupe 6 (Cr, Mo, W) catalysant la réduction du CO<sub>2</sub>.

## 2.8 Observations finales

Comme nous pouvons le voir à travers cette étude, la plupart des catalyseurs utilisés reposent sur le même type de structures, avec une grande prédominance des complexes polypyridines. De plus, depuis la première vague de développement dans les années 1980-90 très peu de nouvelles structures ont été découvertes. Ainsi, au laboratoire nous cherchons à développer de nouveaux types de catalyseurs originaux permettant la réduction du CO<sub>2</sub>. Pour cela, la Nature est une formidable source d'inspiration. En effet, les systèmes existant de nos jours ont été sélectionnés et optimisés au fil de millions d'années et font preuve d'une activité et d'une sélectivité remarquables.

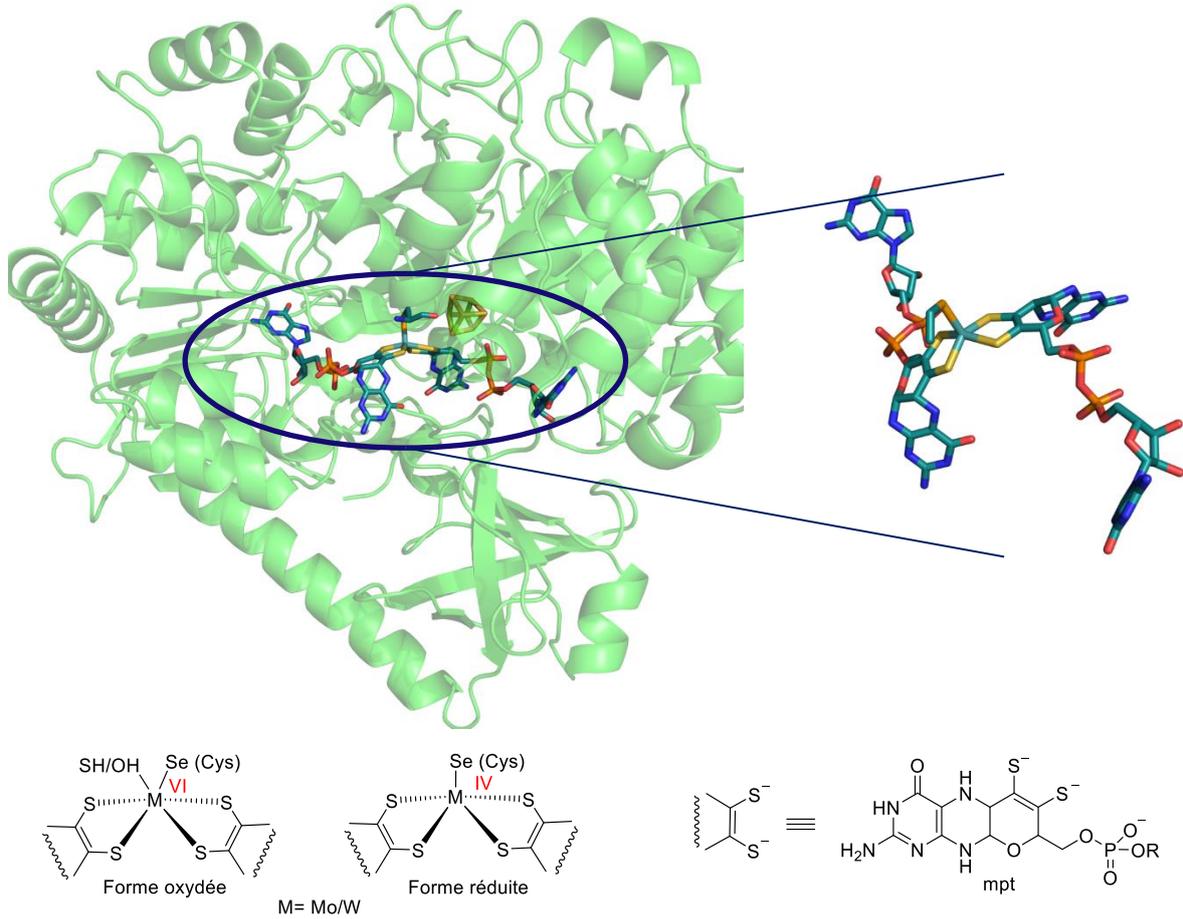
### 3. Développer de nouveaux catalyseurs en s'inspirant de la nature : les formiate déshydrogénases

Concernant la biochimie du  $\text{CO}_2$ , une classe d'enzymes est particulièrement intéressante : les formiates déshydrogénases (FDH). Ces enzymes catalysent la réaction d'oxydation du formiate en  $\text{CO}_2$  ( $\text{HCOO}^- \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{e}^- + \text{H}^+$ ) et permettent principalement la respiration anaérobie. Il existe deux classes de FDH : les FDHs  $\text{NAD}^+$ -dépendantes sont les plus représentées dans le vivant, elles fonctionnent sans centre métallique et procèdent par un transfert d'hydrure entre le formiate et le cofacteur  $\text{NAD}^+$ . Dans cette réaction le  $\text{NAD}^+$  est consommé irréversiblement, elle ne constitue donc pas une source d'inspiration intéressante pour le développement de catalyseurs. La seconde classe de FDH est trouvée uniquement chez les organismes procaryotes. Elles se composent d'un centre catalytique mononucléaire à molybdène ou à tungstène<sup>[72,73]</sup>. On peut d'ores et déjà noter que la présence de tungstène dans les sites actifs est bien plus rare, probablement en raison de la faible disponibilité du W dans les milieux biologiques. Nous nous concentrerons dans la suite sur la description des enzymes à molybdène, bien que la structure de leur centre catalytique soit la même. Nous sommes bien sûr intéressés par la réaction de réduction du  $\text{CO}_2$  en formiate, réaction inverse de celle naturellement catalysée. Cependant, il a été montré *in vitro* par J. Hirst que les formiate déshydrogénases à Mo ou W pouvaient catalyser l'interconversion du  $\text{CO}_2$  en  $\text{HCOO}^-$ <sup>[74,75]</sup>.

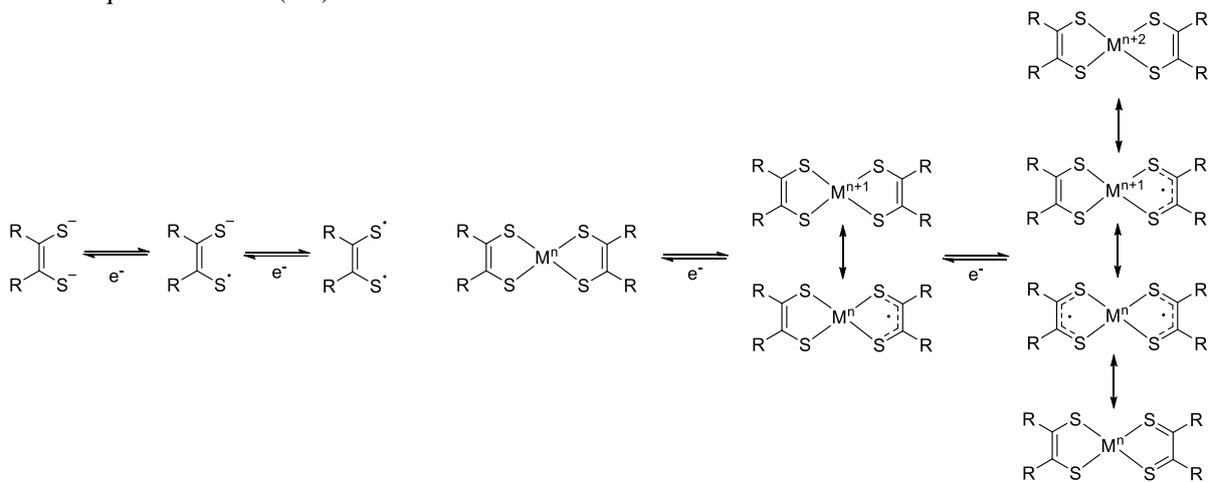
Un fragment de la structure d'une FDH à Mo<sup>[76]</sup> est représenté en figure 9 afin de visualiser plus en détail le site actif. L'atome central de Mo est coordiné par un ou deux ligands axiaux, une sélénocystéine (ou une cystéine) et un atome de soufre, ainsi que par deux ligands bidentés, appelés molybdoptérine (mpt, Figure 9). Le mpt est une molécule tricyclique composée d'une sous-unité ptérine, commune à de nombreux cofacteurs biologiques tels que le FAD (Flavine adénine dinucléotide), fusionné à un cycle pyrane. Ce dernier possède une fonction phosphate, permettant de fixer le cofacteur au sein de la poche catalytique de l'enzyme, et une fonction dithiolène lui permettant de jouer le rôle de ligand chélate.

La fonctionnalité dithiolène est particulièrement intéressante puisqu'elle possède un caractère rédox non-innocent. Cela signifie que le ligand peut accéder à différents états d'oxydation. Ainsi les ligands peuvent exister sous trois états d'oxydation  $\text{C}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{S}_2^{\cdot-}$  ou  $\text{C}_2\text{S}_2^{2+}$  et stocker jusqu'à 2 trous (Schéma 1)<sup>[77]</sup>. Il est donc très difficile de déterminer le degré d'oxydation d'un métal coordiné par ces ligands. Le schéma 1 illustre cette difficulté pour un

complexe  $[M(\text{dithiolène})_2]^n$ , à chaque étape de réduction le trou peut être stocké soit par le métal, soit par l'un des ligands ou par les deux ligands. Dans la suite, sauf précision contraire, nous donnerons donc les degrés d'oxydation formels des complexes.

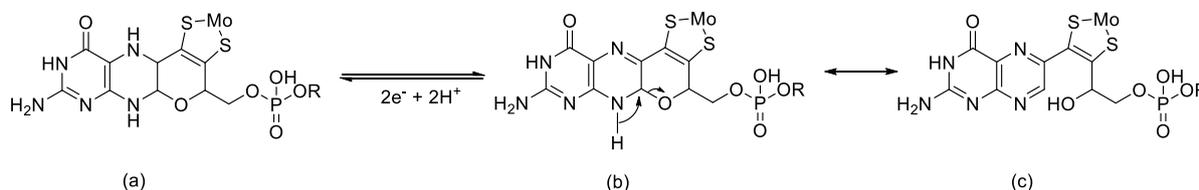


**Figure 9 :** Structure partielle d'une formiate déshydrogénase N de *E. Coli* (PDB : 1KQF) (haut) et représentation schématique du site actif (bas).



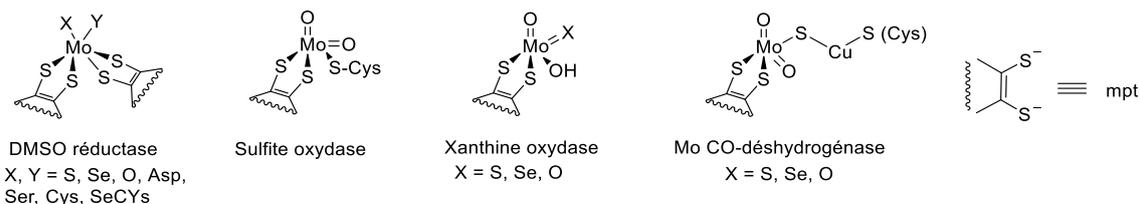
**Schéma 1 :** Illustration de la non-innocence des ligands dithiolènes pour le ligand seul (gauche) ou au sein d'un complexe  $[M(\text{dithiolène})_2]^n$ .

La structure de la mpt est rédox non-innocente à plusieurs titres. En effet, du fait de son cycle pyrazine, elle peut exister sous différents états red-ox. On retrouve la mpt principalement sous deux formes : une forme tétrahydro totalement réduite (a), et une forme dihydro réduite à deux électrons (b) (Schéma 2). Il a récemment été suggéré que la coexistence de ces deux formes permet aux enzymes d'ajuster finement le potentiel red-ox du centre métallique<sup>[78]</sup>. Dans le cas d'une enzyme à la fonction encore inconnue, YedY le passage de la forme dihydro à la forme tétrahydro permettrait de stocker deux électrons et deux protons et pourrait jouer un rôle dans l'activité catalytique<sup>[79,80]</sup>. On peut aussi noter qu'une forme ouverte ((c), Schéma 2) a été retrouvée dans la structure de deux enzymes<sup>[81-83]</sup>. Bien que cette forme permettrait aussi de stocker deux électrons et protons la pertinence biologique de celle-ci n'a pas encore été établie<sup>[84-86]</sup>.



**Schéma 2 :** Différentes formes de la mpt retrouvées dans les structures des enzymes à Mo.

D'une manière plus générale, les FDH à Mo appartiennent à la famille d'enzymes des DMSO réductases (DMSOR) qui possèdent un site actif similaire, composé d'un atome de Mo coordonné par deux mpts. On peut tout de même noter des variations au niveau des ligands axiaux avec la présence possible d'oxygène et/ou d'autres acides aminés (Figure 10). Ces enzymes catalysent une grande variété de réactions red-ox comme la réduction du DMSO, la réduction de polysulfure ou encore la réduction du nitrate<sup>[73]</sup>. Encore plus généralement, à l'exception des Nitrogénases et de quelques enzymes à la fonction inconnue la quasi-totalité des molybdo-enzymes découvertes possèdent au moins un ligand mpt relié au Mo. Ainsi, on trouve aussi des sites actifs similaires dans deux autres grandes familles d'enzymes : les sulfite oxydases et les xanthine oxydases (Figure 10) impliquées également dans de nombreuses réactions red-ox<sup>[73]</sup>. En relation avec la réduction du  $CO_2$  on peut noter la présence d'une classe de CO-déshydrogénase (catalysant donc la réduction du  $CO_2$  en CO) dans la famille des xanthines oxydases. Dans ce cas le site actif est binucléaire, l'atome de Mo étant relié à un atome de Cu par l'intermédiaire d'un atome de soufre (Figure 10).



**Figure 10 :** Structure du site actif des différentes enzymes à Mo contenant le ligand mpt.

Ainsi, le site actif des FDH constitue non seulement une source d'inspiration pour la réduction du CO<sub>2</sub> mais également pour un grand nombre de réactions d'oxydation-réduction. On peut penser en particulier à la réduction des protons en hydrogène. Ainsi, des complexes dithiolènes de Co<sup>[87-90]</sup>, de Mo (*cf.* chapitre III) ou de Ni<sup>[90-94]</sup> ont été utilisés pour catalyser la formation de H<sub>2</sub>. En revanche, avant le début de cette thèse, aucune activité pour la réduction du CO<sub>2</sub> avec des complexes dithiolènes n'avait été reportée.

#### 4. Objectifs de la thèse

Si le site actif des DMSOR constitue une source d'inspiration fascinante, la synthèse de molécules mimes constitue un challenge tant sur le plan de la synthèse organique que sur le plan de la synthèse inorganique. Jusqu'à récemment, ces deux aspects ont été traités séparément. Ainsi, nous verrons dans l'introduction du chapitre I les synthèses organiques de mimes de la mpt les plus abouties et dans l'introduction du chapitre III les différentes synthèses de complexes mimes avec des ligands dithiolènes simples. La synthèse de complexes de Mo mimant au plus près ce site actif a été entreprise avec succès au laboratoire lors d'une thèse précédente défendue en Octobre 2015 par Jean-Philippe Porcher<sup>[95]</sup>. Cette thèse se situe dans la continuité de ces travaux. Ainsi dans le chapitre I, nous nous intéresserons à la synthèse de ligands mimant au plus près la mpt. Comme nous le détaillerons dans le chapitre II, ces ligands ont été utilisés pour l'obtention de complexes de types [Co<sup>III</sup>Cp(dithiolène)] afin de caractériser leurs propriétés structurales et électroniques. Dans l'idée de reproduire le site actif des DMSOR, des complexes de Mo ont été obtenus à partir de ces mêmes ligands. Cette étude fera l'objet du chapitre III. Dans celui-ci nous nous intéresserons également à quelques méthodologies de synthèses pour l'obtention de complexe de Mo ou de W à partir de ligands dithiolènes simples. Enfin, le but initial était de trouver de nouveaux catalyseurs moléculaires pour la réduction du CO<sub>2</sub>. Ainsi, nous détaillerons

l'activité catalytique pour cette réaction de complexes de Ni portant les ligands bio-inspirés développés au laboratoire (chapitre IV).

---

## Références

- [1] B. Obama, *Science* **2017**, *355*, 126–129.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [3] N. Elgrishi, M. B. Chambers, V. Artero, M. Fontecave, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13635–13644.
- [4] M. B. Chambers, X. Wang, N. Elgrishi, C. H. Hendon, A. Walsh, J. Bonnefoy, J. Canivet, E. A. Quadrelli, D. Farrusseng, C. Mellot-Draznieks, et al., *ChemSusChem* **2015**, *8*, 603–608.
- [5] N. Elgrishi, M. B. Chambers, M. Fontecave, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2522–2531.
- [6] T. N. Huan, E. S. Andreiadis, J. Heidkamp, P. Simon, E. Derat, S. Cobo, G. Royal, A. Bergmann, P. Strasser, H. Dau, et al., *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3901–3907.
- [7] N. Elgrishi, S. Griveau, M. B. Chambers, F. Bedioui, M. Fontecave, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2995–2998.
- [8] T. N. Huan, P. Prakash, P. Simon, G. Rousse, X. Xu, V. Artero, E. Gravel, E. Doris, M. Fontecave, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2317–2320.
- [9] T. N. Huan, P. Simon, A. Benayad, L. Guetaz, V. Artero, M. Fontecave, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 14029–14035.
- [10] H. Y. V. Ching, X. Wang, M. He, N. Perujo Holland, R. Guillot, C. Slim, S. Griveau, H. C. Bertrand, C. Policar, F. Bedioui, et al., *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2966–2976.
- [11] T. N. Huan, N. Ranjbar, G. Rousse, M. Sougrati, A. Zitolo, V. Mougel, F. Jaouen, M. Fontecave, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1520–1525.
- [12] S. Roy, B. Sharma, J. Pécaut, P. Simon, M. Fontecave, P. D. Tran, E. Derat, V. Artero, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3685–3696.
- [13] T. N. Huan, P. Simon, G. Rousse, I. Génois, V. Artero, M. Fontecave, *Chem Sci* **2017**, *8*, 742–747.
- [14] T. Fogeron, T. K. Todorova, J.-P. Porcher, M. Gomez-Mingot, L.-M. Chamoreau, C. Mellot-Draznieks, Y. Li, M. Fontecave, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2030–2038.
- [15] B. Kumar, J. P. Brian, V. Atla, S. Kumari, K. A. Bertram, R. T. White, J. M. Spurgeon, *Catal. Today* **2016**, *270*, 19–30.
- [16] B. Khezri, A. C. Fisher, M. Pumera, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 8230–8246.
- [17] H. Takeda, C. Cometto, O. Ishitani, M. Robert, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 70–88.
- [18] B. J. Fisher, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7361–7363.
- [19] M. Beley, J.-P. Collin, R. Ruppert, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1315–1316.
- [20] M. Beley, J. P. Collin, R. Ruppert, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7461–7467.
- [21] J. P. Collin, A. Jouaiti, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1986–1990.
- [22] J. L. Grant, K. Goswami, L. O. Spreer, J. W. Otvos, M. Calvin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2105–2109.
- [23] C. A. Craig, L. O. Spreer, J. W. Otvos, M. Calvin, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7957–7960.
- [24] K. Mochizuki, S. Manaka, I. Takeda, T. Kondo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5132–5136.
- [25] N. Elgrishi, M. B. Chambers, X. Wang, M. Fontecave, *Chem Soc Rev* **2017**, *46*, 761–796.
- [26] M. F. Kuehnel, K. L. Orchard, K. E. Dalle, E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7217–7223.
- [27] V. S. Thoi, N. Kornienko, C. G. Margarit, P. Yang, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14413–14424.

- [28] D. Hong, Y. Tsukakoshi, H. Kotani, T. Ishizuka, T. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6538–6541.
- [29] S. Matsuoka, K. Yamamoto, T. Ogata, M. Kusaba, N. Nakashima, E. Fujita, S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 601–609.
- [30] T. Ogata, Y. Yamamoto, Y. Wada, K. Murakoshi, M. Kusaba, N. Nakashima, A. Ishida, S. Takamuku, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11916–11922.
- [31] C.-M. Che, S.-T. Mak, W.-O. Lee, K.-W. Fung, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, *0*, 2153–2159.
- [32] M. Zhang, M. El-Roz, H. Frei, J. L. Mendoza-Cortes, M. Head-Gordon, D. C. Lacy, J. C. Peters, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4645–4654.
- [33] A. Chapovetsky, T. H. Do, R. Haiges, M. K. Takase, S. C. Marinescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5765–5768.
- [34] L. Chen, Z. Guo, X.-G. Wei, C. Gallenkamp, J. Bonin, E. Anxolabéhère-Mallart, K.-C. Lau, T.-C. Lau, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10918–10921.
- [35] J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1982**, *79*, 701–704.
- [36] C. Yang, F. Mehmood, T. L. Lam, S. L.-F. Chan, Y. Wu, C.-S. Yeung, X. Guan, K. Li, C. Y.-S. Chung, C.-Y. Zhou, et al., *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3123–3136.
- [37] F. Wang, B. Cao, W.-P. To, C.-W. Tse, K. Li, X.-Y. Chang, C. Zang, S. L.-F. Chan, C.-M. Che, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 7408–7420.
- [38] Z. Guo, S. Cheng, C. Cometto, E. Anxolabéhère-Mallart, S.-M. Ng, C.-C. Ko, G. Liu, L. Chen, M. Robert, T.-C. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9413–9416.
- [39] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5015–5016.
- [40] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1769–1776.
- [41] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19981–19985.
- [42] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Saveant, *Science* **2012**, *338*, 90–94.
- [43] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11235–11242.
- [44] C. Costentin, G. Passard, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5461–5467.
- [45] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2996–3006.
- [46] C. Costentin, G. Passard, M. Robert, J.-M. Savéant, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111*, 14990–14994.
- [47] I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16639–16644.
- [48] A. Tatin, C. Comminges, B. Kokoh, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113*, 5526–5529.
- [49] H. Rao, L. C. Schmidt, J. Bonin, M. Robert, *Nature* **2017**, *548*, 74–77.
- [50] S.-N. Pun, W.-H. Chung, K.-M. Lam, P. Guo, P.-H. Chan, K.-Y. Wong, C.-M. Che, T.-Y. Chen, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 575.
- [51] A. Taheri, E. J. Thompson, J. C. Fettinger, L. A. Berben, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7140–7151.
- [52] A. Taheri, L. A. Berben, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 378–385.
- [53] P. G. Alsabeh, A. Rosas-Hernández, E. Barsch, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3623–3630.
- [54] H. Takeda, K. Ohashi, A. Sekine, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4354–4357.
- [55] A. Rosas-Hernández, P. G. Alsabeh, E. Barsch, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8393–8396.
- [56] R. J. Haines, R. E. Wittrig, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4723–4728.
- [57] R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Science* **2010**, *327*, 313–315.

- [58] Guo Zhenguo, Yu Fei, Yang Ying, Leung Chi-Fai, Ng Siu-Mui, Ko Chi-Chiu, Cometto Claudio, Lau Tai-Chu, Robert Marc, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4009–4013.
- [59] Bourrez Marc, Molton Florian, Chardon-Noblat Sylvie, Deronzier Alain, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9903–9906.
- [60] Bourrez Marc, Orio Maylis, Molton Florian, Vezin Hervé, Duboc Carole, Deronzier Alain, Chardon-Noblat Sylvie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 240–243.
- [61] J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9283–9289.
- [62] J. M. Smieja, M. D. Sampson, K. A. Grice, E. E. Benson, J. D. Froehlich, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2484–2491.
- [63] M. D. Sampson, A. D. Nguyen, K. A. Grice, C. E. Moore, A. L. Rheingold, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5460–5471.
- [64] C. W. Machan, C. J. Stanton, J. E. Vandezande, G. F. Majetich, H. F. Schaefer, C. P. Kubiak, J. Agarwal, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8849–8856.
- [65] F. Franco, C. Cometto, F. F. Vallana, F. Sordello, E. Priola, C. Minero, C. Nervi, R. Gobetto, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14670–14673.
- [66] H. Takeda, H. Koizumi, K. Okamoto, O. Ishitani, *Chem Commun* **2014**, *50*, 1491–1493.
- [67] P. L. Cheung, C. W. Machan, A. Y. S. Malkhasian, J. Agarwal, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3192–3198.
- [68] M. L. Clark, K. A. Grice, C. E. Moore, A. L. Rheingold, C. P. Kubiak, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1894.
- [69] J. Tory, B. Setterfield-Price, R. A. W. Dryfe, F. Hartl, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 213–217.
- [70] D. Sieh, D. C. Lacy, J. C. Peters, C. P. Kubiak, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 8497–8503.
- [71] F. Franco, C. Cometto, F. Sordello, C. Minero, L. Nencini, J. Fiedler, R. Gobetto, C. Nervi, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1372–1379.
- [72] L. B. Maia, J. J. G. Moura, I. Moura, *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **2015**, *20*, 287–309.
- [73] R. Hille, C. Schulzke, M. L. Kirk, Eds. , in *Molybdenum Tungsten Enzym.*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2016**, pp. P001–P004.
- [74] T. Reda, C. M. Plugge, N. J. Abram, J. Hirst, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 10654–10658.
- [75] A. Bassegoda, C. Madden, D. W. Wakerley, E. Reisner, J. Hirst, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15473–15476.
- [76] M. Jormakka, S. Törnroth, B. Byrne, S. Iwata, *Science* **2002**, *295*, 1863–1868.
- [77] B. S. Lim, D. V. Fomitchev, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4257–4262.
- [78] R. A. Rothery, B. Stein, M. Solomonson, M. L. Kirk, J. H. Weiner, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109*, 14773–14778.
- [79] H. Adamson, A. N. Simonov, M. Kierzek, R. A. Rothery, J. H. Weiner, A. M. Bond, A. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, 201516869.
- [80] Lee Chi Chung, Sickerman Nathaniel S., Hu Yilin, Ribbe Markus W., *ChemBioChem* **2016**, *17*, 453–455.
- [81] M. G. Bertero, R. A. Rothery, M. Palak, C. Hou, D. Lim, F. Blasco, J. H. Weiner, N. C. J. Strynadka, *Nat. Struct. Biol.* **2003**, *10*, 681–687.
- [82] M. Jormakka, D. Richardson, B. Byrne, S. Iwata, *Structure* **2004**, *12*, 95–104.
- [83] D. P. Kloer, C. Hagel, J. Heider, G. E. Schulz, *Structure* **2006**, *14*, 1377–1388.
- [84] J. H. Enemark, C. D. Garner, *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, *2*, 817–822.
- [85] B. Bradshaw, D. Collison, C. D. Garner, J. A. Joule, *Chem. Commun.* **2001**, 123–124.
- [86] P. Basu, S. J. N. Burgmayer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1016–1038.
- [87] W. R. McNamara, Z. Han, P. J. Alperin, W. W. Brennessel, P. L. Holland, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15368–15371.

- [88] W. R. McNamara, Z. Han, C.-J. M. Yin, W. W. Brennessel, P. L. Holland, R. Eisenberg, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109*, 15594–15599.
- [89] C. S. Letko, J. A. Panetier, M. Head-Gordon, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9364–9376.
- [90] T. Fogeron, J.-P. Porcher, M. Gomez-Mingot, T. K. Todorova, L.-M. Chamoreau, C. Mellot-Draznieks, Y. Li, M. Fontecave, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14754–14763.
- [91] A. Das, Z. Han, W. W. Brennessel, P. L. Holland, R. Eisenberg, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1397–1406.
- [92] A. Zarkadoulas, M. J. Field, C. Papatriantafyllopoulou, J. Fize, V. Artero, C. A. Mitsopoulou, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 432–444.
- [93] A. Zarkadoulas, M. J. Field, V. Artero, C. A. Mitsopoulou, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2308–2317.
- [94] Koshiba Keita, Yamauchi Kosei, Sakai Ken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4247–4251.
- [95] Jean-Philippe Porcher. Synthèse de complexes bioinspirés de Mo et W catalyseurs pour la réduction des protons. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français.

# Chapitre I

## **Synthèses d'analogues de la molybdoptérine**



# Sommaire

|  |    |
|--|----|
| I.1 Synthèses d'analogues de la molybdoptérine dans la littérature ..... | 41 |
| I.2 Synthèse d'analogue de la molybdoptérine au laboratoire .....        | 46 |
| I.3 Ligands visés dans cette thèse.....                                  | 48 |
| I.4 Synthèses de mimes sous forme réduite .....                          | 49 |
| I.4.1 Première stratégie de synthèse .....                               | 49 |
| I.4.2 Synthèses de formes réduites à partir de qpdt.....                 | 51 |
| I.4.3 Obtention d'une forme ouverte à partir de qpdt.....                | 55 |
| I.4.4 Synthèse de formes réduites à partir d'un précurseur de qpdt ..... | 58 |
| I.5 Conclusion .....   | 67 |
| Références .....   | 69 |



La structure du ligand mpt est assez complexe. Il est donc intéressant de développer des ligands ayant des structures plus simples mais conservant les propriétés essentielles du ligand naturel. A cet effet, l'équipe de Carola Schulzke a étudié, par des calculs de DFT, différents mimes possibles (Figure 11)<sup>[1]</sup>. La comparaison entre le site actif de la DMSO réductase et des complexes de molybdène et de tungstène modèles du type MO(dithiolène)<sub>2</sub> (M= W, Mo) a été réalisée. Après étude des angles, des longueurs de liaisons et de la distribution de charges des différents complexes, le ligand prz a été retenu comme mime ayant la structure minimale requise. Ainsi, il n'est pas indispensable d'avoir le cycle pyrimidine, en revanche la présence d'un cycle pyrazine fusionné à un cycle pyrane est nécessaire. Dans ce chapitre nous nous intéresserons donc seulement aux ligands contenant cette structure.

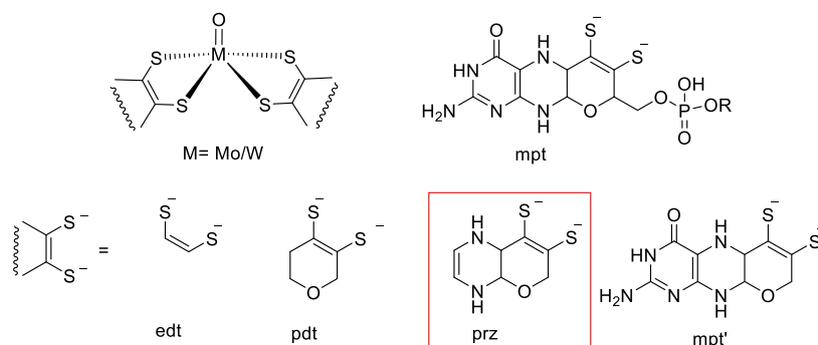
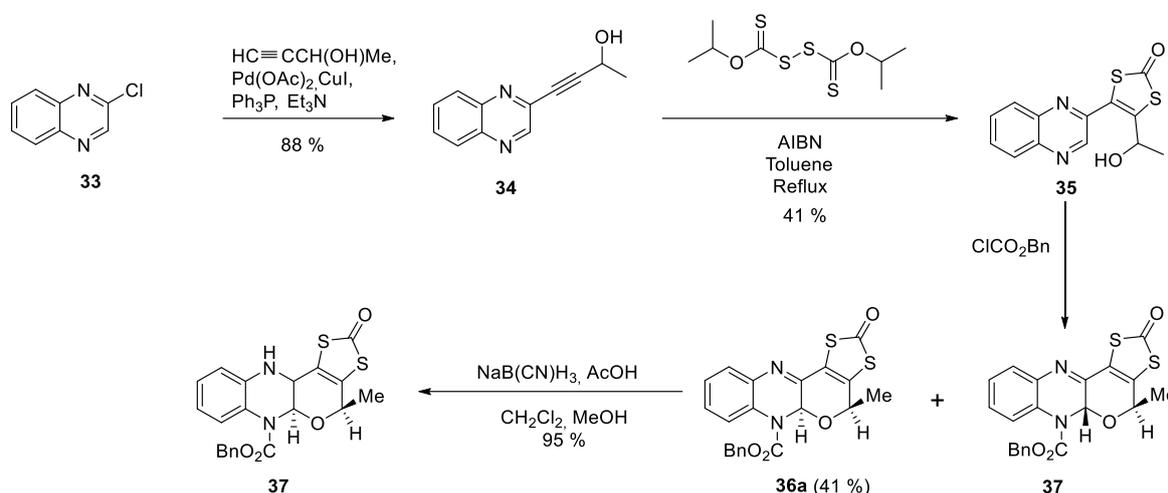


Figure 11 : Mimes considérés par l'équipe de C. Schulzke<sup>[1]</sup>.

## I.1 Synthèses d'analogues de la molybdoptérine dans la littérature

La synthèse de ligands mimant la mpt a été initiée par les groupes de Joule et Garner de l'université de Manchester. Ils ont en particulier mis au point deux voies de synthèses notables. Dans une première voie, la synthèse a été développée à partir de 2-chloroquinoxaline (Schéma 3)<sup>[2]</sup>. Après un couplage de Sonogashira avec le but-3-yn-2-ol, la molécule **34** est obtenue avec un rendement de 79 %. Une réaction radicalaire avec la bis-isopropoxythiocarbonyldisulfane permet l'introduction de la fonction dithiolène sous forme protégée (**35**). C'est ici qu'intervient l'étape cruciale de cette synthèse : la fermeture du cycle pyrane selon une méthodologie développée par ces groupes. L'imine adjacente est activée par un chloroformiate, ce qui permet l'addition de l'alcool sur la double liaison formant ainsi le cycle pyrane (molécules **36**). En optimisant les conditions de réaction, un excès de **36a** par rapport à **36b** est obtenu, ces deux diastéréoisomères peuvent être séparés par chromatographie. Ceci est particulièrement intéressant car la molécule **36a** possède la même

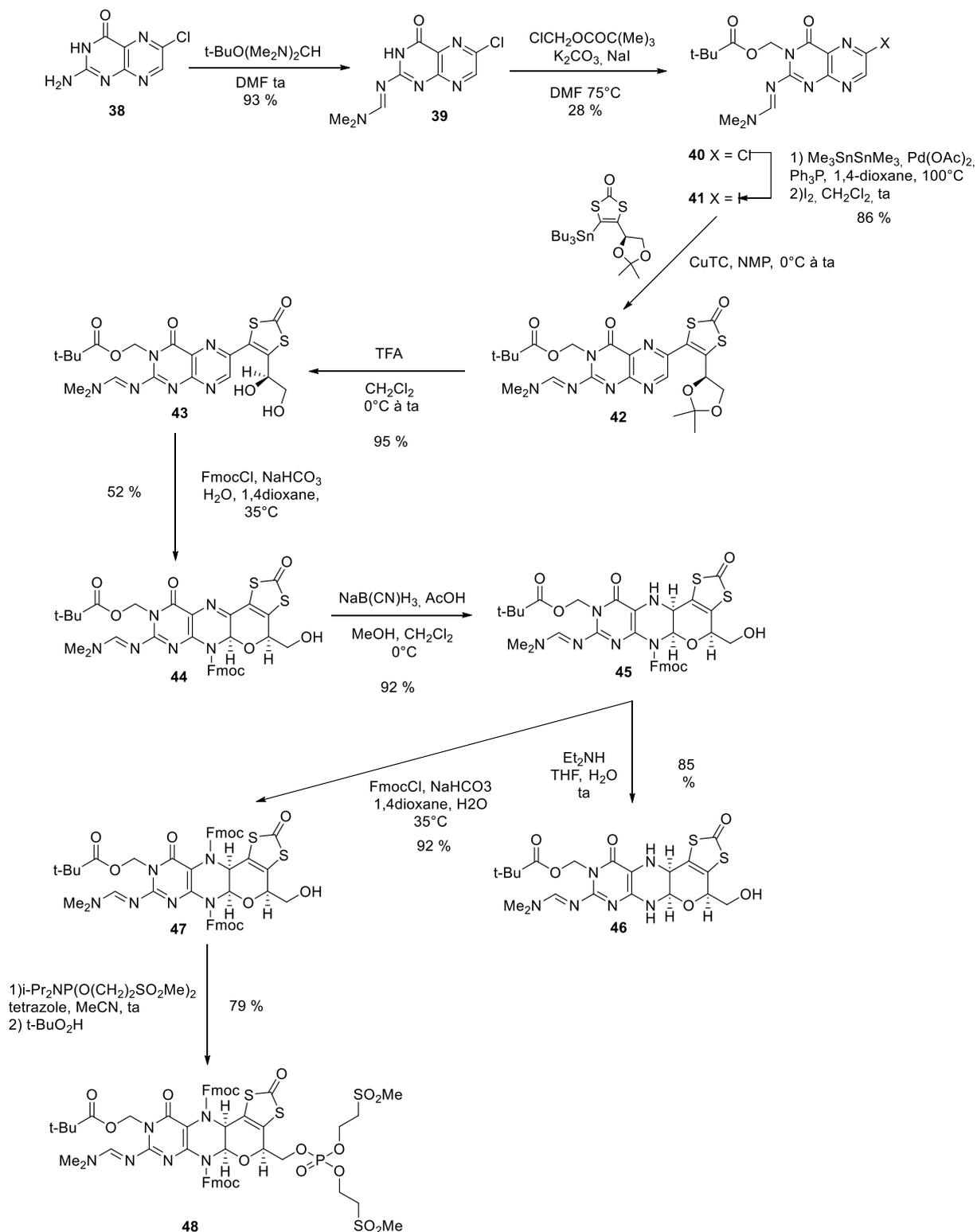
configuration que le ligand mpt. Finalement, l'imine restante est réduite dans des conditions classiques ( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ,  $\text{AcOH}$ ) pour donner le pro-ligand **37**. Cette réduction est stéréosélective, ainsi seul l'isomère cis est obtenu. Cela permet d'obtenir une molécule présentant la même stéréochimie que celle du ligand naturel (mpt).



**Schéma 3** : Synthèse d'un ligand mime développée par les groupes de Joule et Garner<sup>[2]</sup>.

En parallèle, un ligand contenant un cycle pyrimidine a été synthétisé (Schéma 4)<sup>[4]</sup>. La présence de ce cycle engendre la nécessité de protéger les deux azotes des fonctions amine et imine par l'action du réactif de Bredereck ( $t\text{-BuO}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}$ ) et du chlorométhylpivalate (**40**). Ensuite, l'atome de chlore est substitué par un atome d'iode afin de permettre un couplage de Stille. Celui-ci est réalisé avec un dérivé vinyle-stannique, préalablement synthétisé en 5 étapes<sup>[5]</sup>, portant la liaison dithiolène et une fonction diol vicinale protégée, pour donner la molécule **42**. La déprotection du diol par le TFA permet d'obtenir un alcool proche du cycle pyrazine. L'étape de fermeture en présence de chloroformiate peut alors être réalisée dans des conditions similaires à celles décrites précédemment. De même, l'imine restante est alors réduite par réaction avec  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  en présence d' $\text{AcOH}$  pour donner le pro-ligand **45**. Celui-ci peut alors être traité par  $\text{Et}_2\text{NH}$  pour obtenir un cycle tetrahydropyrazine totalement déprotégé (**46**), ou au contraire réagir avec le chlorure de fluorénylméthoxycarbonate (Fmoc-Cl) pour donner **47**. Un groupement phosphate protégé peut alors être additionné pour donner un ligand hautement protégé à la structure très proche de la mpt (**48**).

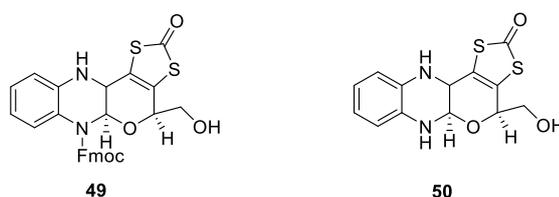
## Chapitre I : Synthèses d'analogues de la molybdoptérine



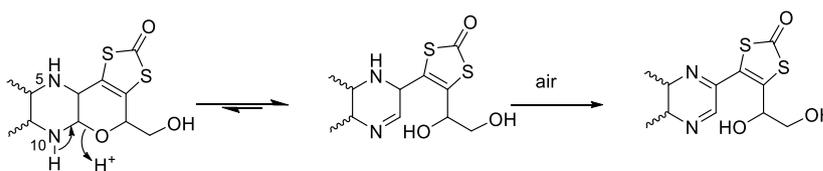
**Schéma 4** : Synthèse par Bradshaw *et al.* d'un mime de type ptérine sous forme hautement protégée<sup>[4]</sup>.

En utilisant les mêmes stratégies<sup>[2,5]</sup> de synthèse la molécule **49** a également été synthétisée (Figure 12). Là aussi une forme tetrahydropyrazine déprotégée (**50**) a été obtenue. Celle-ci, tout comme la molécule **46**, n'est pas stable. Une ouverture du cycle pyrane suivie

d'une réoxydation de l'amine N5 en imine ont été obtenues pour ces deux molécules (Schéma 5)<sup>[3]</sup>. Cette observation souligne une des faiblesses de cette synthèse. En effet, en l'absence du groupement protecteur sur l'azote N10, la structure des ligands ne peut être conservée. Or, il se trouve que la synthèse des complexes MO(dithiolène) (M= W, Mo) implique en général des conditions basiques (*cf.* chapitre III). Dans ces conditions les chloroformiates ne sont pas stables et les atomes d'azote sont déprotégés. Cela pourrait alors expliquer pourquoi aucun complexe de Mo ou W n'a été décrit avec ces ligands.



**Figure 12** : Autres ligands développés par les groupes de Joule et Garner<sup>[2,5]</sup>.



**Schéma 5** : Instabilité des formes tetrahydropyrazine déprotégées<sup>[3]</sup>.

Le groupe de Basu a également développé la synthèse d'un ligand bio-mimétique avec un rendement global de 4 % (Schéma 6)<sup>[6]</sup>. Dans un premier temps, un synthon (**51**) contenant la fonction dithiolène protégée et un cycle pyrane est synthétisé à partir d'un alcyne. Puis, une réaction de Gabriel-Issay a lieu entre la di-cétone obtenue et l'*o*-phenyldiamine pour donner **52**. L'ajout de benzylchloroformiate en milieu basique permet la fermeture du cycle pyrane (**53**). Contrairement au cas de Garner et Joule, un cycle pyrazine oxydé est obtenu avec cette stratégie de fermeture. La condensation de Gabriel-Issay peut également être réalisée avec d'autres molécules aromatiques portant une fonction *o*-diamine pour donner l'ensemble des molécules listées dans la figure 13<sup>[7]</sup>. Comme on peut le voir un mélange de régioisomères est obtenu dans chacun des cas. Les rendements globaux faibles de ces synthèses constituent leur défaut principal.

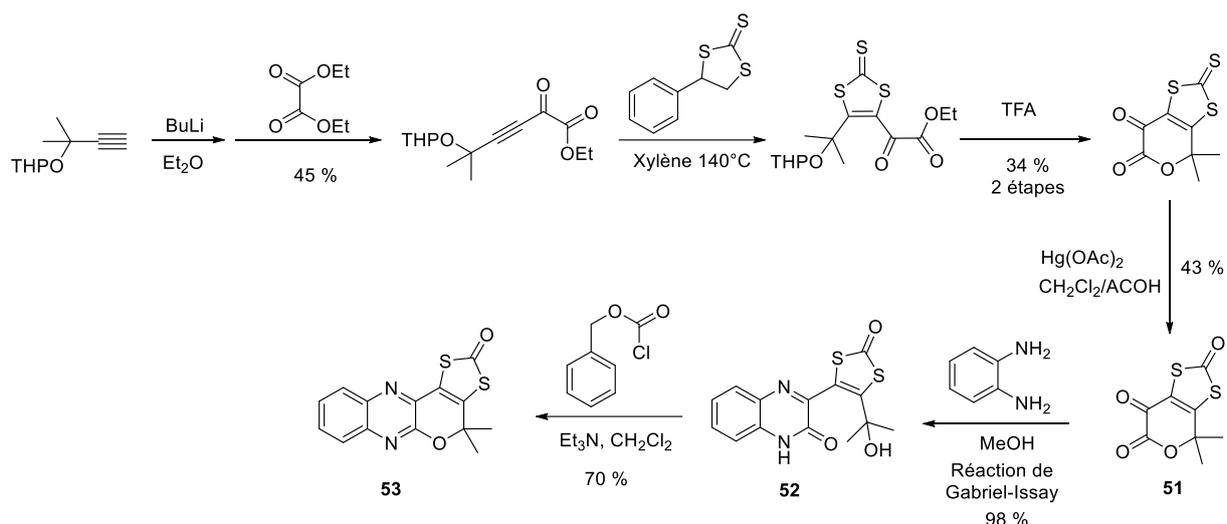


Schéma 6 : Synthèse de mime développée par Marbella *et al.*<sup>[6]</sup>.

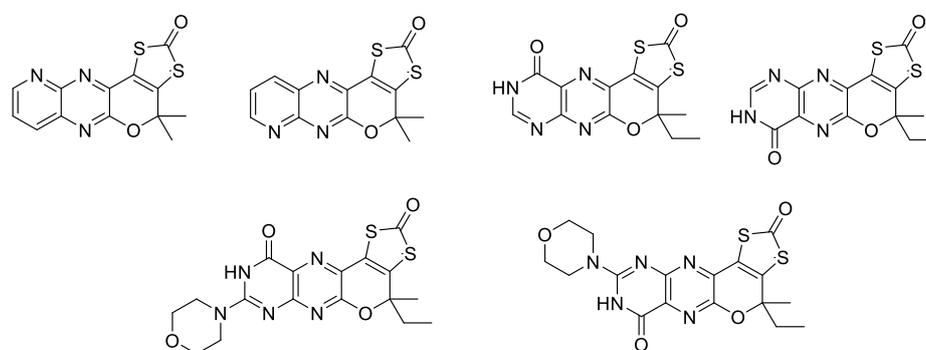
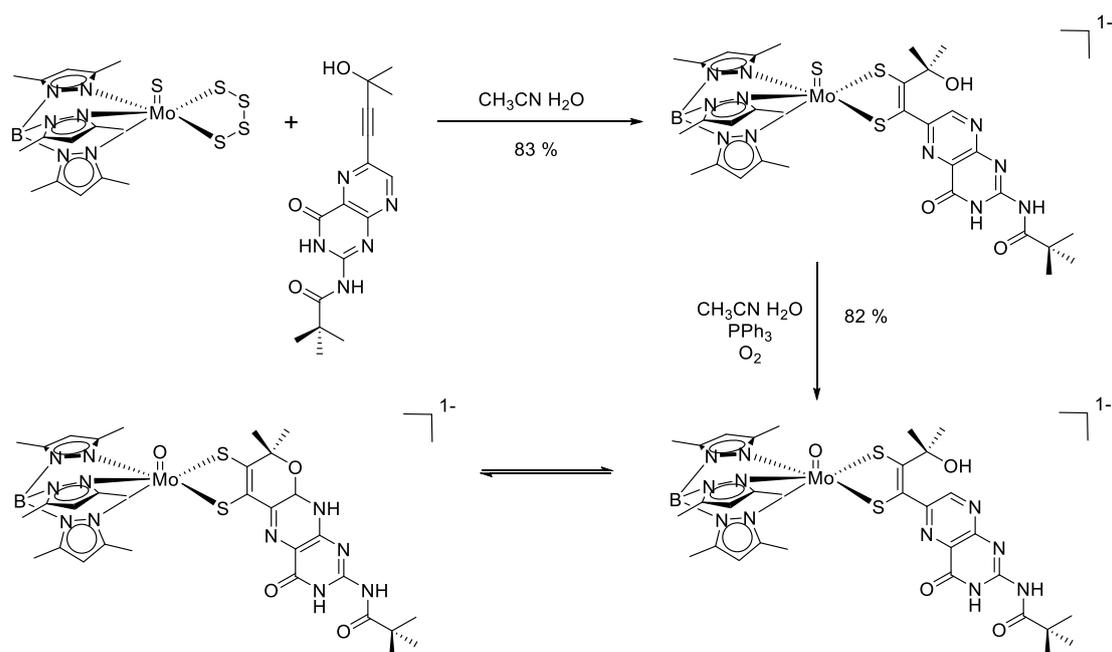


Figure 13 : Autres ligands obtenus par le groupe de Basu en utilisant une condensation de Gabriel-Isay<sup>[7]</sup>.

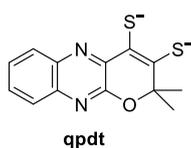
Finalement, une approche originale a été mise en place par le groupe de Burgmayer, la fermeture du cycle pyrane ayant lieu après complexation (Schéma 7)<sup>[8,9]</sup>. Pour cela, un complexe de type tris(3,5-diméthylpyrazolyl)hydroborate (Tp\*) de Mo-(S<sub>4</sub>) est condensé avec un alkyne porté par une ptérine. Un complexe MoXTp\*(dithiolène) (X=O, S) est ainsi formé. Le ligand dithiolène porte un groupement alcool idéalement placé pour réagir sur l'imine adjacente et ainsi fermer le cycle pyrane. La forme ouverte et la forme fermée sont en équilibre en solution, et cet équilibre est dépendant de la polarité du milieu. Bien que l'observation de cette réactivité soit très intéressante, celle-ci n'a jamais été observée dans d'autres systèmes, elle semble donc limitée à ce complexe.



**Schéma 7** : Fermeture d'un ligand sur un complexe de Mo développée par le groupe de Burgmayer<sup>[8,9]</sup>.

## I.2 Synthèse d'analogue de la molybdoptérine au laboratoire

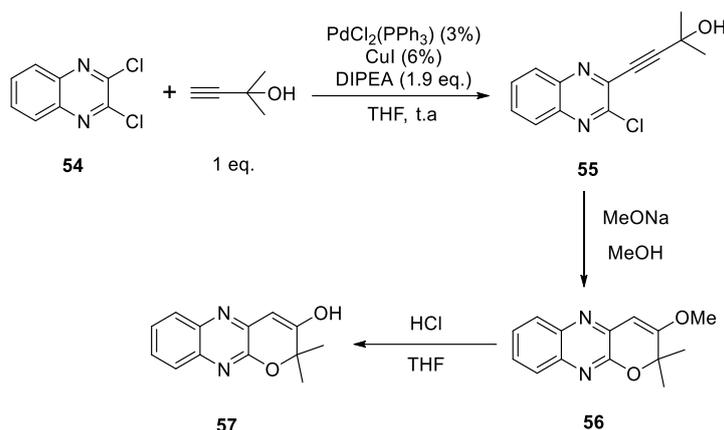
Au laboratoire, la problématique de la synthèse de mimes, respectant les critères énoncés par C. Schulzke (Schéma 3), a été traitée. Le but est d'avoir non seulement des ligands bio-inspirés mais aussi les complexes de Mo ou W correspondants. Il s'agit donc d'avoir une molécule assez robuste pour résister aux conditions de complexation. Or, nous avons vu que les formes tetrahydropyridine étaient fragiles (Schéma 5). Ainsi, dans un premier temps, un ligand contenant un cycle pyrazine oxydé (qpdt, Figure 14) a été synthétisé sous forme protégée. Cette synthèse a été entièrement développée au laboratoire lors d'une thèse précédente soutenue par Jean-Philippe Porcher en Octobre 2015<sup>[10-12]</sup>.



**Figure 14** : Ligand développé au laboratoire<sup>[10-12]</sup>.

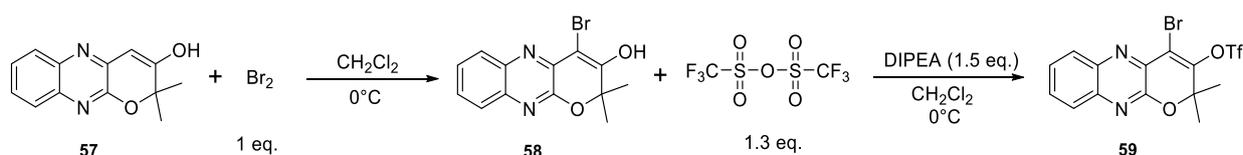
Au vu des synthèses précédentes, il apparaît que l'étape clé est l'obtention de la forme tricyclique avec notamment la fermeture du cycle pyrane. La stratégie de synthèse développée

consistait donc dans un premier temps à la synthèse du squelette tricyclique de la molécule pour ensuite insérer la fonction dithiolène (Schéma 8). Pour cela, on réalise une réaction de Sonogashira entre la chloroquinoxaline et l'alcyne terminal diméthyl-éthynyl-carbinol avec un rendement de 84%<sup>[13]</sup>. La cyclisation est ensuite obtenue par l'action du méthanolate de sodium<sup>[14]</sup>. Enfin, une hydrolyse en milieu acide permet d'obtenir la molécule **57** (r = 54% pour les deux étapes).



**Schéma 8** : Synthèse du squelette du ligand qdpt.

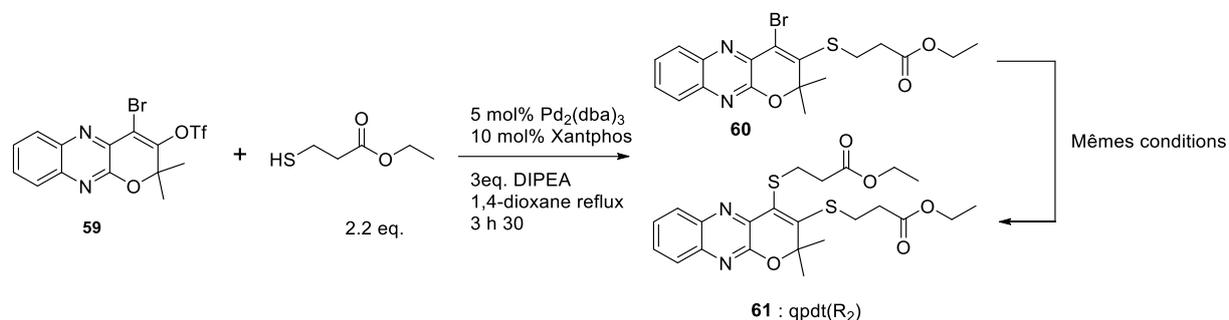
Les positions dans lesquelles la fonction dithiolène sera introduite sont ensuite activées par l'introduction de groupements partants (Schéma 9). La molécule est d'abord bromée par action de Br<sub>2</sub>. Puis l'énol est activé en triflate en réagissant avec l'anhydride triflique en milieu basique.



**Schéma 9** : Activation des positions à substituer.

La dernière étape de cette synthèse utilise un couplage carbone-soufre pour introduire la fonction dithiolène (Schéma 10). Celui-ci s'inspire d'une méthode de couplage développée par le groupe d'Itoh. Il s'agit d'une réaction catalysée par Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> ou Pd(dba)<sub>2</sub> (dba = dibenzylidèneacétone) en présence d'un ligand phosphoré à grand angle, le Xantphos et d'une base<sup>[15,16]</sup>. Dans le cas du ligand qdpt il s'agissait de la première fois que ce couplage était utilisé pour l'introduction d'une fonction dithiolène. Cette stratégie originale est *a priori* généralisable et nous pourrions utiliser cette méthode avec des molécules dérivées. Il est important de noter que lors de cette réaction deux produits sont formés, un produit

monosubstitué (**60**) pour lequel seule la position triflate a réagi, et un produit disubstitué (**61**). Cependant, dans les conditions optimisées **61** est largement majoritaire. De plus, **60** peut être convertie en **61** dans des conditions de réaction similaires.

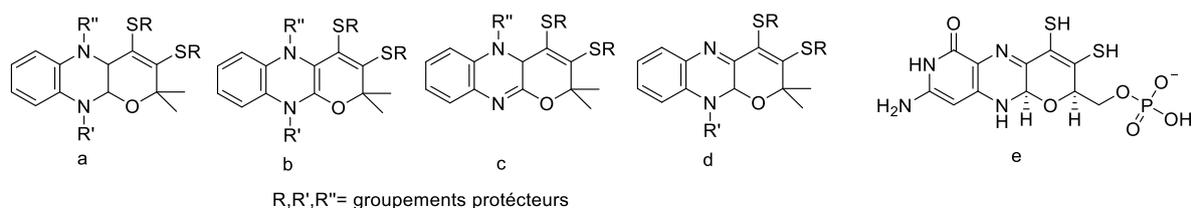


**Schéma 10** : Synthèse de la fonction dithiolène protégée.

Finalement, l'ensemble de cette synthèse peut être réalisé à l'échelle de la dizaine de grammes avec un rendement global de 18%.

### I.3 Ligands visés dans cette thèse

La grande différence entre le ligand qpdt obtenu et le ligand naturel mpt réside dans l'état d'oxydation du cycle pyrazine. En effet, il est totalement réduit pour mpt alors qu'il est oxydé dans qpdt. Cette différence conduit à de grands changements de propriétés structurales et électroniques pour les complexes correspondants. Le but de cette thèse était donc l'obtention d'un ligand mime sous forme tétrahydropyrazine, réduit à 4 électrons (molécule a, Figure 15). Afin de comparer les propriétés de ces ligands, l'obtention d'une forme intermédiaire réduite à deux électrons (molécules b, c ou d, Figure 15) pourrait être intéressante. La forme d est particulièrement pertinente pour une approche biomimétique. En effet, il a été montré que de nombreuses enzymes possèdent un ligand mpt sous forme dihydropyranoptérine (e, Figure 15)<sup>[17]</sup> (*cf.* introduction générale). Le passage d'une forme tétrahydro à une forme dihydro lors des cycles catalytiques des enzymes est possible mais ce mécanisme fait encore débat dans la communauté<sup>[18-20]</sup>. Nous avons vu au schéma 5 qu'en l'absence de groupements protecteurs les formes réduites sont instables. Ainsi, les atomes d'azote de ces différentes molécules cibles devront être protégés. Finalement, il s'agit d'avoir un squelette proche du ligand qpdt afin de centrer la comparaison seulement sur l'état d'oxydation du cycle pyrazine.

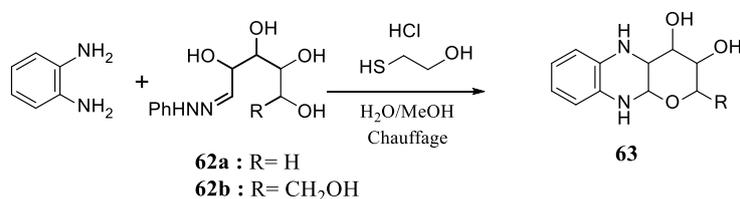


**Figure 15 :** Ligands visés (a à d) pour cette thèse et ligand mpt sous forme dihydropyranoptérine (e).

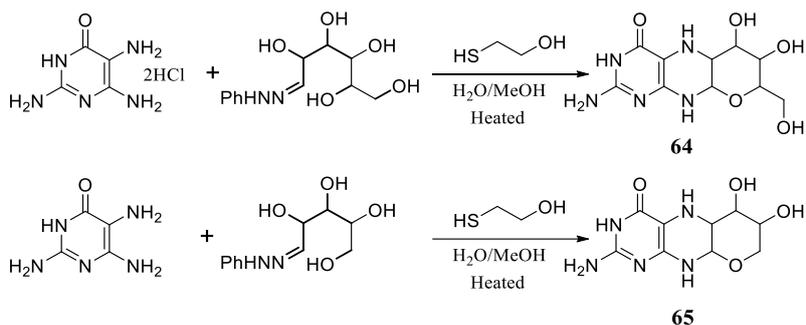
## I.4 Synthèses de mimes sous forme réduite

### I.4.1 Première stratégie de synthèse

La première stratégie de synthèse envisagée pour l'obtention du ligand sous forme réduite était la même que dans le cas de qpdt. Nous envisagions en effet d'obtenir dans un premier temps le squelette de la molécule pour ensuite introduire la fonction dithiolène. Pour cela nous nous sommes appuyés sur les résultats publiés par Goswami et Adak<sup>[21]</sup>. Ceux-ci décrivent l'obtention en une étape d'une molécule tricyclique, composé d'un cycle piperazine et d'un cycle pyrane (Schéma 11). Il s'agit d'une réaction de Viscontini<sup>[22-24]</sup>, dans laquelle une diamine, ici l'*o*-phénylènediamine, réagit avec un sucre activé sous forme de phénylhydrazone pour donner la molécule **63**. L'utilisation de divers sucres comme molécule de départ (arabinose, glucose ou galactose) permet une variabilité de la position en ortho de l'oxygène du cycle pyrane. L'originalité de ces synthèses par rapport à celles décrites dans la littérature<sup>[25-27]</sup> consiste en l'utilisation d'un cycle du type phénylènediamine au lieu de cycles de type pyrimidinone (Schéma 12). Pour nous, l'avantage est d'obtenir une molécule ayant une structure très proche de celle de qpdt. De plus, la solubilité dans les solvants organiques est plus grande ce qui est un avantage pour la suite des réactions envisagées.

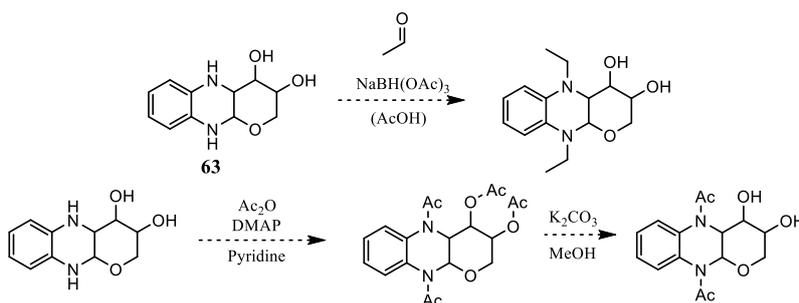


**Schéma 11 :** Réaction de type Viscontini décrite par Goswami et Adak<sup>[21]</sup> (par souci de simplicité la stéréochimie des molécules n'est pas représentée).



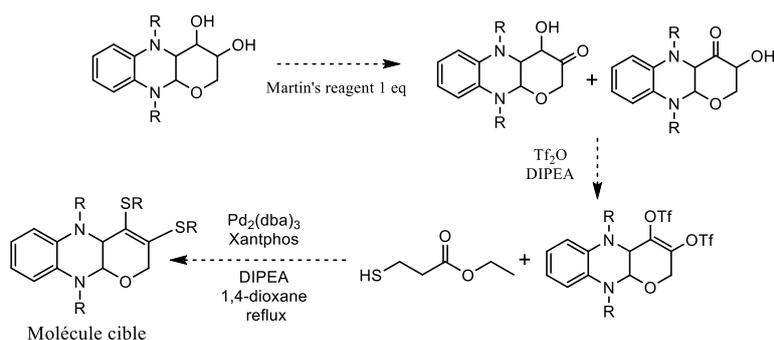
**Schéma 12 :** Réactions de Viscontini décrites dans la littérature (par souci de simplicité la stéréochimie des molécules n'est pas représentée)<sup>[25,26]</sup>.

Une fois la molécule **63** obtenue, il aurait ensuite fallu protéger les atomes d'azote. Pour ce faire, on peut réaliser une réaction d'amination réductrice avec de l'acétaldéhyde et du triacétoxyborohydrure de sodium (Schéma 13 haut). Cette méthode présente l'avantage d'être chimiosélective pour les azotes et donc de conserver les fonctions alcool intactes. Une autre option aurait été d'acétyler les atomes d'azote et les fonctions alcools puis d'utiliser une base faible pour déprotéger sélectivement les atomes d'oxygène (Schéma 13 bas).



**Schéma 13 :** Stratégies de protection des azotes.

On pourrait alors envisager l'introduction de la fonction dithiolène. Tout d'abord la double liaison serait introduite grâce à une oxydation de Dess-Martin pour obtenir une fonction di-énol. Les énols peuvent ensuite être activés par une triflation, ce qui permettrait l'introduction des thioethers en utilisant la réaction de couplage carbone-soufre dans des conditions similaires à celles utilisées pour le ligand qpdt (Schéma 14).



**Schéma 14** : Stratégie de fonctionnalisation de la molécule.

Malheureusement, l'obtention de **63** s'est avérée impossible que ce soit dans les conditions décrites par Goswani et Adak ou dans d'autres conditions de la littérature<sup>[26,27]</sup>. Pour vérifier que cela ne venait pas d'un problème de manipulation ou de réactif, les réactions présentées dans le schéma 12 ont été essayées avec succès. Il semblerait donc que le problème de réactivité soit dû à la présence du cycle phényle au lieu du cycle pyrimidine. Ces réactions conduisent à des produits intéressants notamment si l'on envisage une synthèse d'un ligand encore plus proche du ligand naturel mpt. Cependant, les produits ainsi obtenus ont des structures trop différentes du ligand qpdt et ne permettraient plus de faire une comparaison centrée seulement sur la réduction du cycle pyrazine. De plus, la présence des fonctions amine et amide supplémentaires aurait introduit des réactivités différentes et probablement complexifié les étapes de synthèse suivantes envisagées. C'est pour cela que cette voie de synthèse n'a pas été poursuivie.

#### I.4.2 Synthèses de formes réduites à partir de qpdt

Nous avons décidé d'utiliser la molécule qpdt comme base de synthèse pour l'obtention de ligands réduits. Pour ce faire, nous nous sommes inspirés de la littérature de réduction des cycles pyrazines. Les premiers essais de réduction à partir du ligand qpdt visaient l'obtention d'une molécule réduite à 4 électrons. En raison de l'ouverture possible du cycle pyrane nous voulions protéger l'amine formée par une réaction "one pot". Pour cela nous nous sommes inspirés des travaux développés par l'équipe de Joule dans lesquels un chloroformiate active la fonction imine qui est ensuite réduite par l'action d'un borohydrure (Schéma 15, haut)<sup>[28]</sup>.

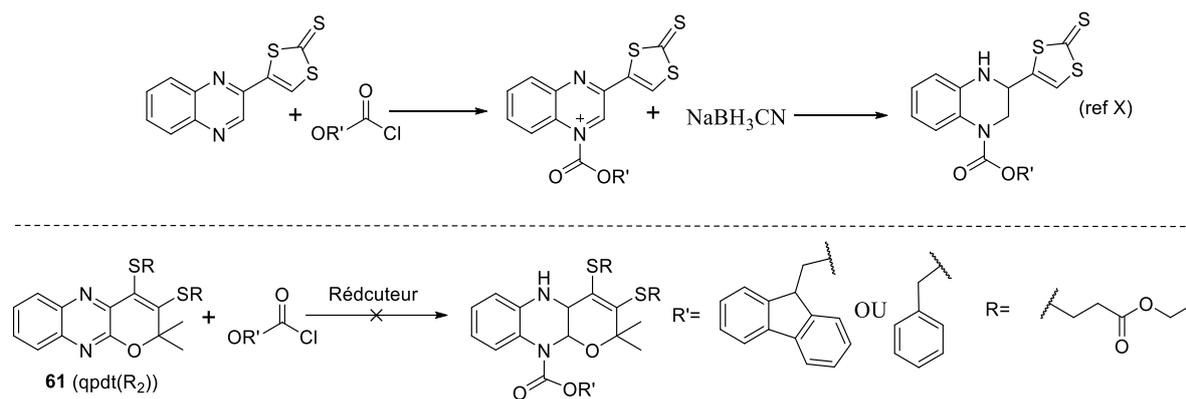


Schéma 15 : Réduction « one pot » avec chloroformiate.

Comme on peut le voir dans le tableau 1, de nombreuses conditions de réaction similaires ont été essayées à partir du ligand qpdt protégé (**61**) (Schéma 15, bas). Les bruts des réactions étaient systématiquement analysés par RMN et parfois par spectrométrie de masse. Quand les observations pouvaient laisser espérer l'apparition d'un produit intéressant, des purifications sur colonne de silice étaient réalisées et les différentes fractions analysées. A température ambiante, des changements de signaux RMN attribués aux chloroformiates laissent supposer qu'ils se réduisent ou s'estérifient avec le méthanol. Aux températures plus basses aucune réaction importante n'a été observée quel que soit le réducteur ou le chloroformiate utilisé. Sachant que les réactions de réduction sont plus efficaces en milieu acide et que les réactions entre les chloroformiates et les amines ont généralement lieu en milieu basique, nous sommes arrivés à la conclusion que les conditions expérimentales ne permettaient pas de réaliser ces deux réactions en "one pot".

Tableau 1 : Conditions de réaction pour la réaction de réduction et protection "one pot".

| Entrée | Solvant        | T°C               | Réducteur                     | Chloroformiate |
|--------|----------------|-------------------|-------------------------------|----------------|
| 1      | DCM            | 0°C -> ta-> 40 °C | NaBH <sub>3</sub> CN (1 eq)   | FMOC (1 eq)    |
| 2      | MeOH/DCM (1:1) | Ta                | NaBH <sub>3</sub> CN (2 eq)   | FMOC (2 eq)    |
| 3      | THF            | Ta                | NaBH <sub>3</sub> CN (2 eq)   | FMOC (2 eq)    |
| 4      | THF            | Ta                | NaBH <sub>3</sub> CN (2 eq)   | CBZ (2 eq)     |
| 5      | MeOH/DCM (1:1) | -78°C-> ta        | NaBH <sub>3</sub> CN (2,3 eq) | FMOC (2 eq)    |
| 6      | MeOH/DCM (1:1) | -78°C-> ta        | NaBH <sub>3</sub> CN (2,3 eq) | CBZ (2 eq)     |
| 7      | MeOH/DCM (1:1) | -40°C             | NaBH <sub>3</sub> CN (3eq)    | CBZ (3 eq)     |
| 8      | MeOH/DCM (1:1) | 0°C               | NaBH <sub>3</sub> CN (3 eq)   | CBZ (3 eq)     |
| 9      | MeOH/DCM (1:1) | -78°C-> 0°C       | NaBH <sub>4</sub> (4 eq)      | CBZ (4 eq)     |
| 10     | DCM            | Ta                | NaBH(OAc) <sub>3</sub> (5 eq) | CBZ (3 eq)     |

Une autre réaction « one pot » possible est la réduction par le zinc métallique en présence d'anhydride acétique ou trifluoroacétique<sup>[29]</sup>. Cependant, ce type de réaction conduit à des cycles pyrazines réduits à seulement 2 électrons (Schéma 16, haut). Dans notre cas, les spectres RMN et de masse des bruts de réaction n'ont pas permis d'identifier un produit de réaction, qu'il soit mono- ou di-fonctionnalisé.

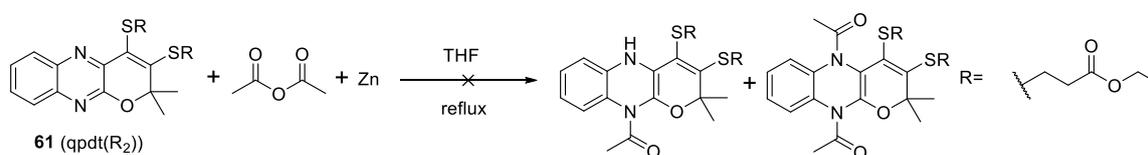
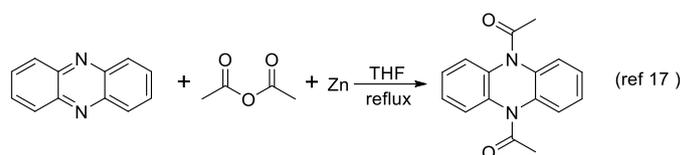


Schéma 16 : Réduction avec le zinc métallique.

Toujours dans l'idée de protéger les azotes et d'activer les imines à réduire au cours de cette réaction nous avons voulu faire une quaternisation des azotes par réaction avec le sel de tétrafluoroborate de triméthylxonium. Les iminiums ainsi obtenus sont alors facilement réductibles<sup>[30,31]</sup> (Schéma 17, haut). En faisant cette réaction à partir de **61**, l'analyse des spectres de masse des molécules avant et après réduction a alors montré de nombreuses réactions de méthylation, suggérant des réactions au niveau des atomes de soufre. Nous avons essayé d'utiliser l'iodométhane, agent méthyliant moins réactif mais les corrélations HMBC des bruts de réaction montraient que les atomes de soufre réagissent en premier. Nous avons donc décidé d'abandonner cette voie de synthèse.

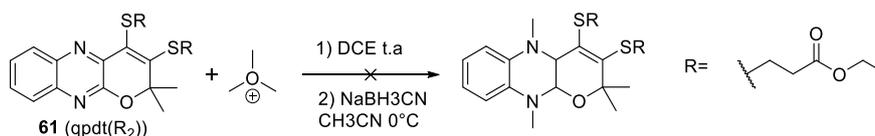
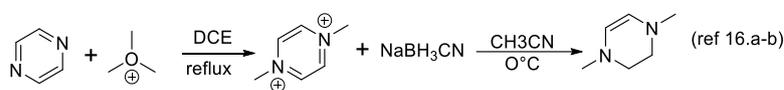
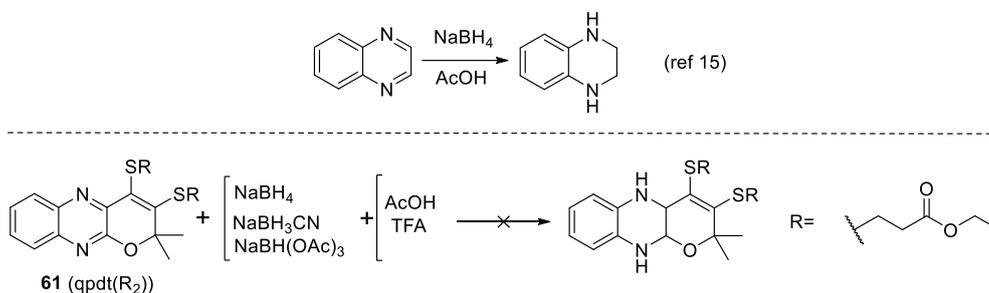


Schéma 17 : Quaternisation du cycle pyrazine puis réduction.

Nous avons donc décidé de nous concentrer sur la réduction seule en milieu acide et de faire une réaction de protection dans un second temps seulement. Nous nous sommes appuyés sur la réduction de la quinoxaline décrite dans la littérature (Schéma 18, haut)<sup>[32]</sup>.



**Schéma 18** : Réduction de la quinoxaline en milieu acide.

Les différentes conditions de réduction utilisées sont résumées dans le tableau 2. Les bruts de réaction ont été purifiés seulement après réaction avec du chloroformiate de benzyle. Aucune de ces réactions n'a abouti au produit voulu. En effet, l'utilisation d'acide acétique comme solvant a donné un mélange complexe de produits. Nous nous sommes donc intéressés à des conditions plus douces pour lesquelles un suivi RMN a été réalisé. Celui-ci a montré la disparition des signaux des borohydrures à température ambiante alors qu'aucune réaction n'avait lieu. Cette disparition est cependant assez lente dans le cas de NaBH<sub>3</sub>CN, ce qui laisse penser que le manque de réactivité ne vient pas de la réaction parasite mais de la difficulté à réduire ces liaisons imines.

**Tableau 2** : Conditions de réaction pour la réaction de réduction seule.

| Entrée | Solvant        | T°C  | Réducteur                     | Acide        |
|--------|----------------|------|-------------------------------|--------------|
| 1      | AcOH           | t.a. | NaBH <sub>3</sub> CN (8 eq)   | -            |
| 2      | MeOH/DCM (1:1) | 0°C  | NaBH <sub>3</sub> CN (8 eq)   | AcOH (10 eq) |
| 3      | MeOH/DCM (1:1) | 0°C  | NaBH <sub>3</sub> CN (8 eq)   | TFA (10 eq)  |
| 4      | MeOH/DCM (1:1) | 0°C  | NaBH <sub>4</sub> (8 eq)      | AcOH (10 eq) |
| 5      | MeOH/DCM (1:1) | 0°C  | NaBH <sub>4</sub> (8 eq)      | TFA (10 eq)  |
| 6      | DCM            | t.a. | NaBH(OAc) <sub>3</sub> (5 eq) | AcOH (4 eq)  |

### I.4.3 Obtention d'une forme ouverte à partir de qpdt

Parmi l'ensemble des conditions de réduction que nous avons essayées, nous avons testé l'action du dithionite de sodium en excès. Le brut de réaction a été analysé par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 16). Deux produits (**66** et **67**, voir Schéma 19) sont ainsi obtenus lorsque la réaction est conduite à température ambiante (Figure 16b). En revanche, après 6 h à 0 °C, **66** est le seul produit de réaction. Cependant, celui-ci n'est pas stable et s'isomérise doucement en **67** : après 3 jours à 4 °C dans le  $\text{CDCl}_3$  on obtient le spectre de la figure 16c. Ainsi, **66** n'a pas pu être isolé mais il est possible de purifier **67** et de le caractériser par diverses techniques de spectroscopie (MS, FT-IR, RMN 1D et 2D). On peut ainsi identifier ce composé comme étant un dérivé de 1H-quinoxalin-2-one. Le spectre IR montre en effet la présence du groupement amide avec une fréquence de vibration à  $1660\text{ cm}^{-1}$ . L'amide est également trouvé en RMN  $^1\text{H}$  avec un signal à 12,65 ppm échangeable avec  $\text{D}_2\text{O}$  (Figure 17). Un autre proton caractéristique de cette molécule est le singulet adjacent à la fonction thioéther à 5,90 ppm ( $\text{H}_f$ , Figure 17).

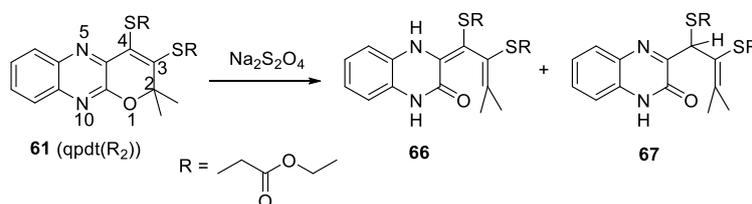
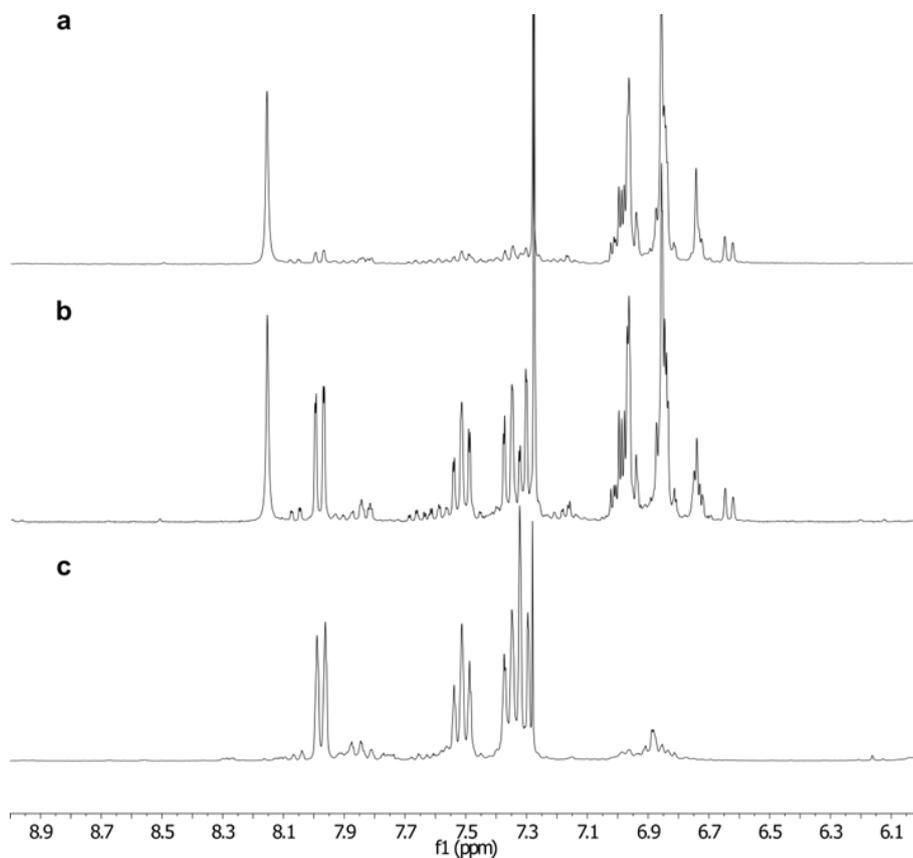
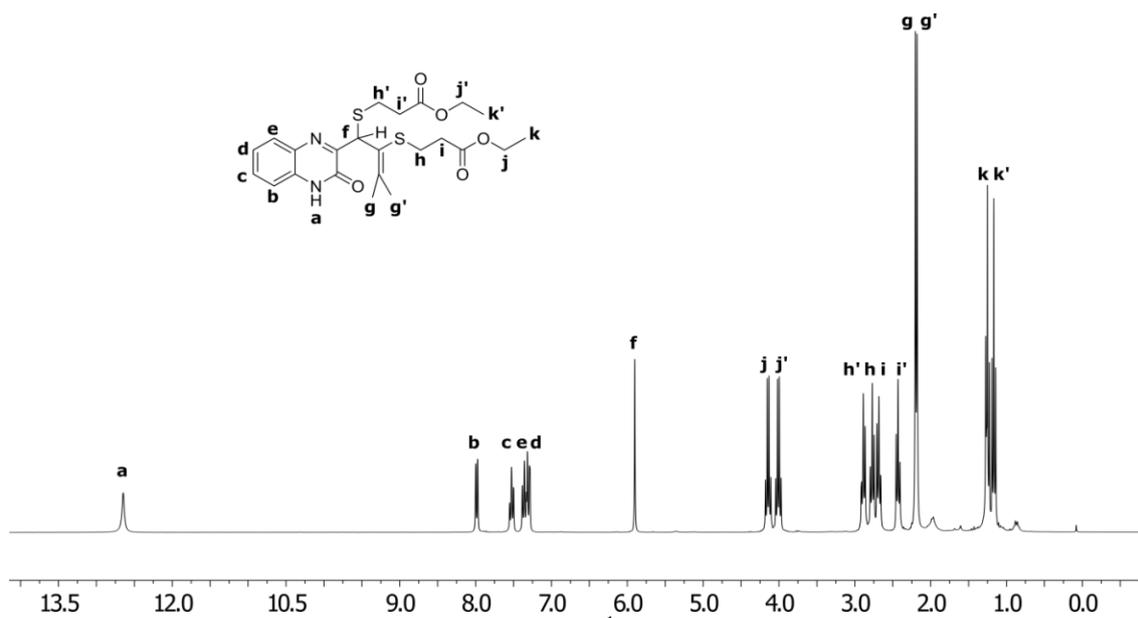


Schéma 19 : Réduction au dithionite de qpdt.

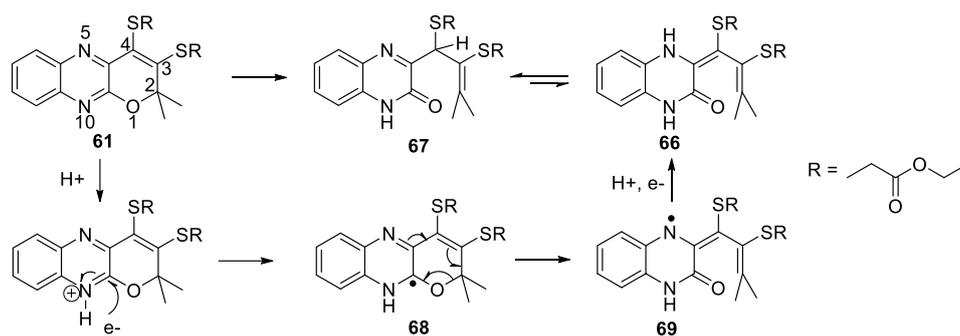
La réaction de réduction provoque l'ouverture du cycle pyrane au niveau de la liaison O1–C2, suivie par la migration de la double liaison du dithiolène protégé. On obtient ainsi une fonctionnalité assez originale, une structure thiol-thiolène protégée. La réaction de **61** en **67** est une réduction à deux électrons et deux protons. Un mécanisme est proposé pour expliquer la formation de **67** via l'intermédiaire **66** en milieu acide dans le schéma 20. Après protonation de N10, le transfert d'un électron conduit à la formation du radical **68**. Cela provoque la rupture homolytique de la liaison O1–C2 pour former une autre espèce radicalaire **69**, stabilisée par conjugaison. Un deuxième transfert d'électrons et proton permet d'obtenir **66** qui s'isomérise en **67**.



**Figure 16 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  partiels de la réduction au dithionite dans le  $\text{CDCl}_3$  : (a) Brut de réaction à  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , (b) brut de réaction à t.a, (c) spectre obtenu après 3 jours au frigo dans le  $\text{CDCl}_3$ .

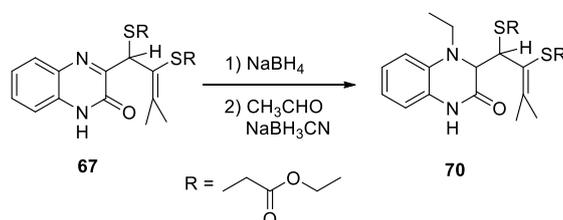


**Figure 17 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **67** dans  $\text{CDCl}_3$ .

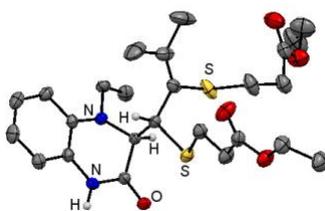


**Schéma 20** : Mécanisme proposé expliquant la formation de **67**.

Ce résultat est assez surprenant. En effet, comme nous l'avons vu précédemment<sup>[3]</sup>, l'ouverture classique pour ce type de ligand a lieu au niveau de la liaison O1-C10a. Or ici, la rupture de liaison a lieu au niveau de la liaison O1-C2. Afin de confirmer la présence de cette structure assez originale, nous voulions avoir une structure cristallographique de la molécule **67**. Aucun cristal n'ayant pu être obtenu, nous avons procédé à des modifications chimiques afin de faciliter la cristallisation. Ainsi, une synthèse « one-pot » a été réalisée (Schéma 21), la fonction imine a d'abord été réduite par l'action de  $\text{NaBH}_4$  en amine secondaire qui a ensuite été éthylée par une réaction d'amination réductrice classique ( $\text{CH}_3\text{CHO} / \text{NaBH}_3\text{CN}$ )<sup>[33]</sup>. On obtient ainsi la molécule **70** avec un rendement de 70 %. La diffusion lente de cyclohexane dans une solution de **70** dans l'AcOEt a permis l'obtention de cristaux analysables par DRX. Celle-ci confirme, entre autres, (Figure 18) l'ouverture du cycle pyrane et la formation d'une fonction amide. La fonctionnalité thiol-thiolène est mise en évidence par la longueur de liaison caractéristique de 1.342 Å pour la double liaison adjacente aux groupements méthyles.



**Schéma 21** : Synthèse de **70** à partir de **67**.

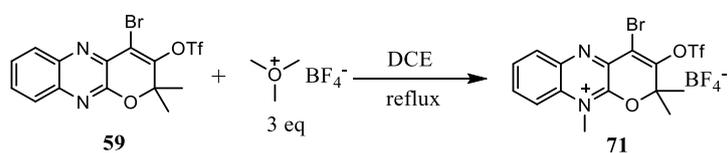


**Figure 18** : Structure cristallographique de **70**. Pour plus de clarté seuls les atomes d'hydrogène les plus caractéristiques sont représentés.

#### I.4.4 Synthèse de formes réduites à partir d'un précurseur de qpdt

Face à ces échecs, nous avons voulu retravailler les conditions d'activation des imines par méthylation (Schéma 17). En effet, si l'on exclut les réactions parasites sur les atomes de soufre, la réaction de quaternisation semble assez prometteuse. Nous avons donc décidé de travailler à partir de la molécule **59** (Schéma 9) obtenue juste avant l'introduction de la fonction dithiolène dans la synthèse de qpdt(R<sub>2</sub>).

Après 24h au reflux de dichloroéthane en présence de 3 équivalents de tétrafluoroborate de triméthylxonium, on obtient la molécule **71**, présentant une unique méthylation, avec un rendement quasiment quantitatif (Schéma 22). Ce produit est stable et nous pouvons maintenant envisager la réduction de l'iminium ainsi formé.

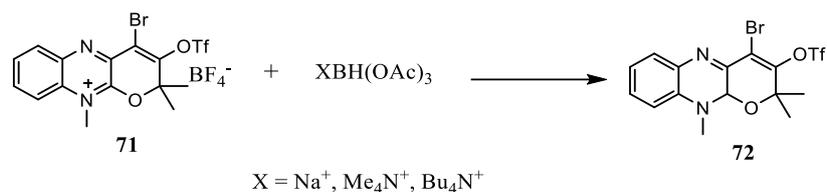


**Schéma 22** : Activation d'une imine par méthylation.

Cette réduction s'avère assez sensible, nous avons donc décidé de travailler avec un réducteur plus doux, le NaBH(OAc)<sub>3</sub>, pour la réaliser (Schéma 23). Si cette réaction fonctionne bien avec des petites quantités de produit de départ (environ 50 mg), elle n'est en revanche plus complète à l'échelle du gramme : seulement 30 à 40 % du produit de départ réagit. Cela peut être dû à des problèmes de solubilité du borohydrure utilisé. Afin de pallier ce problème, nous avons essayé des contre-ions de type alkylammonium à la place du sodium. Nous avons d'abord utilisé le Bu<sub>4</sub>NBH(OAc)<sub>3</sub>, qui n'est pas commercial mais qui peut être synthétisé par la réaction entre Bu<sub>4</sub>NBH<sub>4</sub> et 3 équivalents d'acide acétique. Le produit était synthétisé juste avant la réaction de réduction et n'était pas isolé. Différentes conditions de réaction ont été testées afin d'optimiser le rendement (Tableau 3). Les rendements étaient estimés à partir des spectres RMN <sup>1</sup>H des bruts de réaction. Tout d'abord, un ajout lent de

borohydrure limite la formation d'impuretés (entrées 1 et 2). De même, l'ajout à température ambiante permet d'augmenter le rendement de la réaction (entrées 2 et 3). Nous avons donc opté pour un ajout lent à t.a. Cependant, lorsque la quantité de produit de départ est augmentée de 50 mg à 500 mg (entrées 2 et 4), le rendement n'est pas conservé. L'utilisation de CH<sub>3</sub>CN à la place du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ne résout pas le problème (entrées 4 et 5). Il est probable que cette diminution de rendement soit due à la présence d'impuretés lors de la synthèse de Bu<sub>4</sub>NBH(OAc)<sub>3</sub>, notamment des traces d'AcOH. La purification de ce produit étant difficile, nous avons finalement utilisé le Me<sub>4</sub>NBH(OAc)<sub>3</sub> qui présente l'avantage d'être commercial. Avec ce réactif, le rendement est globalement préservé lors de l'augmentation d'échelle de la réaction (entrées 6 à 8).

La molécule **72** ainsi obtenue est peu stable et se dégrade lors des purifications sur les différents supports utilisés (silice, alumine, silice neutralisée). On peut néanmoins extraire le produit du brut de réaction, avec un mélange dichlorométhane/cyclohexane (3/7), et l'obtenir avec une pureté satisfaisante pour les étapes suivantes.



**Schéma 23:** Réduction de la fonction imine activée.

**Tableau 3 :** Optimisation de l'étape de réduction de l'iminium. Les rendements sont estimés à partir des spectres RMN <sup>1</sup>H des produits bruts.

| Entrée | Réducteur                             | Vitesse d'ajout | T <sub>réaction</sub> | Solvant                         | m <sub>départ</sub> | r <sub>estimé</sub> |
|--------|---------------------------------------|-----------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1      | Bu <sub>4</sub> NBH(OAc) <sub>3</sub> | Rapide          | t.a                   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 50 mg               | 50 %                |
| 2      | Bu <sub>4</sub> NBH(OAc) <sub>3</sub> | Lent            | t.a                   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 50 mg               | 70 %                |
| 3      | Bu <sub>4</sub> NBH(OAc) <sub>3</sub> | Lent            | 0 °C                  | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 50 mg               | 45 %                |
| 4      | Bu <sub>4</sub> NBH(OAc) <sub>3</sub> | Lent            | t.a                   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 500 mg              | 45 %                |
| 5      | Bu <sub>4</sub> NBH(OAc) <sub>3</sub> | Lent            | t.a                   | CH <sub>3</sub> CN              | 500 mg              | 45 %                |
| 6      | Me <sub>4</sub> NBH(OAc) <sub>3</sub> | Lent            | t.a                   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 500 mg              | 70 %                |
| 7      | Me <sub>4</sub> NBH(OAc) <sub>3</sub> | Lent            | t.a                   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 2 g                 | 65 %                |
| 8      | Me <sub>4</sub> NBH(OAc) <sub>3</sub> | Lent            | t.a                   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 4 g                 | 60 %                |

La molécule **72** peut également être réduite une seconde fois. Nous avons pensé utiliser la même stratégie de méthylation que pour la première réduction. Malheureusement,

lors de la réaction avec le triméthylxonium, les corrélations en HMBC montrent que c'est l'atome d'azote déjà méthylé qui réagit et non l'atome d'azote de l'imine (Schéma 24). L'activation envisagée est ainsi impossible. La conjugaison de la molécule ayant diminué nous pouvons tout de même espérer réduire cette imine sans activation. Cependant, au vu de l'instabilité de la molécule **72**, nous avons préféré nous concentrer sur l'introduction de la fonction dithiolène dans un premier temps. En effet, cette molécule constitue un précurseur pour l'obtention d'un mime de la forme dihydro de la molybdoptérine.

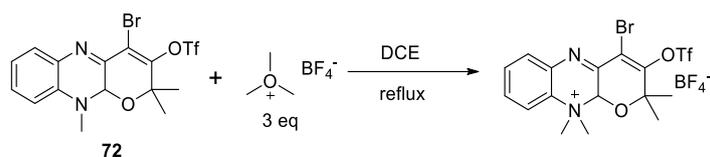


Schéma 24 : Méthylation de la molécule **72**.

Nous avons essayé le couplage carbone-soufre dans les conditions optimisées pour la molécule oxydée **61** (Schéma 10). Comme le montre le spectre de masse de la figure 19, nous obtenons une grande majorité de produit monosubstitué **73** (Schéma 25). Le couplage au niveau du brome est *a priori* plus difficile, mais la détection de **74** dans le spectre montre que celui-ci est possible. En comparaison avec **59**, la position bromée est moins réactive car l'aromaticité de la molécule a diminué avec la réduction de la première imine.

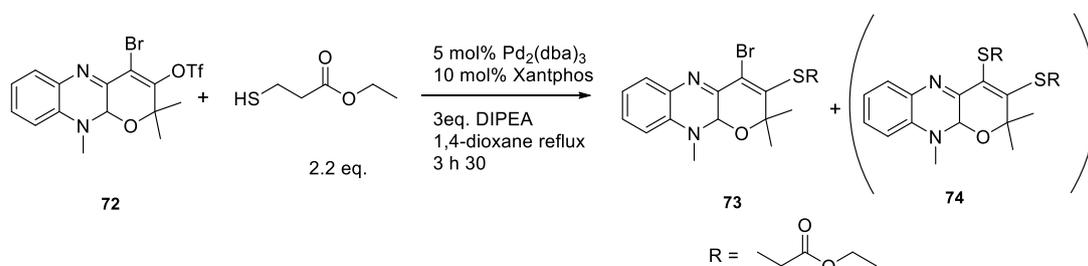


Schéma 25 : Couplage carbone-soufre sur la molécule **72**.

La molécule **73** ainsi obtenue se montre beaucoup plus stable que **72** et peut notamment être purifiée sur silice. Nous pouvons donc en conclure que l'instabilité constatée pour **72** est très probablement due à la présence du groupement triflate très réactif. Ceci peut expliquer le rendement assez faible de 31 % pour les deux étapes combinées lorsque nous travaillons à l'échelle du gramme. Nous avons essayé de répondre à ce problème en appliquant la même stratégie d'activation et réduction mais à partir de la molécule **58** (Schéma 9). Dans un premier temps, afin d'éviter une réaction sur l'énol celui-ci est protégé

par une réaction d'acétylation (Schéma 26). Puis après réaction avec le triméthylxonium tétrafluoroborate et traitement à l'eau nous obtenons la molécule **76** avec un rendement quasiment quantitatif. Nous pouvons remarquer que la méthylation a bien fonctionné comme nous l'espérons, mais également que l'énol est déprotégé lors du traitement de la réaction. En effet, la réaction entre l'excès de  $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  et l'eau produit du  $\text{HBF}_4$ , acide fort qui provoque la désacétylation de la molécule. Dans notre cas cela est un avantage, car ainsi nous pouvons ainsi nous passer d'une étape de déprotection. La réduction de l'imine peut alors être réalisée avec du cyanoborohydrure de sodium pour donner **77**.

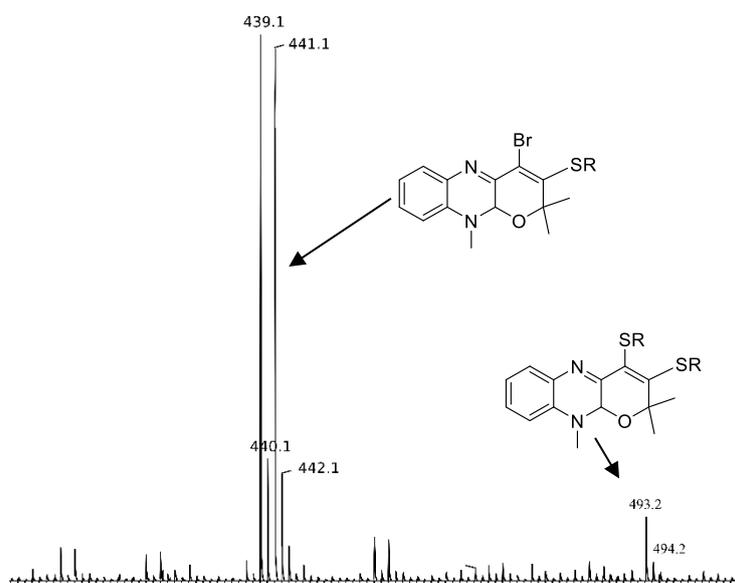


Figure 19 : Spectre de masse du brut de réaction du couplage carbone-soufre sur **72**.

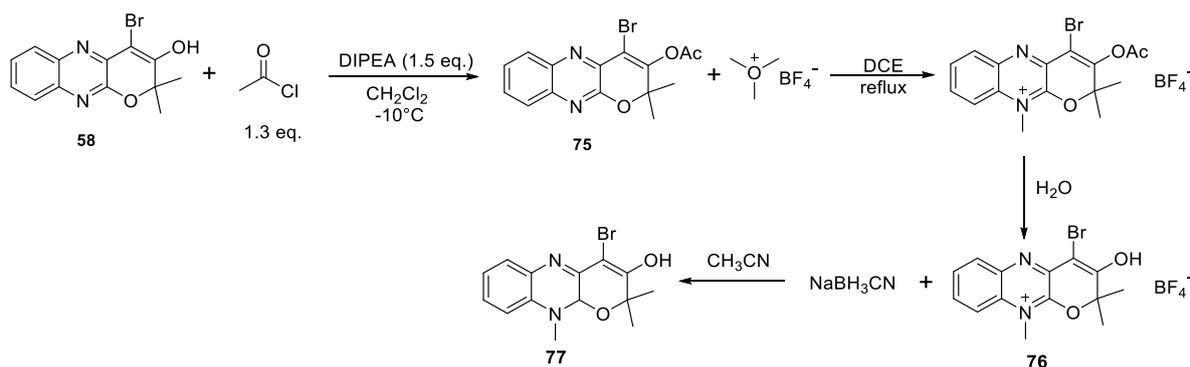


Schéma 26 : Réduction alternative en partant de **58**.

A partir de **77**, il ne reste plus que la réaction de triflation à réaliser pour aboutir au précurseur voulu **72**. Cependant, dans les mêmes conditions que pour l'obtention de **59** (Schéma 9) aucune réaction n'est observée. Nous avons pensé que l'énol était moins acide en raison de la diminution de l'aromaticité de la double liaison mais l'utilisation d'une base plus

forte (NaH) et/ou l'utilisation de chlorure de trifluoromethanesulfonyle à la place d'anhydride triflique ont conduit à la dégradation de la molécule (Schéma 27).

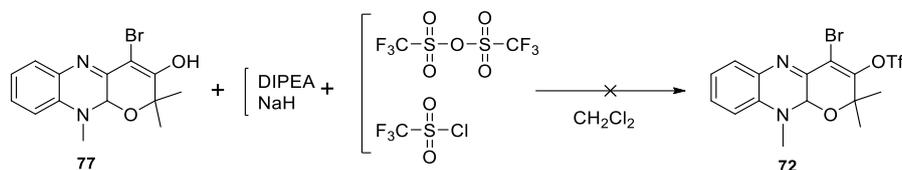


Schéma 27 : Tentative de triflation de la molécule 77.

Nous avons alors repris la molécule 73 pour lui appliquer les conditions de couplage afin de substituer l'atome de brome. En utilisant les mêmes conditions de réaction que précédemment nous obtenons la molécule disubstituée (74) voulue avec une conversion de 50% environ (critère RMN). Afin d'améliorer celle-ci, nous avons doublé la quantité de catalyseur, une conversion quasi totale est alors obtenue (Schéma 28). Il est intéressant de noter qu'un utilisant ces conditions optimisées l'obtention de 74 à partir de 72 est également possible. Cependant, on obtient alors un mélange 50:50 de produits monosubstitué 73 et disubstitué 74. Ces produits étant difficiles à séparer par chromatographie il est plus pratique de faire la réaction de substitution en deux temps, en isolant la molécule monosubstituée 73.

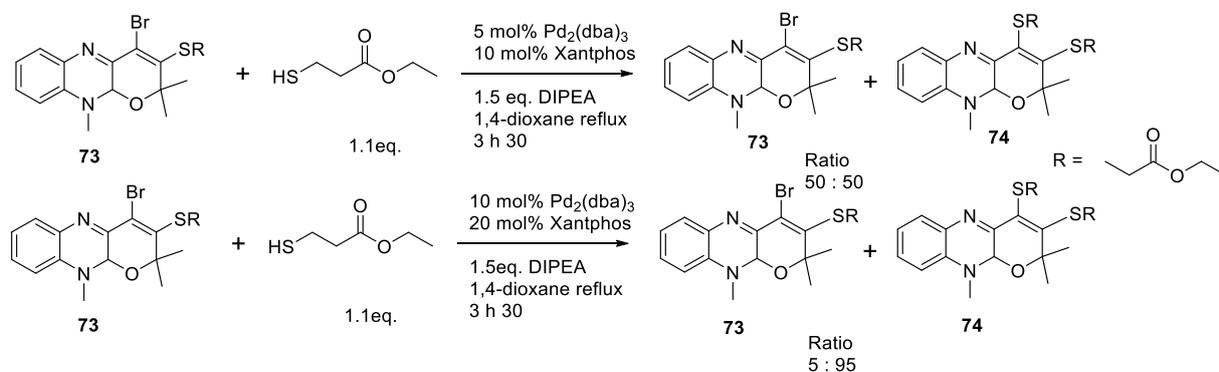


Schéma 28 : Optimisation du couplage à partir de la molécule 73.

Les spectres RMN des produits sont représentés figure 20. Dans ces deux spectres les déplacements chimiques des protons de(s) chaîne(s) des groupements thioéthers (entre 4,4 et 4,2 ppm, 3,4 et 3,2 ppm, à 2,6 ppm, et entre 1,3 et 1,2 ppm) sont comparables à ceux de la molécule oxydée, qpdt(R<sub>2</sub>). Les intégrations correspondent à la présence d'une chaîne pour la molécule 73 (Figure 20) et de deux chaînes pour la molécule 74. Dans les deux cas les protons les plus caractéristiques sont ceux du méthyle à environ 3 ppm (désignés par b) et celui du C-H (désigné par a) à 5,3 ppm. Dans la figure 21, les interactions les plus intéressantes du

spectre HMBC de la molécule **73** sont montrées. On observe une interaction entre les carbones c et d et les protons a et b. Des interactions entre a et b sont également visibles. Celles-ci confirment la méthylation sur l'azote le plus proche de l'oxygène et permettent surtout de nous assurer que la structure tricyclique de la molécule est préservée.

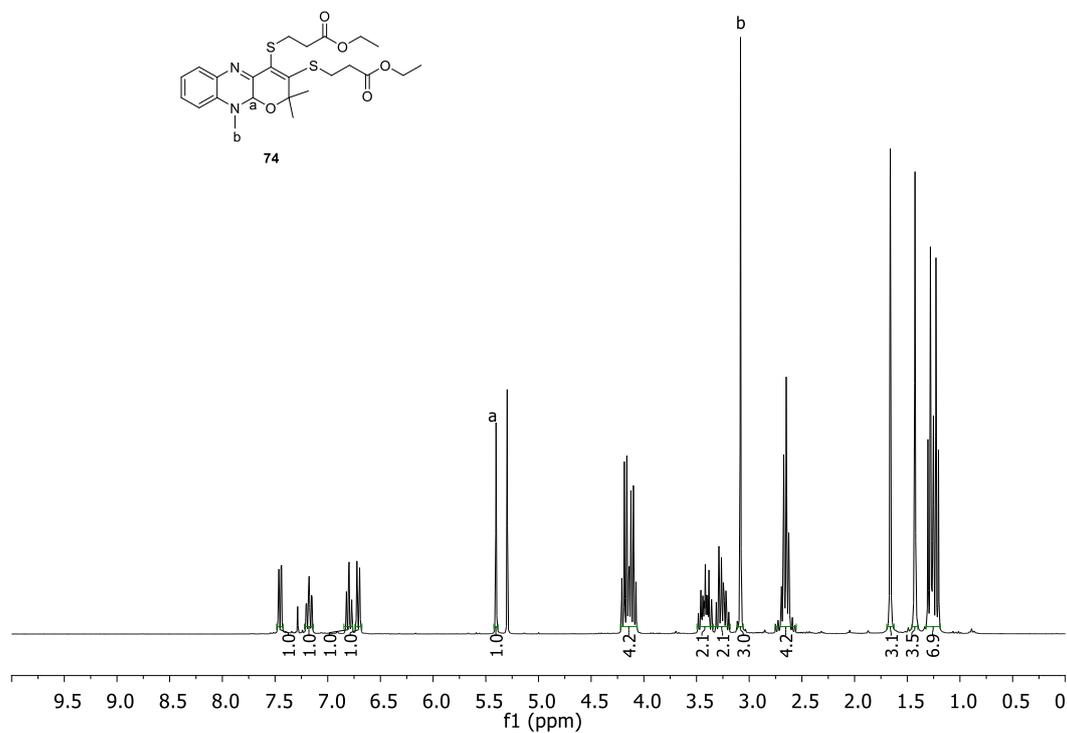
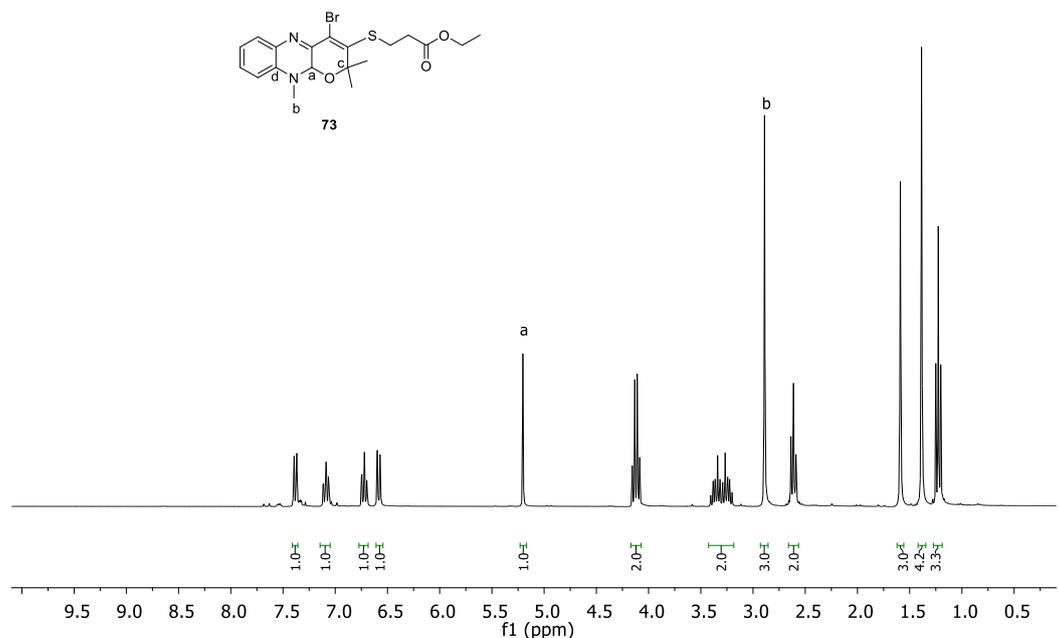


Figure 20 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  des molécules **73** et **74**.

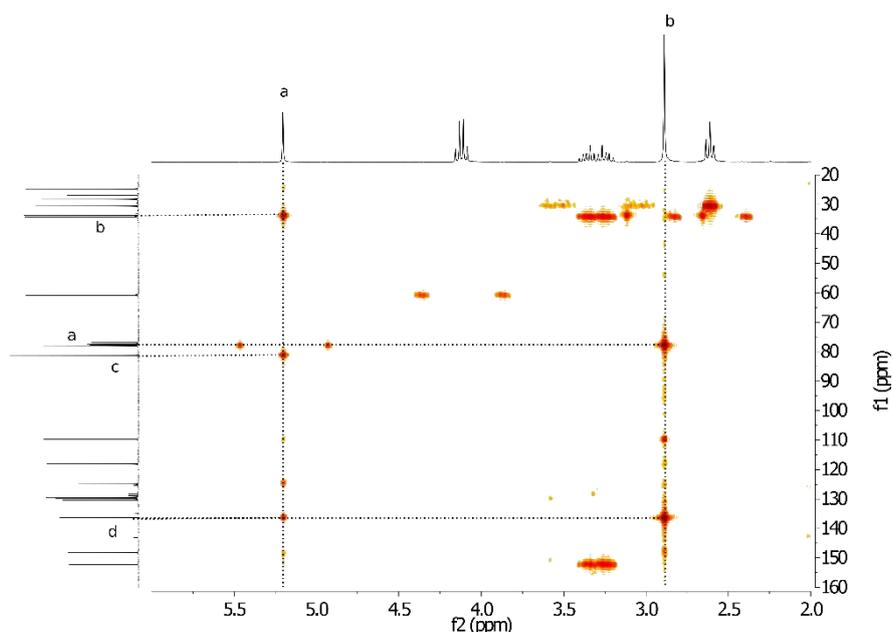
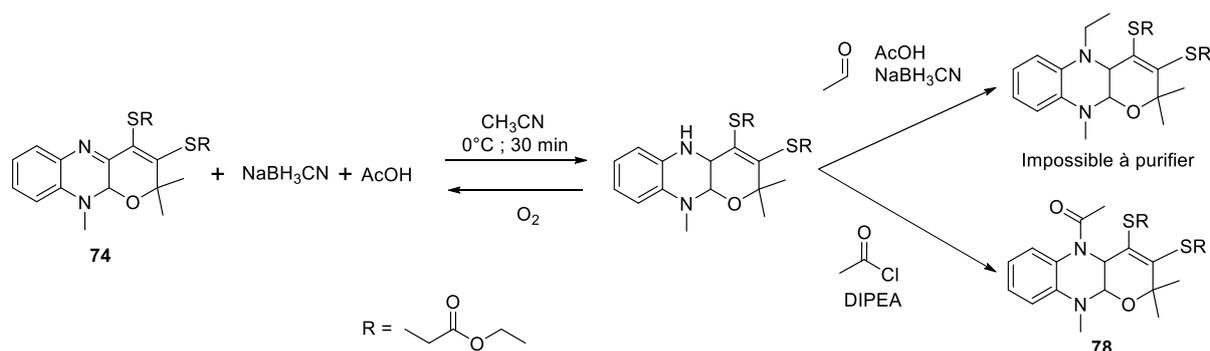
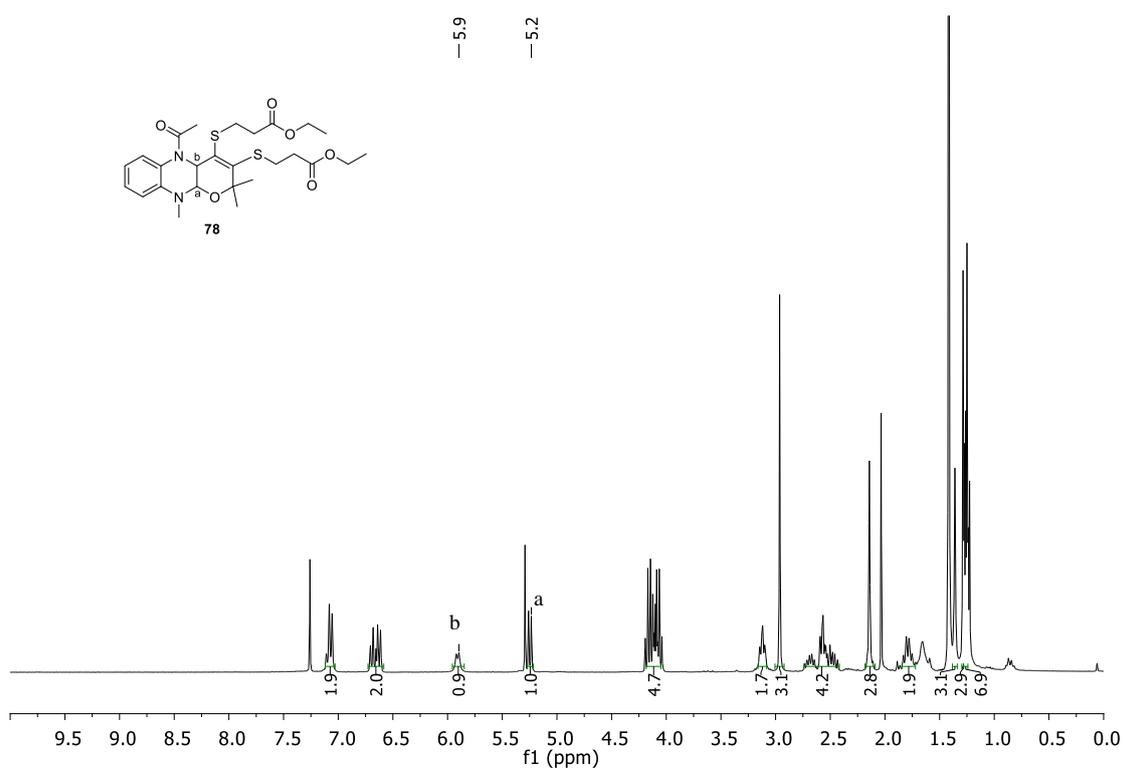


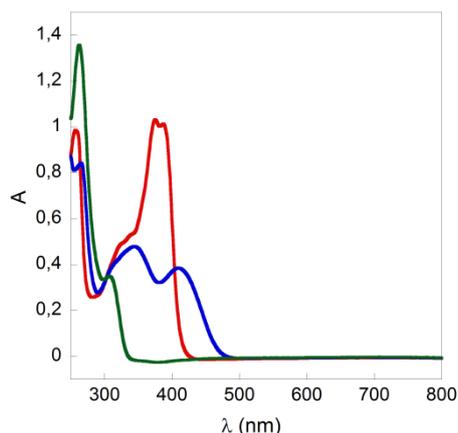
Figure 21 : Spectre HMBC partiel de la molécule 73.

Nous nous sommes alors concentrés sur la deuxième réaction de réduction du cycle pyrazine. Celle-ci fonctionne dans des conditions relativement douces avec du cyanoborohydrure de sodium en présence d'acide acétique (Schéma 29). Cependant, on a observé une réoxydation lente à l'air du produit obtenu. Ce ligand pourrait être conservé en boîte à gants mais il reste plus simple de protéger l'azote afin d'éviter la reformation de l'imine. Nous avons d'abord essayé une réaction d'amination réductrice ( $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ ). En effet, celle-ci peut être réalisée en « one-pot » juste après la réduction sans isolement ni traitement du produit intermédiaire. Cette réaction fonctionne très bien mais le produit obtenu n'est pas purifiable. Il semblerait qu'il reste fixé sur tous les supports que nous avons essayés (silice, silice neutralisée, alumine). Nous avons donc acétylé l'atome d'azote avec du chlorure d'acétyle en présence de DIPEA. Cette réaction est réalisée en conditions basiques alors que la réduction a lieu en conditions acides, il faut donc réaliser une extraction entre les deux réactions et un séchage sous vide long (pour éviter toute trace d'eau).

Le spectre RMN de la molécule acétylée 78 est représenté figure 22. Les deux signaux les plus intéressants sont les doublets à 5,2 et 5,9 ppm avec une constante de couplage  $J = 7,5$  Hz. Ceux-ci correspondent aux protons  $\text{H}_a$  et  $\text{H}_b$  et confirment la réduction à 4 électrons. Une expérience NOESY permet de confirmer que ces deux protons présentent une configuration cis. Ceci est particulièrement intéressant puisque dans le ligand naturel mpt ces deux protons sont également en cis, nous avons donc synthétisé un assez bon mime structural.

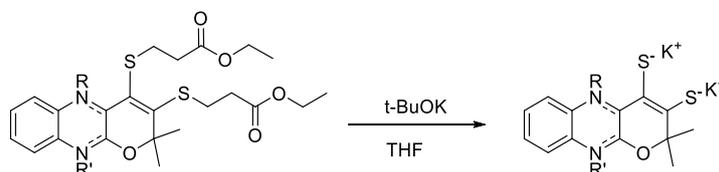

**Schéma 29** : Réduction et protection du ligand réduit à 2 e<sup>-</sup>

**Figure 22** : Spectre RMN <sup>1</sup>H du ligand réduit à 4 e<sup>-</sup> **78**.

Dans la figure 23 les spectres UV-VIS des deux ligands synthésés sont comparés au ligand oxydé protégé (**61**). Les changements les plus notables sont dans la région comprise entre 350 et 450 nm qui correspond à des transitions  $\pi\text{-}\pi^*$ . La diminution d' $\epsilon$  entre qpdt et **74** montre que la conjugaison de la molécule a bien diminué en réduisant la première fonction imine. Le changement le plus notable est visible pour le ligand totalement réduit (**78**) pour lequel la perte d'aromaticité décale les bandes d'absorption vers les hautes énergies.

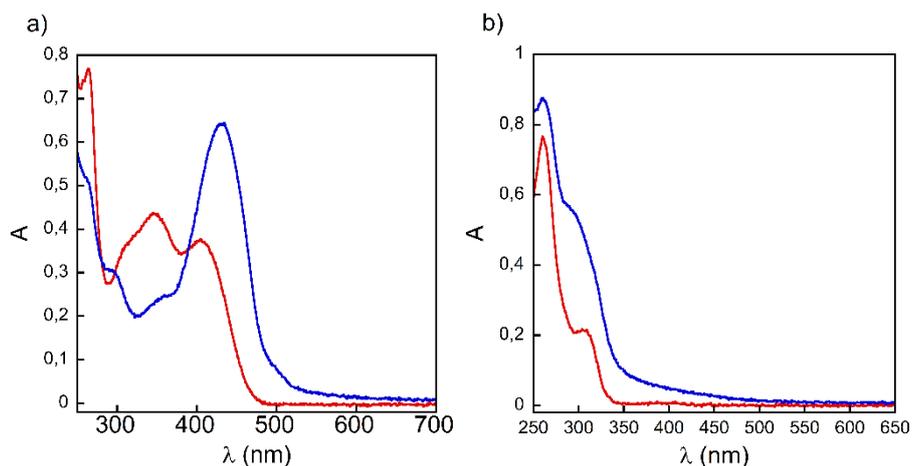


**Figure 23** : Spectres UV-VIS des trois ligands à  $5 \cdot 10^{-5}$  M (**61**, ligne rouge ; **74**, ligne bleue ; **78**, ligne verte).

Afin de vérifier que les molécules synthétisées puissent être des ligands, il faut s'assurer que les atomes de soufre puissent être déprotégés. Il a été montré pour le ligand qpdt( $R_2$ ) que l'utilisation de 4 équivalents et *ter*-butanolate de potassium permettait d'obtenir le dithiolate correspondant grâce à une réaction de retro-Michael (Schéma 30)<sup>[10-12]</sup>. Nous avons donc vérifié par spectroscopie UV-VIS que cette réaction était également possible (Figure 24). Dans les deux cas, nous observons des changements importants pour les transitions  $\pi-\pi^*$  après ajout de *t*-BuOK. Pour **74** (Figure 24a), le décalage de l'absorption vers les plus basses énergies est compatible avec l'apparition de charges délocalisées sur l'ensemble du système aromatique. Pour **78** (Figure 24b), seule la bande initialement à 308 nm est affectée. Nous pouvons donc attribuer cette bande à la transition  $\pi-\pi^*$  de la double liaison dithiolène, et celle à 260 nm à la même transition mais pour le groupement phényle. L'augmentation d'absorbance et le léger décalage de la bande du dithiolène après l'ajout de *t*BuOK traduisent là aussi l'apparition de charges négatives et donc l'efficacité de la déprotection.



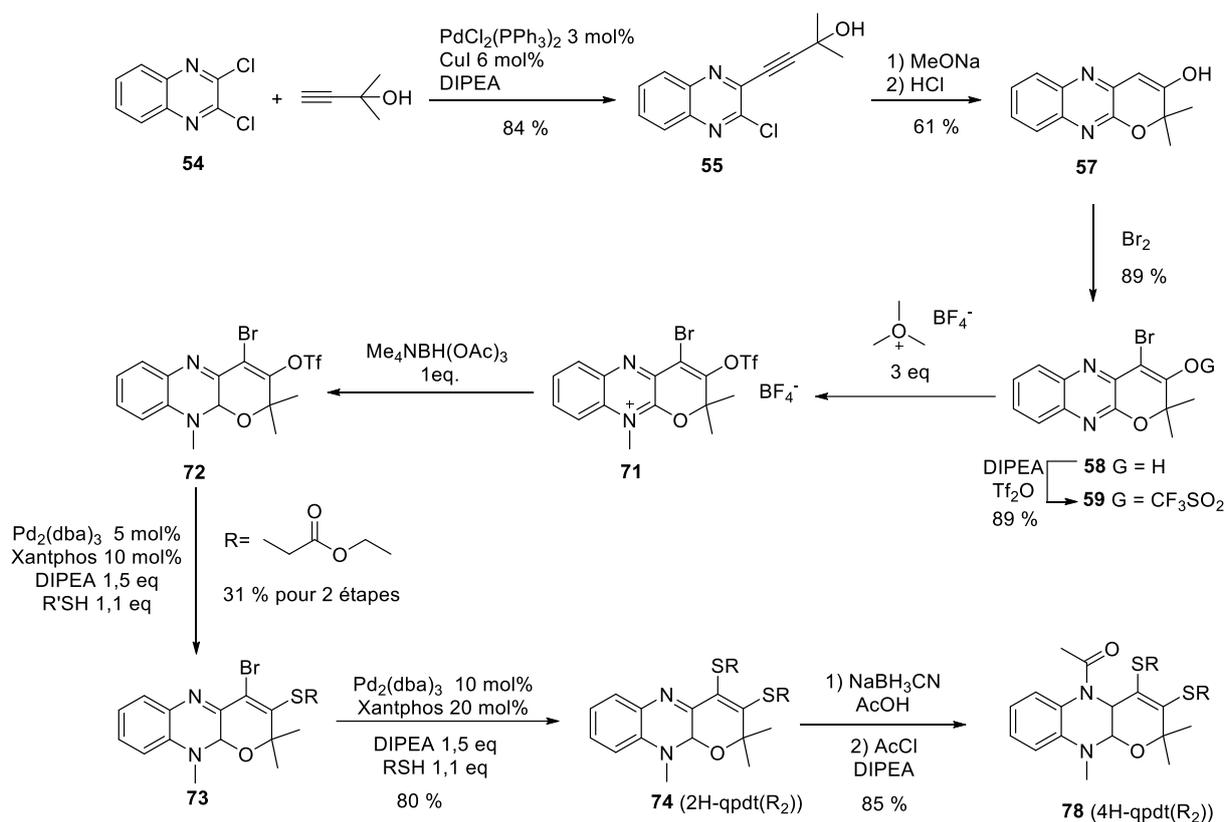
**Schéma 30** : Déprotection des ligands synthétisés via une réaction de retro-Michael



**Figure 24** : Etude par spectroscopie UV-VIS de la déprotection de **74** (gauche) et **78** (droite). a) Spectre de **74** en solution dans le THF avant (rouge) et après ajout de 4 eq. de *t*BuOK (bleue). b) Spectre de **78** en solution dans le THF avant (rouge) et après ajout de 4 eq. de *t*BuOK (bleue).

## I.5 Conclusion

Nous sommes donc arrivés à obtenir un ligand mimant la molybdoptérine présentant un cycle tetrahydropyrazine et une fonction dithiolène protégée (4H-qpdt(R<sub>2</sub>), **78**). La synthèse est réalisée en 10 étapes avec un rendement global de 8,5 % (Schéma 31). Ces synthèses peuvent être réalisées à l'échelle de plusieurs grammes. Le rendement global est principalement limité par l'étape de première réduction (7<sup>ème</sup> étape), celle-ci conduisant à une molécule particulièrement instable (**72**). L'obtention du ligand protégé 2H-qpdt(R<sub>2</sub>) (**74**) présentant un cycle pyrazine réduit à deux électrons et protons (8 étapes, rendement global de 10 %) est intéressante. Il constitue en effet un mime de la forme dihydropyranoptérine trouvée dans de nombreuses enzymes<sup>[17]</sup>. Elle nous permet également d'étudier les effets des différents états d'oxydation du cycle pyrazine sur les propriétés des complexes correspondants. Finalement, la réaction d'ouverture rencontrée en présence du dithionite de sodium permet de mettre en évidence une instabilité du ligand qpdt que nous n'avions pas anticipée. Celle-ci justifie, en plus de l'intérêt bio-mimétique, l'importance de l'obtention de ligands présentant un cycle pyrazine réduit.



**Schéma 31** : Résumé de la synthèse des molécules 2H-qpdt( $\text{R}_2$ ) (**74**) et 4H-qpdt( $\text{R}_2$ ) (**78**).

---

**Références**

- [1] U. Ryde, C. Schulzke, K. Starke, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2009**, *14*, 1053–1064.
- [2] B. Bradshaw, A. Dinsmore, D. Collison, C. D. Garner, J. A. Joule, *J. Chem. Soc.- Perkin trans. 1* **2001**, *0*, 3232–3238.
- [3] B. Bradshaw, D. Collison, C. D. Garner, J. A. Joule, *Chem. Commun.* **2001**, 123–124.
- [4] B. Bradshaw, A. Dinsmore, W. Ajana, D. Collison, C. D. Garner, J. A. Joule, *J. Chem. Soc.- Perkin Trans. 1* **2001**, *0*, 3239–3244.
- [5] A. Dinsmore, C. David Garner, J. A. Joule, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3291–3302.
- [6] L. Marbella, B. Serli-Mitasev, P. Basu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3996–3998.
- [7] I. V. Pimkov, B. Serli-Mitasev, A. A. Peterson, S. C. Ratvasky, B. Hammann, P. Basu, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 17057–17072.
- [8] B. R. Williams, Y. Fu, G. P. A. Yap, S. J. N. Burgmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19584–19587.
- [9] B. R. Williams, D. Gisewhite, A. Kalinsky, A. Esmail, S. J. N. Burgmayer, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8214–8222.
- [10] Jean-Philippe Porcher. Synthèse de complexes bioinspirés de Mo et W catalyseurs pour la réduction des protons. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français.
- [11] J.-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, E. Derat, L.-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14090–14093.
- [12] J.-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, L.-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 4447–4453.
- [13] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46–49.
- [14] D. E. Ames, M. J. C. Mitchell, C. C. Takundwa, *J Chem Res - M* **1985**, 1683–1696.
- [15] T. Itoh, T. Mase, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4587–4590.
- [16] T. Itoh, T. Mase, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3687–3689.
- [17] R. A. Rothery, B. Stein, M. Solomonson, M. L. Kirk, J. H. Weiner, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109*, 14773–14778.
- [18] H. Adamson, A. N. Simonov, M. Kierzek, R. A. Rothery, J. H. Weiner, A. M. Bond, A. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, 201516869.
- [19] Lee Chi Chung, Sickerman Nathaniel S., Hu Yilin, Ribbe Markus W., *ChemBioChem* **2016**, *17*, 453–455.
- [20] R. Hille, C. Schulzke, M. L. Kirk, Eds. , in *Metallobiology*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2016**, pp. P001–P004.
- [21] S. Goswami, A. K. Adak, *Tetrahedron Lett.* **octobre 1**, *46*, 221–224.
- [22] M. Viscontini, R. Provenzale, S. Ohlgart, J. Mallevalle, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1202–1207.
- [23] B. Schircks, J. H. Bieri, M. Viscontini, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 248–252.
- [24] B. Schircks, J. H. Bieri, M. Viscontini, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1639–1643.
- [25] R. Soyka, W. Pfeleiderer, R. Prewo, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 808–826.
- [26] M. D. Lopez, M. L. Quijano, A. Sanchez, M. Nogueras, J. N. Low, *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, *38*, 727–736.
- [27] K. Clinch, D. K. Watt, R. A. Dixon, S. M. Baars, G. J. Gainsford, A. Tiwari, G. Schwarz, Y. Saotome, M. Storek, A. A. Belaidi, et al., *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 1730–1738.
- [28] J. R. Russell, C. D. Garner, J. A. Joule, *J. Chem. Soc. [Perkin 1]* **1992**, 1245.
- [29] R. Engqvist, B. Stensland, J. Bergman, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4495–4500.

- [30] D. Heyes, R. S. Menon, C. I. F. Watt, J. Wiseman, P. Kubinski, *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 689–700.
- [31] M. Schmittl, M. Lal, K. Graf, G. Jeschke, I. Suske, J. Salbeck, *Chem. Commun.* **2005**, 5650.
- [32] A. M. McKinney, K. R. Jackson, R. N. Salvatore, E.-M. Savrides, M. J. Edattel, T. Gavin, *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, *42*, 1031–1034.
- [33] R. I. Higuchi, K. L. Arienti, F. J. López, N. S. Mani, D. E. Mais, T. R. Caferro, Y. O. Long, T. K. Jones, J. P. Edwards, L. Zhi, et al., *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 2486–2496.

# Chapitre II

## **Complexes CoCp(dithiolène) : Caractérisations des ligands bio-inspirés**



# Sommaire

|  |    |
|--|----|
| II.1 Synthèse à partir de la forme ouverte de qpdt .....                             | 75 |
| II.2 Complexes de type Co <sup>III</sup> Cp(dithiolène) .....                        | 77 |
| II.2.1 Synthèses et propriétés structurales .....                                    | 77 |
| II.2.2 Comparaison des propriétés électroniques .....                                | 80 |
| II.3 Réactivité des ligands sur les complexes Co <sup>III</sup> Cp(dithiolène) ..... | 82 |
| II.3.1 Réactivité du ligand qpdt .....   | 82 |
| II.3.2 Réactivité du ligand 2H-qpdt .....  | 87 |
| II.4 Conclusion .....  | 91 |
| Références .....   | 92 |



Dans ce chapitre nous nous intéressons aux complexes de type  $\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(\text{dithiolène})$  synthétisés à partir des ligands obtenus dans le chapitre I. L'utilisation de ce type de complexe pour caractériser les ligands mimant le mpt est une stratégie mise en place par Joule et Garner<sup>[1-5]</sup>. En effet, ces complexes sont stables à l'air, purifiables sur silice et diamagnétiques. Ils forment une plateforme parfaite pour démontrer la capacité à complexer des ligands tout en évitant les complications de caractérisations associées à d'autres précurseurs métalliques : paramagnétisme ou instabilité à l'air. De plus, ils sont relativement facilement cristallisables ce qui permet d'avoir une visualisation structurale des ligands. Finalement, ce type de complexe est rédox actif et peut subir une réduction réversible à 1 électron<sup>[6,7]</sup>. Ainsi, on peut évaluer assez facilement l'influence des modifications des ligands sur les propriétés électroniques des complexes correspondants.

## II.1 Synthèse à partir de la forme ouverte de qpdt

Nous avons décidé d'appliquer dans un premier temps cette méthode à la molécule ouverte **70** (cf. chapitre I). En effet, même si ce ligand ne constitue pas un mime de mpt, il présente une fonctionnalité thiols-thiolène assez rare. Seuls quelques complexes ont été obtenus par sérendipité avec de tels ligands et caractérisés structurellement<sup>[8-10]</sup>. Nous voulions donc voir si cette molécule pouvait être utilisée en tant que ligand. La fonction amide pouvant être déprotonée pendant l'étape de déprotection des atomes de S, nous avons décidé de procéder à une réaction méthylation par l'action de MeI en présence de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (Schéma 32). On obtient **79** avec un rendement de 86 %.

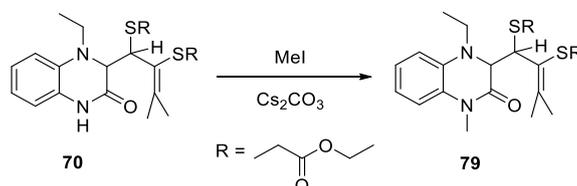
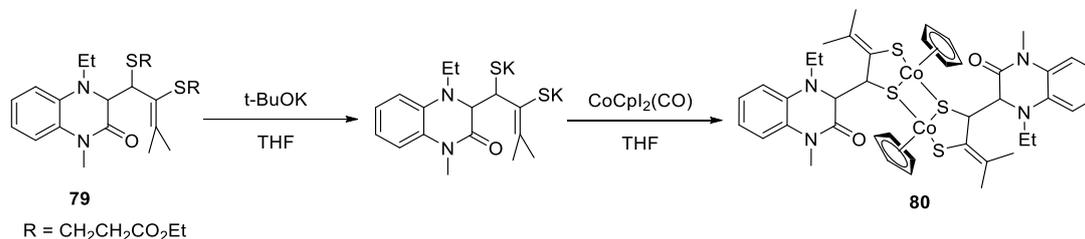


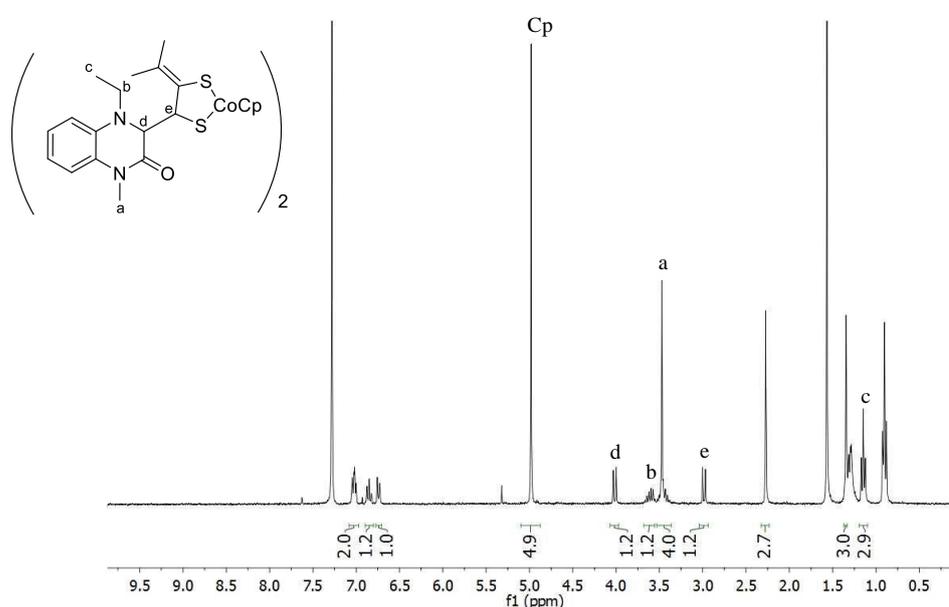
Schéma 32 : Méthylation de **70**.

Ensuite, les atomes de soufre sont déprotégés avec un excès de *t*-BuOK pour donner un dithiolate. Cet intermédiaire n'est pas isolé et le précurseur métallique  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{CpI}_2(\text{CO})]$ <sup>[11,12]</sup> est directement ajouté pour donner le complexe **80** avec un rendement de 32 % (Schéma 33). Ce complexe est stable et peut être purifié par chromatographie sur

colonne de silice. Il a été caractérisé par RMN, le spectre des protons est représenté ci-dessous (Figure 25). On retrouve bien les protons caractéristiques du ligand : méthyle sur l'amide à 3,5 ppm, éthyle sur l'amine à 1,2 et 3,4-3,6 ppm et doublets de la liaison réduite à 3 et 4 ppm. Le signal du cyclopentadiényle est lui à 5 ppm.

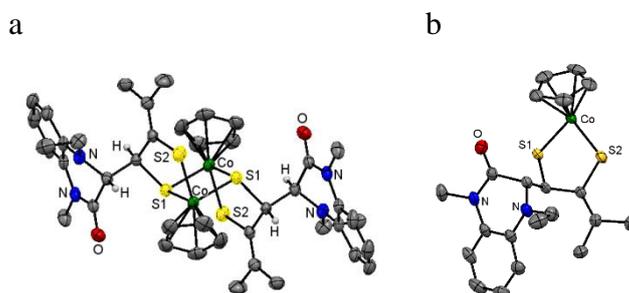


**Schéma 33** : Synthèse du complexe **80** à partir de **79**.



Des cristaux ont été obtenus par diffusion de pentane dans une solution de **80** dans le dichlorométhane. Le complexe cristallise sous forme de dimère (Figure 26-a) avec les atomes de soufre des thiols (S1) du ligand en pont entre deux cobalts. Cette structure est parfaitement symétrique et présente un centre d'inversion en son centre. Pour mieux visualiser la structure du ligand, seule l'unité asymétrique est représentée dans la figure 26-b. Comme on peut s'y attendre la liaison Co-thiolate (Co-S1) est légèrement plus longue que celle Co-thiolène (Co-S2) (2.2598 Å vs. 2.2429 Å). Dans la littérature des complexes de cobaltcyclopentadiényl dithiolène, la dimérisation des complexes de Co<sup>III</sup> est un phénomène rare, seuls les complexes de la famille des bdt (benzènedithiolène) cristallisent sous forme de dimères<sup>[6,13,14]</sup>. Il a été

montré que ceux-ci sont en équilibre avec les monomères en solution<sup>[13]</sup>. **80** constitue le premier exemple de complexe de cobalt stable lié à une fonctionnalité thiol-thiolène.

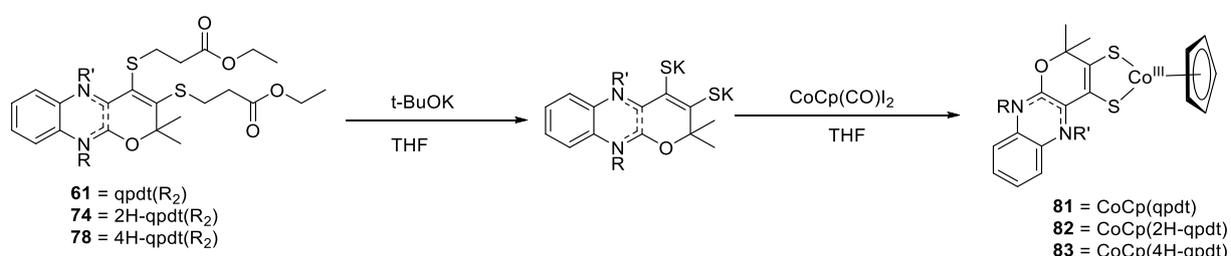


**Figure 26 :** Structure cristallographique du complexe **80** (a) et représentation de l'unité asymétrique (b). Certains atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

## II.2 Complexes de type Co<sup>III</sup>Cp(dithiolène)

### II.2.1 Synthèses et propriétés structurales

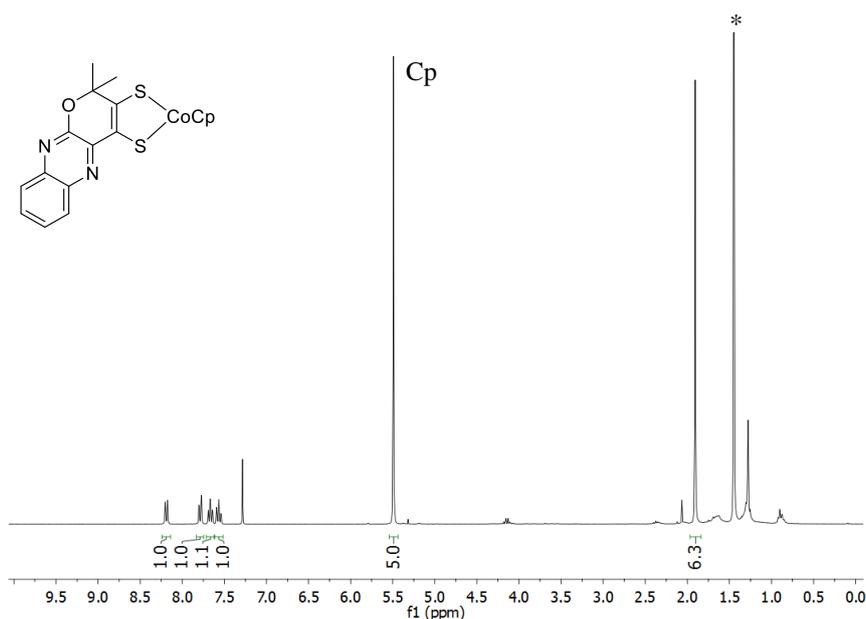
De la même manière que pour le ligand ouvert les complexes de cobalt(III) cyclopentadiényle ont été synthétisés avec les deux ligands **74** et **78** (*cf.* chapitre I). Pour pouvoir étudier les effets de la réduction du cycle pyrazine sur les propriétés des complexes le ligand qpdt(R<sub>2</sub>) (**61**) a également été utilisé. La méthodologie de synthèse est la même que précédemment : 4 équivalents de t-BuOK sont ajoutés aux ligands pour déprotéger les atomes de soufre puis [Co<sup>III</sup>CpI<sub>2</sub>(CO)] est directement ajouté (Schéma 34). Les complexes neutres ainsi obtenus sont alors extraits et purifiés par chromatographie sur colonne de silice.



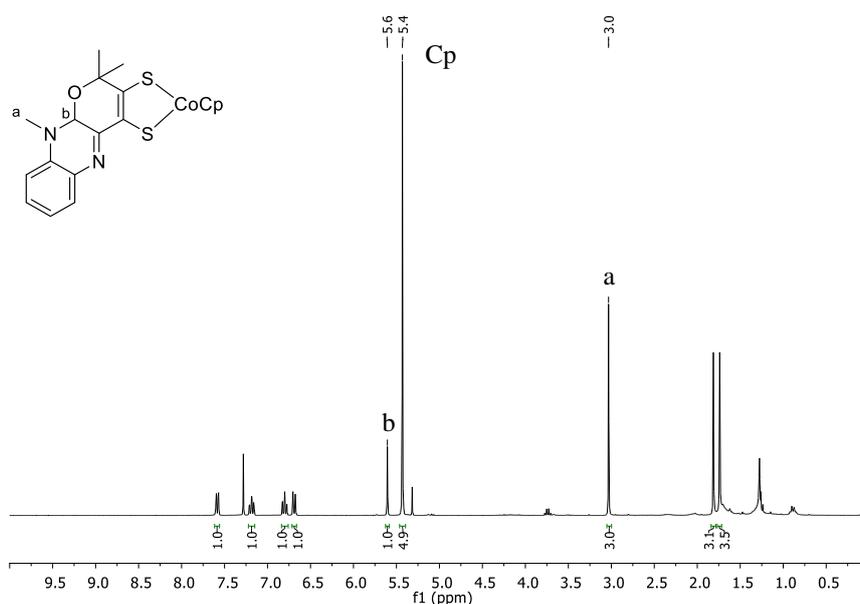
**Schéma 34 :** Synthèse des complexes Co<sup>III</sup>Cp(dithiolène).

Les trois complexes obtenus ont été caractérisés par spectrométrie de masse. Pour les trois complexes un massif à M+1 est visible en mode positif ce qui correspond à la masse des

complexes protonés dans le spectromètre. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont également été enregistrés. Les spectres  $^1\text{H}$  des complexes sont représentés figure 27, figure 28 et figure 29. On retrouve les pics caractéristiques des ligands avec notamment pour  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(2\text{H-qpdt})]$  les protons du  $\text{N-CH}_3$  à 3 ppm et le proton  $\text{CH}$  à 5.6 ppm. Pour  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(4\text{H-qpdt})]$ , on visualise entre autres, les protons des groupements protecteurs des atomes d'azote à 2.9 ppm ( $\text{N-CH}_3$ ) et 2.3 ppm ( $\text{NCOCH}_3$ ) ainsi que les protons dus à la réduction du cycle pyrazine à 5.2 et 5.9 ppm.



**Figure 27 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(\text{qpdt})]$  dans  $\text{CDCl}_3$ , les signaux marqués par des \* correspondent à des molécules de solvants.



**Figure 28 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **82** dans  $\text{CDCl}_3$ .

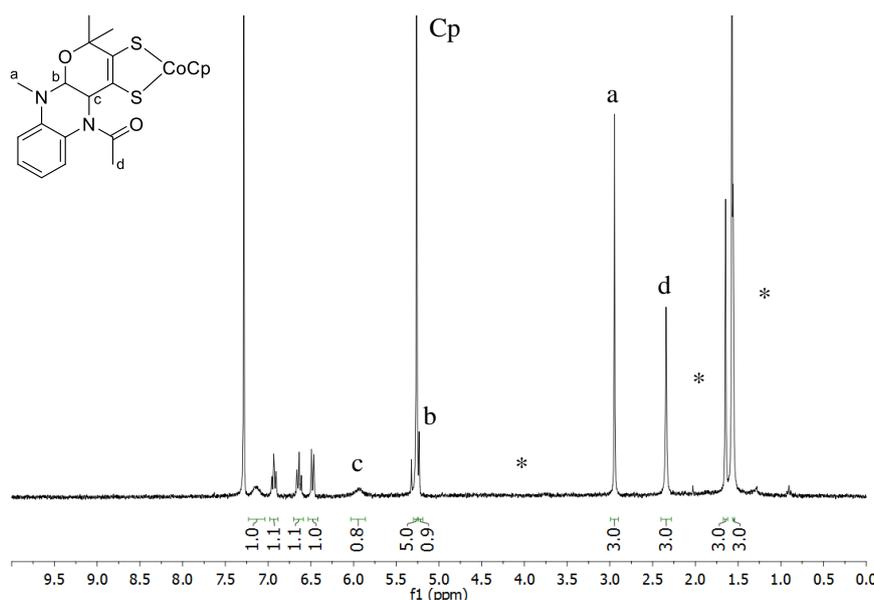
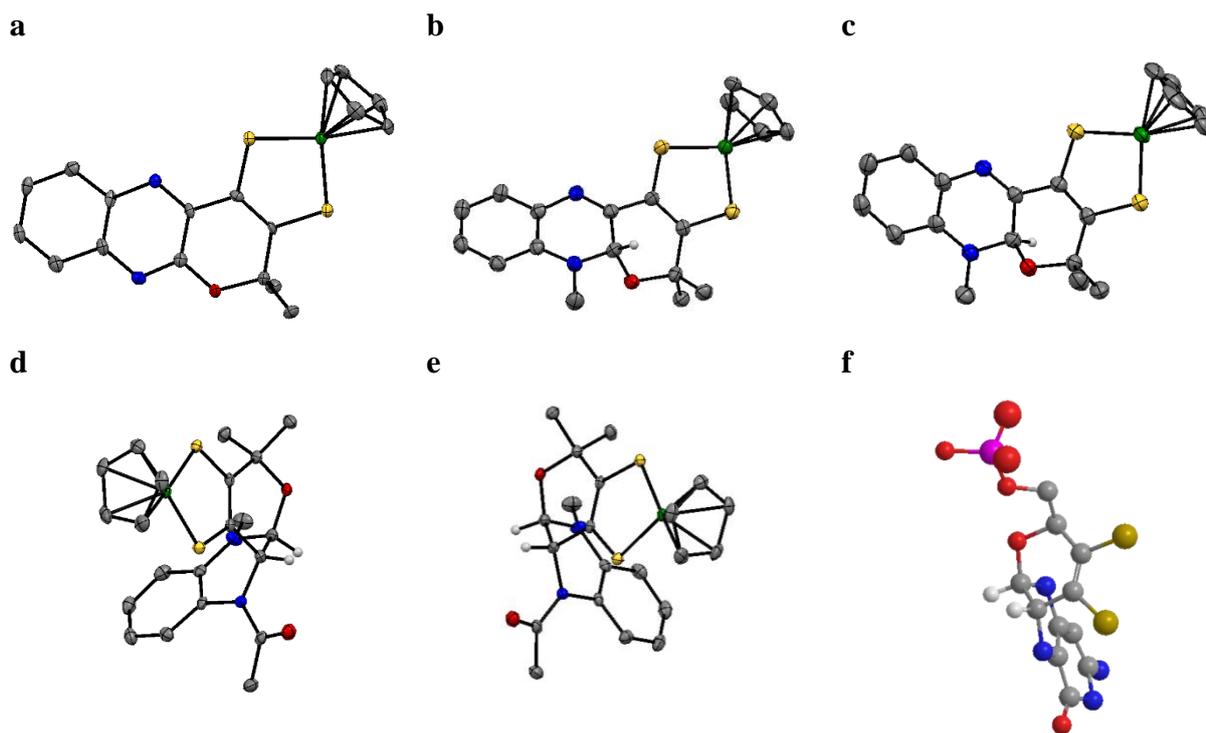


Figure 29 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **83** dans  $\text{CDCl}_3$

Ce type de complexes a l'avantage de cristalliser relativement facilement. Nous avons ainsi pu obtenir les structures des trois complexes d'intérêt (Figure 30). Les caractéristiques de ces trois complexes sont en accord avec les autres complexes de type CoCp(dithiolène) de la littérature. En effet, pour les trois complexes le plan du Cp est perpendiculaire à celui formé par  $\text{CoS}_2$  donnant ainsi des complexes avec une géométrie à « tabouret de piano à deux pieds ». Les longueurs de liaison listées dans le tableau 4 (Co-S, S-C et C-C<sub>dithiolène</sub>) sont aussi en accord avec les valeurs moyennes de la littérature. Finalement, les angles S-Co-S formés par la coordination des ligands au cobalt ont des valeurs typiques proches de  $90^\circ$ .

Il est intéressant de noter que pour les deux complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(2\text{H-qpdt})]$  et  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(4\text{H-qpdt})]$  deux énantiomères sont trouvés dans la maille. Ce résultat est en accord avec les résultats de la synthèse des ligands (voir chapitre I). En effet, la première réaction de réduction de la pyrazine n'est pas stéréosélective, il est donc normal de trouver les deux énantiomères *R* et *S* dans le ligand (Figure 30b et c). En revanche, comme nous l'avons montré par les expériences NOESY en RMN, la deuxième réduction est sélective, seules les configurations *cis* (*RR* et *SS*) étant obtenus (Figure 30d et e). La structure de  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(4\text{H-qpdt})]$  permet aussi de visualiser l'effet de la réduction complète du cycle pyrazine sur la structure du ligand. Celui-ci subit des torsions importantes, les cycles pyrazine et pyrane n'étant plus du tout dans le même plan. A titre de comparaison une représentation en 3D du ligand naturel mpt est montrée en figure 30f. Celui-ci présente une configuration *cis* (*RR*). On voit ainsi que sur le plan structural le ligand 4H-qpdt constitue un assez bon mime.



**Figure 30 :** Structures aux rayons X des différents complexes **81** (a), **82** (b et c), **83** (d et e) et représentation simplifiée en 3D du ligand mpt. Pour plus de clarté seuls certains atomes d'hydrogène sont montrés.

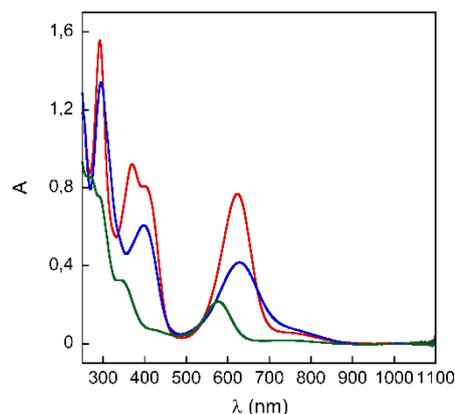
**Tableau 4 :** Distances sélectionnées des différents complexe en comparaison avec les valeurs de la littérature<sup>[6]</sup>.

|  | Co-S1       | Co-S2       | S1-C1       | S2-C2       | C1-C2       | S1-Co-S2   |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| <b>CoCp(qpdt)</b>                              | 2.113(2) Å  | 2.120(2) Å  | 1.719(6) Å  | 1.726(7) Å  | 1.38(1) Å   | 92.03(7)°  |
| <b>CoCp(2H-qpdt)</b>                           | 2.109(1) Å  | 2.123(1) Å  | 1.731(3) Å  | 1.721(4) Å  | 1.358(5) Å  | 91.90(4)°  |
| <b>CoCp(4H-qpdt)</b>                           | 2.1120(7) Å | 2.1211(7) Å | 1.722(2) Å  | 1.727(2) Å  | 1.361(3) Å  | 91.32(2)°  |
| <b>Intervalle de valeurs de la littérature</b> | 2.10–2.13 Å | 2.10–2.13 Å | 1.71–1.73 Å | 1.71–1.73 Å | 1.33–1.37 Å | 90.9–93.0° |

## II.2.2 Comparaison des propriétés électroniques

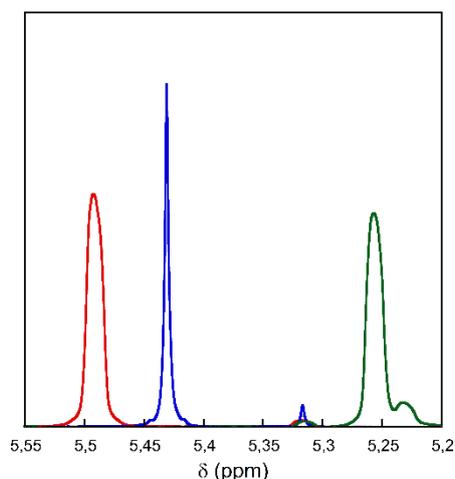
La synthèse de ces trois complexes nous permet d'évaluer les effets de la réduction du cycle pyrazine sur les propriétés électroniques des ligands. Dans un premier temps nous pouvons nous intéresser aux spectres UV-Vis des 3 complexes (Figure 31). Ils montrent tous les mêmes caractéristiques : une transition d-d entre 700 et 800 nm, une absorbance vers 600 nm correspondant à une LMCT de la  $\pi$  du dithiolène vers la  $d\pi^*$  du cobalt<sup>[6]</sup>, et les transitions  $\pi-\pi^*$  des ligands, que nous avons attribuées au chapitre I, entre 300 et 400 nm. On constate

que l'intensité de la bande LMCT diminue avec la réduction. En termes d'énergie, les complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(\text{qpdt})]$  et  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(2\text{H-qpdt})]$  sont proches ( $\lambda_{\text{max}} = 623 \text{ nm}$  et  $629 \text{ nm}$  respectivement) alors que cette bande est plus haute en énergie ( $\lambda_{\text{max}} = 577 \text{ nm}$ ) pour le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(4\text{H-qpdt})]$ . Ces résultats sont en accord avec le décalage de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour les ligands (voir chapitre I).



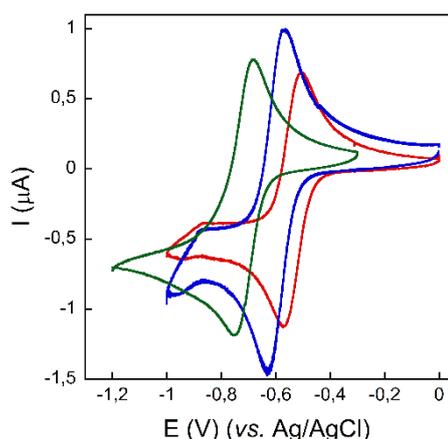
**Figure 31** : Spectres UV-VIS des complexes **81** (rouge), **82** (bleue) et **83** (verte) à  $5.10^{-5} \text{ M}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Les signaux des protons du ligand cyclopentadiényle en RMN  $^1\text{H}$  sont représentés en figure 32. Le blindage de ces signaux est directement lié au caractère donneur des ligands. On les retrouve à 5,49 ppm pour  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(\text{qpdt})]$ , 5,43 ppm pour  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(2\text{H-qpdt})]$  et 5,26 ppm  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(4\text{H-qpdt})]$ . Ainsi ces déplacements chimiques montrent que le ligand oxydé est plus attracteur que celui réduit à  $2 e^-$  qui est lui-même plus attracteur que le ligand réduit à  $4 e^-$ . On peut aussi conclure que c'est la deuxième réduction qui a le plus d'effet, celle-ci rompant la conjugaison entre la double liaison dithiolène et le système aromatique.



**Figure 32** : Zoom sur les signaux des Cp en RMN  $^1\text{H}$  des complexes **81** (rouge), **82** (bleue) et **83** (verte).

Ces complexes ont également été caractérisés par cyclovoltammétrie (Figure 33). Les trois complexes présentent une vague réversible correspondant à la réduction du  $\text{Co}^{\text{III}}$  en  $\text{Co}^{\text{II}}$  à -0.53 V pour  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(\text{qpdt})]$ , -0.59 V pour  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(2\text{H-qpdt})]$  et -0.72 V pour  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(4\text{H-qpdt})]$  (tous les potentiels sont donnés par rapport à la référence  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$  sauf mention contraire). Or, plus cette vague présente un potentiel négatif, plus la réduction est difficile et donc plus le ligand est donneur. On distingue ainsi la même tendance qu'en RMN.



**Figure 33 :** Cyclovoltammogrammes des complexes **81** (rouge), **82** (bleue) et **83** (verte) à 0.5 mM dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0,1 M de TBAP comme électrolyte). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail en carbone vitreux ( $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ).

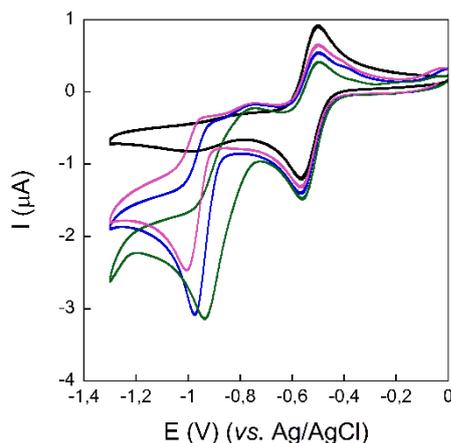
### II.3 Réactivité des ligands sur les complexes $\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(\text{dithiolène})$

Ces complexes étant très stables et facilement caractérisables, nous avons voulu évaluer la réactivité de ces ligands une fois complexés.

#### II.3.1 Réactivité du ligand qpdt

Nous nous sommes d'abord intéressés aux réactions de réduction sur ligand oxydé qpdt. Nous voulions voir si la coordination du ligand à un métal conduisait à une réactivité différente que lorsqu'on travaillait avec le ligand protégé (chapitre I). Ce complexe s'est montré inerte vis-à-vis des réactions avec des borohydrures ( $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ ,  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  ou  $\text{NaBH}_4$ ) ou avec le dithionite de sodium. Nous avons alors essayé de réduire le ligand en conditions électrochimiques. En effet, il a été montré que la réduction de pyrazine était

possible dans ces conditions<sup>[15]</sup>. Comme nous venons de le voir le complexe **81** présente une vague réversible à -0,53 V correspondant au couple  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ . Lors de l'ajout d'acide acétique on observe l'apparition d'une vague irréversible à -1,0 V (Figure 34). Cette vague augmente peu en intensité lors de l'ajout d'acide mais se déplace légèrement vers les potentiels positifs. On peut donc exclure la présence d'une vague catalytique pour la réduction des protons en hydrogène.



**Figure 34 :** Cyclovoltammogrammes du complexe **81** (0,5 mM) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  avec 0,1 M de TBAP comme électrolyte en présence de différentes concentrations en AcOH : 0 mM (noire), 12,5 mM (rose), 25 mM (bleue), 50mM (verte). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail en carbone vitreux ( $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ).

Cette vague a été analysée à faible vitesse de balayage ( $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) afin de comparer l'intensité de la vague réversible à celle irréversible et ainsi déterminer le nombre d'électrons impliqués dans cette dernière (Figure 35). Les intensités des pics pour ces deux types de vagues sont données par les équations suivantes<sup>[16]</sup> :

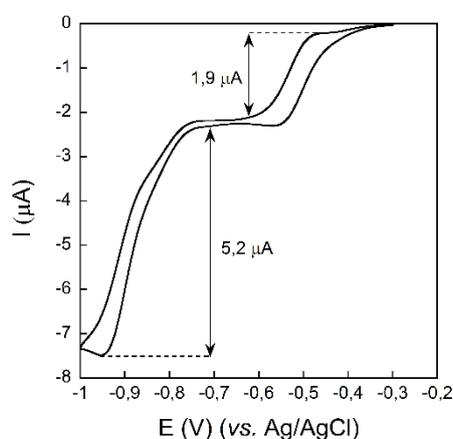
$$I_p^{\text{Rev}} = \pm 0.446n^3FAC(FDv/RT)^{1/2}$$

$$I_p^{\text{Irr}} = \pm 0.496n^3FAC(FDv/RT)^{1/2}(\alpha n_a)^{1/2}$$

Où A est l'aire de l'électrode utilisée, F est la constante de Faraday, R est la constante des gaz parfaits, T la température, v est la vitesse de balayage de l'expérience, D et C sont respectivement le coefficient de diffusion et la concentration du complexe, n et n' sont les nombres totaux d'électrons impliqués dans les phénomènes,  $\alpha$  est le coefficient de transfert (usuellement supposé étant proche de 0,5) et  $n_a$  est le nombre d'électrons impliqués dans l'étape cinétiquement limitante (on suppose généralement ce nombre comme étant égal à 1). On a donc :

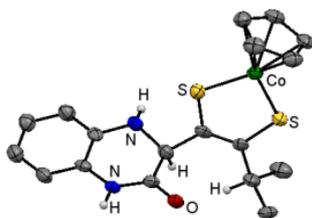
$$I_p^{\text{Irr}} / I_p^{\text{Rev}} = n' * 0.496 * 0.5^{1/2} / 0.446 \sim 0.78 * n'$$

Ainsi, avec les valeurs mesurées  $I_p^{\text{Irrev}} = 5,2 \mu\text{A}$  et  $I_p^{\text{Rev}} = 1,9 \mu\text{A}$  on trouve  $n^{\circ} = 3,51$ . On peut donc supposer qu'un processus de réduction à 4  $e^-$  est impliqué dans cette vague. Afin de connaître la nature exacte de ce phénomène une électrolyse à -1,1 V sur une électrode de carbone vitreux a été réalisée en présence d'une plus grande quantité de complexe (18 mg, 45  $\mu\text{mol}$ ) et de 50 équivalents d'acide acétique dans l'acétonitrile sec. Après que 22 C soient passés, soit l'équivalent de 5 électrons par complexe (1 pour la réduction du cobalt et 4 pour la réduction du ligand) l'électrolyse a été stoppée et le solvant évaporé. Le produit brut ainsi obtenu a été purifié sur colonne de silice, on obtient alors le complexe **84** avec un rendement de 32 %.

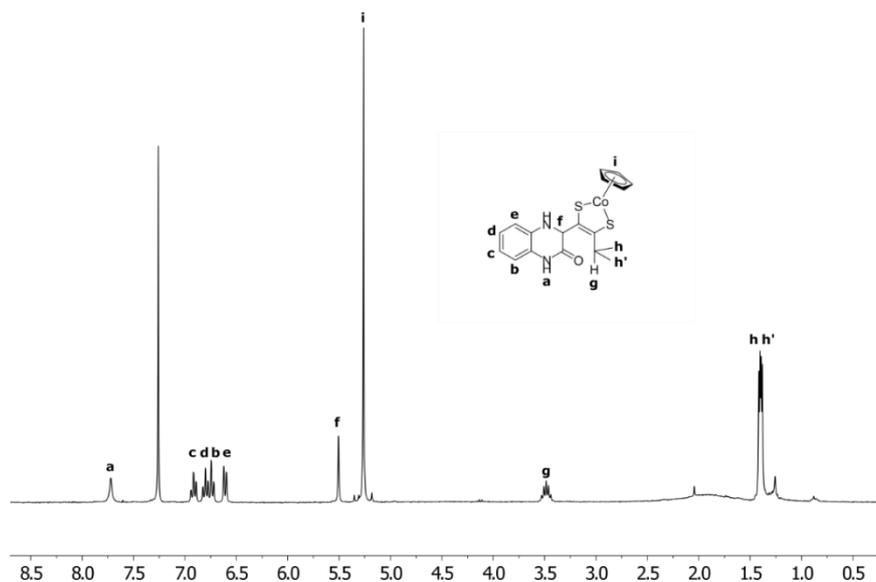


**Figure 35 :** Cyclovoltammogrammes du complexe **81** (0,5 mM) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  avec 0,1 M de TBAP comme électrolyte en présence de 25 mM d'AcOH. Vitesse de balayage de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail en carbone vitreux ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ).

Des cristaux du produit d'électro-réduction ont été obtenus en superposant une solution de **84** dans l'acétonitrile à une solution d'eau. La structure ainsi obtenue montre deux phénomènes notables (Figure 36). Tout d'abord, comme dans le cas de la réduction de  $\text{qpdt}$  avec le dithionite de sodium (voir chapitre I), cette réaction provoque l'ouverture du cycle pyrane avec une rupture de la liaison O1-C2 (Schéma 35). En revanche, dans ce cas la liaison dithiolène est conservée, probablement dû au fait de son implication dans la coordination avec le cobalt. Ces résultats sont en accord avec les autres données spectroscopiques pour ce complexe. En FT-IR, la présence d'une bande étroite à  $\nu 1680 \text{ cm}^{-1}$  confirme la présence d'une fonction amide. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  est représenté en figure 37. Le singulet large à 7,75 ppm, intégrant pour 1H et échangeable avec  $\text{D}_2\text{O}$ , est attribuable au proton de l'amide. Le multiplet à 3,49 ppm (1H) est lui représentatif du proton en  $\alpha$  des méthyles ( $\text{H}_g$ , figure 37).

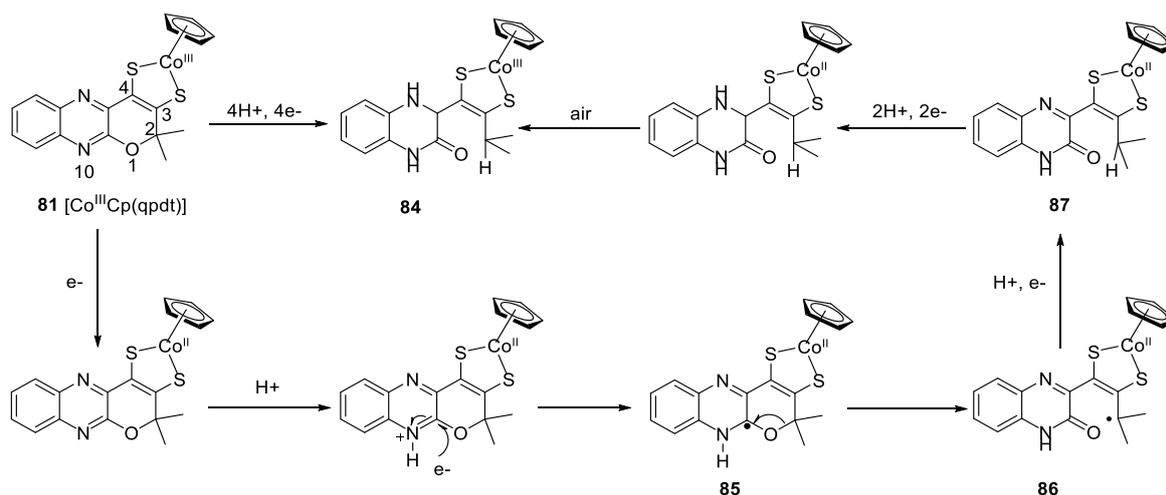


**Figure 36 :** Structures aux rayons X du complexe **84**. Pour plus de clarté, seuls certains atomes d'hydrogènes sont montrés.



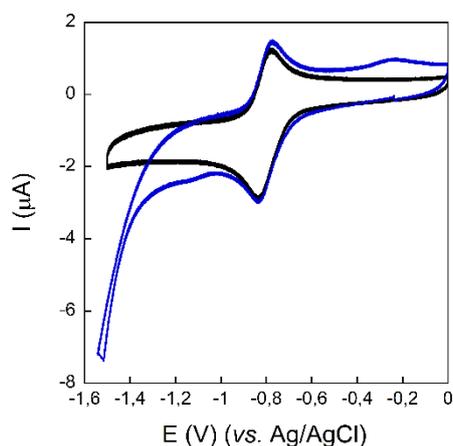
**Figure 37 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe **84** dans  $\text{CDCl}_3$ .

Un mécanisme expliquant la formation de **84** à partir de **81** est proposé dans le schéma 35. Celui-ci est similaire à celui expliquant l'ouverture de qpdt (Schéma 20, chapitre I). Après réduction du centre métallique, la protonation de l'azote N10 permet la réduction à 1 électron conduisant à l'espèce radicalaire **85**. Ceci provoque l'ouverture du cycle pyrane avec la rupture de la liaison O1-C2, formant ainsi le radical **86**. La liaison dithiolène étant impliquée dans la liaison de coordination, il n'y a pas la possibilité que ce radical soit transféré sur le système aromatique par conjugaison. **86** est ensuite réduit à 1 électron et protoné. L'imine restante peut être réduite à 2 électrons et protonée deux fois pour donner, après réoxydation à l'air, le complexe isolé **84**.



**Schéma 35** : Mécanisme proposé pour expliquer la formation de **84** à partir de **81**.

Le cyclovoltammogramme du complexe **84** dans CH<sub>3</sub>CN est représenté en figure 38, on y retrouve une vague réversible à -0,80 V que l'on peut attribuer au couple Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup>. Le fait le plus notable est qu'en présence d'acide acétique il n'y a pas d'apparition de vague à -1 V. On confirme que la vague irréversible que nous visualisions précédemment dans le cas de **81** correspondait à la réduction des fonctions imines. En revanche, on peut voir l'apparition d'un phénomène catalytique à -1,5 V (les propriétés catalytiques de ce complexe sont en cours d'évaluation).



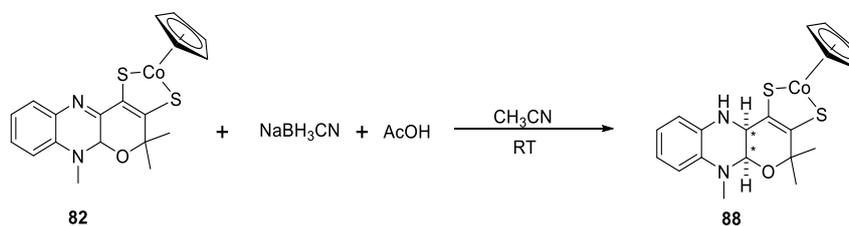
**Figure 38** : Cyclovoltammogrammes du complexe **84** (0,2 mM) dans CH<sub>3</sub>CN avec 0,1 M de TBAP comme électrolyte sans et avec 12,5 mM d'AcOH. Dans tous les cas seul le troisième scan est représenté. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail en carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm).

L'observation de cette réactivité confirme la fragilité de la molécule qpdt que nous avons observée au chapitre I. Il faut noter que la même réaction a lieu lorsque l'électrolyse

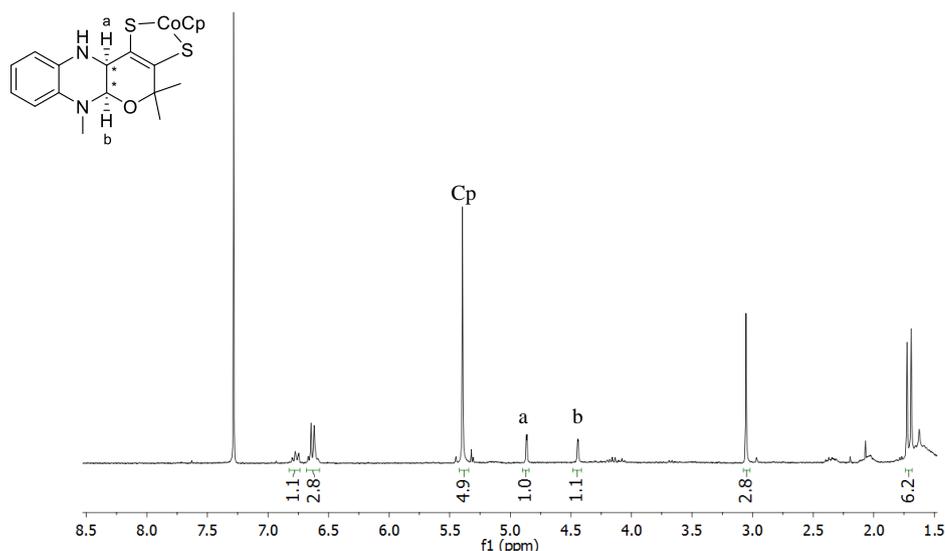
est réalisée en utilisant une piscine de Hg comme électrode de travail en présence du complexe **81**, de trifluoroéthanol et sous une atmosphère de CO<sub>2</sub>. Cette dernière condition n'est pas anodine puisqu'il s'agit de celle pour laquelle le complexe [Ni(qpdt)]<sup>-</sup> se montre actif pour la réduction du CO<sub>2</sub> (cf. chapitre IV). *A priori* cette ouverture est généralisable à tous les complexes portant ce ligand, ces derniers étant généralement étudiés pour leurs propriétés catalytiques en présence de source de protons et en milieu réducteur. On peut par exemple supposer que les complexes [Mo<sup>IV</sup>O(qpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>[17,18] et [Co<sup>III</sup>(qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>[18,19] ayant montré une activité catalytique pour la réduction des protons sont en réalité des pré-catalyseurs. L'espèce active est probablement le complexe correspondant portant les ligands ouverts.

### II.3.2 Réactivité du ligand 2H-qpdt

Le complexe [Co<sup>III</sup>Cp(2H-qpdt)] a aussi été utilisé comme plateforme de synthèse. En effet, le ligand 2H-qpdt porte une liaison imine qui peut assez facilement être réduite (cf. chapitre I). Sur le complexe **82**, l'imine peut être réduite en présence d'AcOH et de NaBH<sub>3</sub>CN (Schéma 36). La structure du complexe **88** ainsi obtenu a été confirmée par spectrométrie de masse et par RMN <sup>1</sup>H (Figure 39). Dans ce dernier les protons les plus notables sont les doublets à 4,4 et 4,9 ppm, correspondants aux protons de la réduction du cycle pyrazine (H<sub>a</sub> et H<sub>b</sub>). La constante de couplage faible de 1,7 Hz ainsi qu'une expérience de NOE 1D montrent que ces deux protons sont en cis, comme lors de la réduction de 2H-qpdt(R<sub>2</sub>) (Schéma 29). Il est intéressant de noter que la réoxydation de l'imine sur le complexe n'est pas observée, même après 20 jours en solution.



**Schéma 36** : Réduction de la fonction imine de [Co<sup>III</sup>Cp(2H-qpdt)]. \* : stéréochimie relative

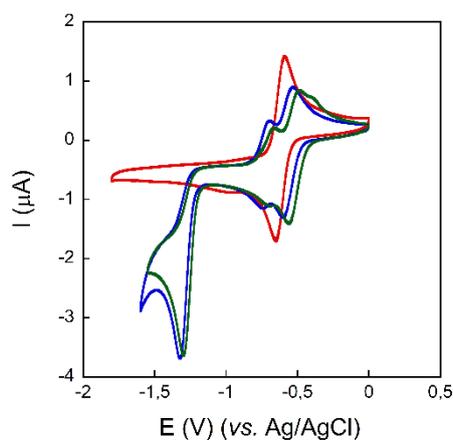


**Figure 39** : Spectre  $^1\text{H}$  du produit brut de réduction de  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}(2\text{H-qpdt})]$ . \* : stéréochimie relative

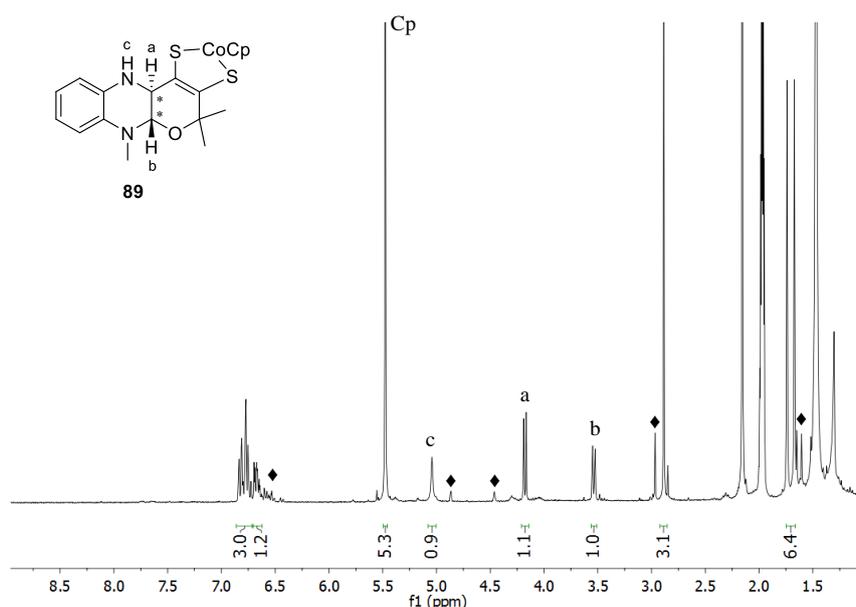
De la même manière que dans le cas de **81** nous avons voulu évaluer l'électro-réduction de **82**. Là aussi l'acide acétique et le trifluoroéthanol (sous atmosphère de  $\text{CO}_2$ ) constituent deux sources de protons pertinentes au regard des conditions catalytiques. Les cyclovoltammogrammes en présence de ces deux acides sont représentés dans la figure 40. On observe que dans les deux cas l'ajout d'acide s'accompagne d'un léger décalage de la vague  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  vers les potentiels positifs mais surtout de l'apparition d'une nouvelle vague réversible à des potentiels légèrement plus négatifs ainsi que l'apparition d'une vague irréversible à  $-1,3$  V. De la même manière que précédemment le nombre d'électrons impliqués dans la vague irréversible a été déterminé à faibles vitesses de balayage. On trouve dans ces deux conditions une réduction à deux électrons compatibles avec la réduction de l'imine sur 2H-qpdt.

Là aussi, des électrolyses à  $-1,5$  V ont été réalisées afin de déterminer le produit de réductions. De façon assez surprenante le produit obtenu dépend de l'électrode de travail utilisée (carbone vitreux ou piscine de mercure). En revanche, la source de protons utilisée (AcOH ou TFEH) n'a aucune influence. En effet, en utilisant une électrode en carbone vitreux le complexe isolé après purification sur silice est en tout point identique au complexe **88** obtenu après réduction par  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ . En revanche, en utilisant une piscine de Hg comme électrode de travail un autre complexe (**89**) a été obtenu. Ce complexe a le même spectre de masse que **88**. Son spectre RMN  $^1\text{H}$  est représenté en figure 41, on y retrouve tous les signaux compatibles avec un ligand ayant une fonction imine réduite (Ha, Hb et Hc). Cependant, la différence avec **88** est notable, notamment au niveau des protons du cycle pyrazine Ha et Hb.

On les retrouve à 4,2 et 3,5 ppm et ils présentent une constante de couplage de 6,9 Hz. L'ensemble de ces informations laisse penser que comme pour **88**, **89** présente bien une fonction amine mais que dans ce cas il s'agit de l'isomère trans. Ceci a été confirmé par une expérience de NOE 1D dans laquelle aucune corrélation n'est trouvée entre les protons Ha et Hb. Finalement, on peut noter la présence de traces d'isomères cis lors de la formation de **88** (marqués par une \* sur la figure 41) montrant que cette réduction n'est pas 100% sélective. Cette différence de sélectivité observée en fonction de l'électrode utilisée peut sûrement s'expliquer par des interactions différentes entre le complexe **82** et les électrodes utilisées.

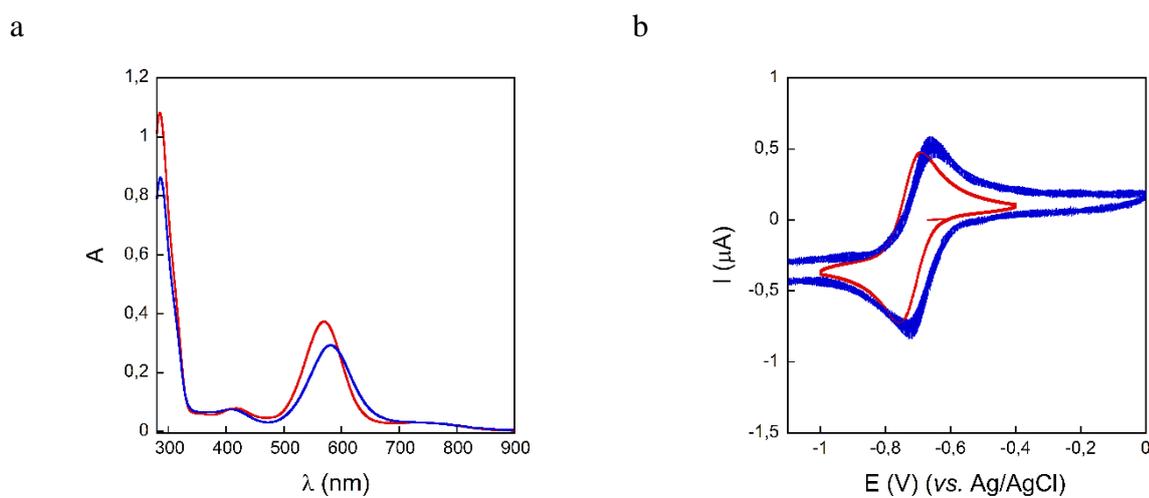


**Figure 40** : Cyclovoltamogrammes du complexe **82** (0,5 mM) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  avec 0,1 M de TBAP comme électrolyte en présence de différents acides : complexe seul (rouge), 12,5 mM d'AcOH (bleue), 2 M de TFEH sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  (verte). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail en carbone vitreux ( $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ).



**Figure 41** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe **89** dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Les protons marqués par ♦ sont ceux identifiés comme appartenant à **88**. \* : stéréochimie relative

**88** et **89** constituent donc deux diastéréoisomères et comme on peut s'y attendre ils présentent des propriétés différentes (que l'on a déjà vu au niveau des spectres RMN  $^1\text{H}$ ). Ainsi en spectroscopie UV-Vis la bande LMCT de **89** est légèrement décalée vers les basses énergies par rapport à **88** (Figure 42 a). Le potentiel du couple  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  de **88** (Figure 42 b) est comparable à celui de **89** (respectivement  $-0,72\text{ V}$  et  $-0,69\text{ V}$ ). Ces deux observations seront utilisées pour interpréter certains résultats du chapitre IV concernant les complexes de  $[\text{Ni}(\text{dithiolène})_2]^-$ .



**Figure 42 :** a) Spectre UV-Vis des complexes **88** (ligne rouge) et **89** (ligne bleue) à  $5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$   
 b) Cyclovoltammogrammes des complexes **88** (ligne rouge) et **89** (ligne bleue) ( $0,5\text{ mM}$ ) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $0,1\text{ M}$  de TBAP comme électrolyte). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail en carbone vitreux ( $\varnothing = 1\text{ mm}$ ).

## II.4 Conclusion

La synthèse des complexes de type CoCp(L) nous a permis de mieux caractériser les ligands obtenus, tant sur le plan structural que sur le plan électronique. De plus, l'observation de la réactivité dans les conditions électrochimiques des ligands qpdt et 2H-qpdt nous permet d'anticiper leurs comportements lors des études catalytiques pour la réduction des protons ou du CO<sub>2</sub>. Nous utiliserons en particulier ces résultats dans le chapitre IV pour expliquer le comportement des complexes [Ni(dithiolène)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> en électrochimie. Dans les complexes CoCp(dithiolène), le métal est insaturé, il présente un site de coordination libre, on peut donc espérer la coordination d'un hydrure ou d'une molécule de CO<sub>2</sub> et ainsi avoir une activité catalytique. Des études électrochimiques sont en cours dans le laboratoire afin d'évaluer les propriétés catalytiques de ces complexes.

## Références

- [1] A. Dinsmore, J. H. Birks, C. D. Garner, J. A. Joule, *J. Chem. Soc. [Perkin 1]* **1997**, 0, 801–808.
- [2] B. Bradshaw, A. Dinsmore, *Chem. Commun.* **1998**, 417–418.
- [3] B. Bradshaw, A. Dinsmore, D. Collison, C. D. Garner, J. A. Joule, *J. Chem. Soc. [Perkin 1]* **2001**, 0, 3232–3238.
- [4] B. Bradshaw, D. Collison, C. D. Garner, J. A. Joule, *Chem. Commun.* **2001**, 123–124.
- [5] F.-A. Alphonse, R. Karim, C. Cano-Soumillac, M. Hebray, D. Collison, C. D. Garner, J. A. Joule, *Tetrahedron* **2005**, 61, 11010–11019.
- [6] M. Nomura, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2112–2140.
- [7] M. Fourmigué, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 823–864.
- [8] W. Ando, N. Choi, Y. Kabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4574–4576.
- [9] T. Ohtaki, Y. Kabe, W. Ando, *Organometallics* **1993**, 12, 4–5.
- [10] R. D. Adams, B. Captain, O.-S. Kwon, S. Miao, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3356–3365.
- [11] R. F. Heck, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 855–857.
- [12] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 82–87.
- [13] E. J. Miller, T. B. Brill, A. L. Rheingold, W. C. Fultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7580–7584.
- [14] M. Nomura, T. Sasao, T. Hashimoto, T. Sugiyama, M. Kajitani, *Inorganica Chim. Acta* **2010**, 363, 3647–3653.
- [15] R. Gottlieb, W. Pfeleiderer, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1981, 1451–1456.
- [16] D. A. C. Brownson, C. E. Banks, in *Handb. Graphene Electrochem.*, Springer London, London, **2014**, pp. 23–77.
- [17] J.-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, E. Derat, L.-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 14090–14093.
- [18] Jean-Philippe Porcher. Synthèse de complexes bioinspirés de Mo et W catalyseurs pour la réduction des protons. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français.
- [19] T. Fogeron, J.-P. Porcher, M. Gomez-Mingot, T. K. Todorova, L.-M. Chamoreau, C. Mellot-Draznieks, Y. Li, M. Fontecave, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 14754–14763.
- [20] Y. C. Lam, R. J. Nielsen, H. B. Gray, W. A. Goddard, *ACS Catal.* **2015**, 5, 2521–2528.

# Chapitre III

## **Synthèses de complexes de Mo/W mimant le site actif des DMSOR**

III



# Sommaire

|   |     |
|---|-----|
| III.1 Introduction .....  | 97  |
| III.2 Variation du ligand axial .....                                       | 102 |
| III.2.1 Avec le ligand S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> .....  | 102 |
| III.2.2 Avec le ligand dcmedt .....   | 104 |
| III.3 Homogénéisation d'une méthode de synthèse .....                       | 108 |
| III.4 Synthèses des complexes de Mo à partir des ligands bio-inspirés ..... | 111 |
| III.4.1 A partir de 2H-qpdt .....   | 111 |
| III.4.2 A partir de 4H-qpdt .....   | 116 |
| III.5 Conclusion et perspectives .....                                      | 119 |
| Références .....  | 121 |



### III.1 Introduction

La synthèse de complexes de types  $[MO(\text{dithiolène})_2]^{n-}$  (M=Mo ou W ; n= 1 ou 2) comme molécule modèle des sites actifs des DMSOR (Figure 10, introduction générale) a été principalement développée à la fin des années 90 par le groupe d'Holm. Les principales voies de synthèse sont décrites dans la figure 43 : la plupart des précurseurs métalliques utilisés ne sont pas commerciaux et la majorité de ces voies de synthèses sont spécifiques à un type de ligand.

Dans la voie (1) le dithiolène est formé lors de la réaction entre un alcyne et un tétrasulfure de molybdène  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{S}_4)_2]$ . Ce précurseur métallique est obtenue en deux étapes de synthèse à partir de  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_4]$  avec un rendement global faible (20 %) [1]. Cette réaction est limitée à des alcynes portant des groupements électroattracteurs [2-4].

La voie (2) est exclusive pour les ligands de type bdt, elle implique la substitution des thioaryles par le ligand après un échange de protons. On obtient ainsi un Mo au degré d'oxydation  $+V$  [5,6]. Dans ce cas aussi, les précurseurs ne sont pas commerciaux, ils sont synthétisés en deux étapes à partir de  $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{Cl}_5]$  [7].

Dans la voie (3) les atomes de chlore sont substitués par les dithiolènes et le Mo (V) est réduit par un excès de ligand [8,9]. Le précurseur métallique doit être synthétisé à partir de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [10].

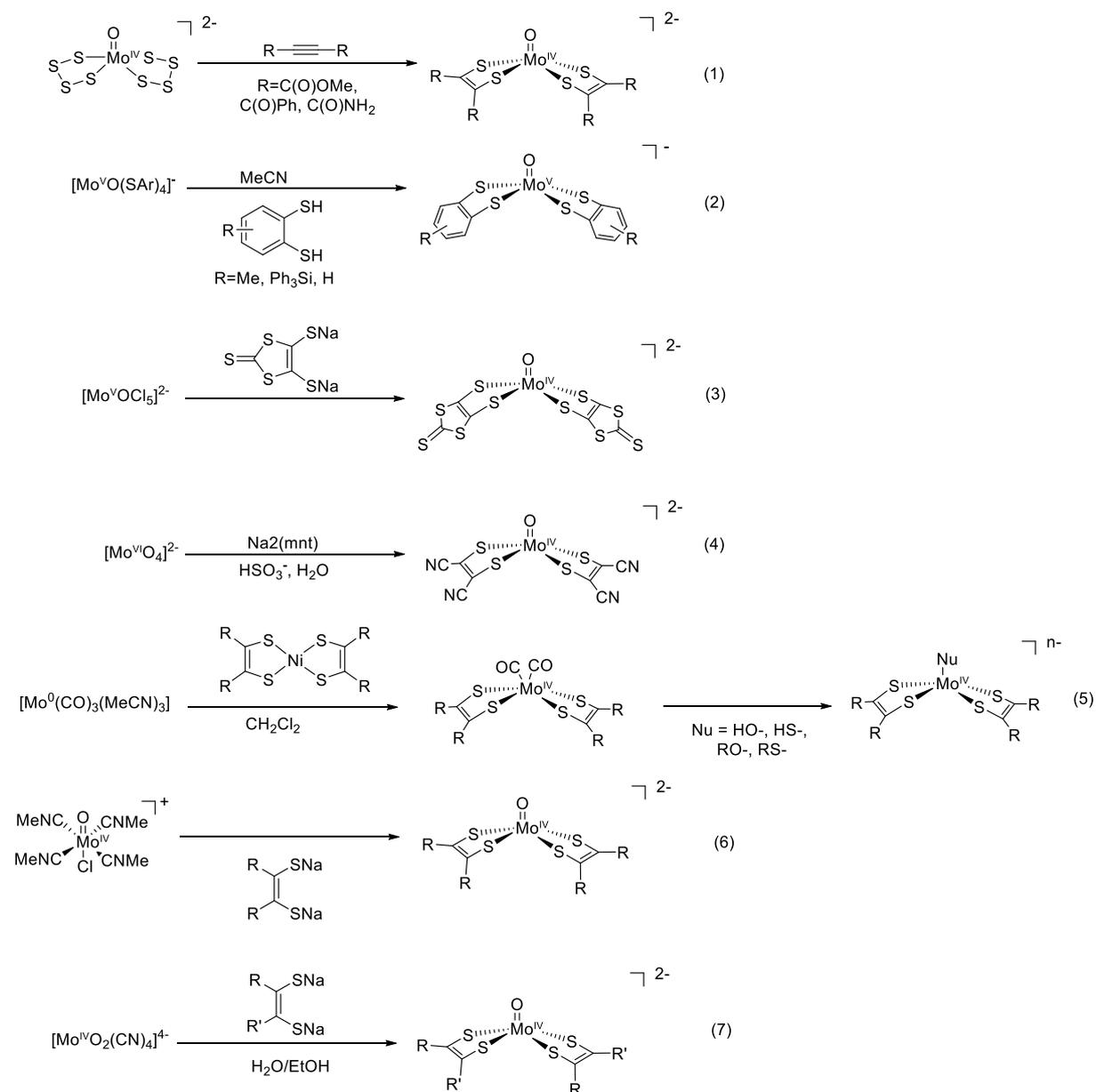
La voie (4) implique l'élimination de molécules d'eau en milieu protique et réducteur. Cette synthèse n'a été réalisée qu'avec le ligand mnt [11] et nous reviendrons plus en détail sur celle-ci dans le paragraphe III.3.

La voie (5) est assez originale, elle implique la synthèse d'un complexe  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{dithiolène})_2]^0$  qui subit une réaction de transmétallation en présence de  $[\text{Mo}^0(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$  pour donner le complexe  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CO})_2(\text{dithiolène})_2]$ . Dans ce dernier les carbonyles peuvent être déplacés par l'ajout d'un nucléophile et offrent ainsi la possibilité de varier le ligand axial sur le molybdène (oxo, sulfido, alcoxo, thio-alcoxo ...) [12-14]. Cette méthode semble limitée à des ligands donneurs de types alkyles. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe III.2.

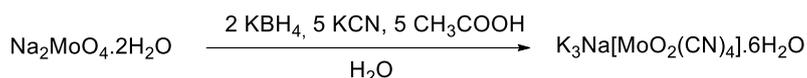
La voie (6) est plus généralisable [15], elle implique la substitution d'isonitriles du précurseur  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{OCl}(\text{MeNC})_4]^+$  par le dithiolène. Cependant, les rendements de ces réactions sont modérés. Encore une fois le précurseur métallique doit être préparé, il est synthétisé à

partir de  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{Cl}_5$ <sup>[16]</sup>. De plus, il est sensible à l'oxygène et doit donc être stocké en boîte à gants.

Finalement, c'est la voie (7) qui semble être la plus générale, il s'agit de celle qui a le plus été utilisée récemment<sup>[5,17-21]</sup>. Elle nécessite l'utilisation du précurseur  $\text{K}_3\text{Na}[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{CN})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Celui-ci, non commercial, est synthétisé par la réaction entre le sel  $\text{MoO}_4^{2-}$  et le cyanure  $\text{CN}^-$  en milieu acide et réducteur (Schéma 37)<sup>[21-24]</sup>. En chauffant en milieu très basique les cyanures sont substitués par les ligands dithiolènes et une molécule d'eau est éliminée.



**Figure 43 :** Résumé de l'ensemble des méthodes de la littérature pour synthétiser des complexes de type  $[\text{MoO}(\text{dithiolène})_2]^{n-}$  (n=1 ou 2).



**Schéma 37** : Synthèse du précurseur  $\text{K}_3\text{Na}[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{CN})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Pour les complexes de tungstène beaucoup moins de synthèses ont été développées jusqu'à maintenant. Les équivalents des voies (2)<sup>[25]</sup>, (4)<sup>[26]</sup>, (5)<sup>[27-30]</sup> et (7)<sup>[18,19,31,32]</sup> existent cependant.

Au paragraphe III.3, nous illustrerons nos efforts pour développer une méthode générale de synthèse des complexes  $[\text{MO}(\text{dithiolène})_2]^{n-}$  à partir de précurseurs métalliques commerciaux et peu coûteux.

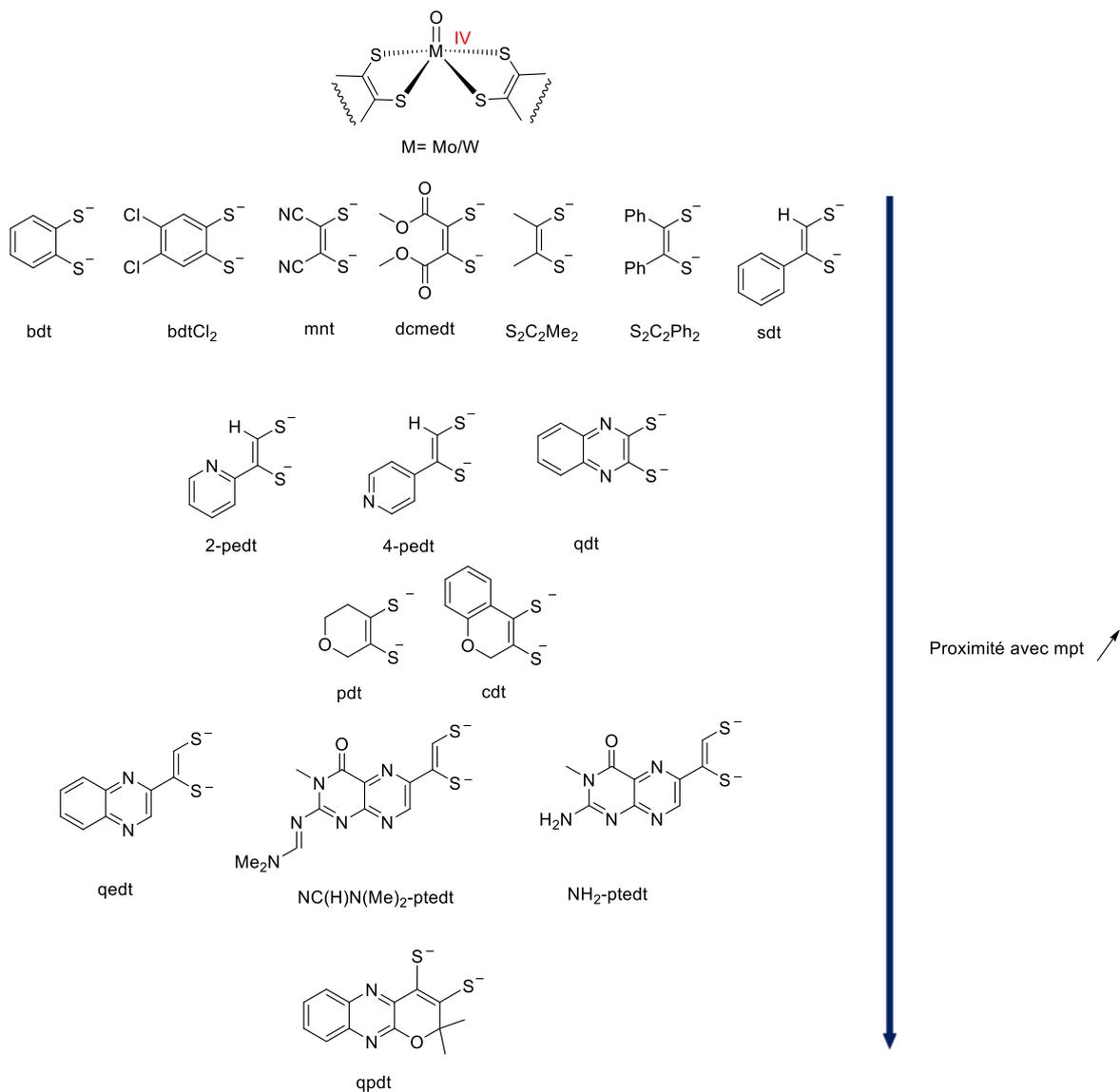
La plupart de ces complexes ont été synthétisés avec des ligands à la structure relativement simple et éloignée du ligand naturel mpt (Figure 44). On peut noter tout de même quelques exceptions :

- Sugimoto *et al.* ont ainsi utilisé un dithiolène fusionné à un cycle pyrane pour former les complexes de molybdène<sup>[14]</sup> et de tungstène<sup>[30]</sup> correspondants. Un ligand à la structure proche a également été utilisé par le groupe de Schulzke pour synthétiser un complexe de Mo<sup>[33]</sup>.
- Le groupe de Garner a quant à lui, synthétisé des ligands de types quinoxaline ou ptérine<sup>[17,31]</sup>. Cependant, aucun complexe portant les ligands mimes les plus aboutis synthétisés par ce groupe (voir chapitre I) n'a été reporté.
- Finalement, le complexe reproduisant au mieux le site actif des enzymes de types DMSOR a été synthétisé au laboratoire, à partir du ligand qpdt<sup>[20,21]</sup>.

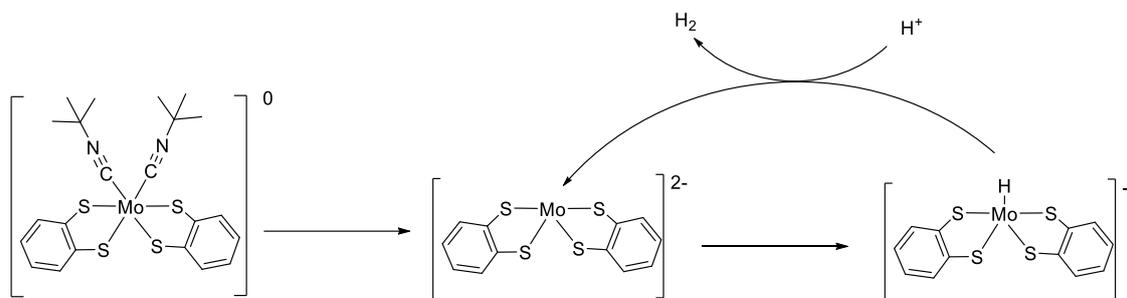
Ainsi, afin d'obtenir des molécules mimant au mieux le cofacteur des enzymes, nous montrerons au paragraphe III.4, la synthèse de complexe  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{dithiolène})_2]^{2-}$  à partir des ligands biomimétiques 2H-qpdt et 4H-qpdt.

Les complexes  $[\text{M}^{\text{IV}}\text{O}(\text{dithiolène})_2]^{2-}$  (M = Mo ou W) reproduisent des sites actifs d'enzymes impliquées dans des réactions d'oxydo-réduction. On pourrait donc s'attendre à ce que ces complexes aient été utilisés en tant que catalyseurs pour les réactions de réduction. A ce jour très peu d'activités catalytiques pour la réduction des protons et aucune activité pour la réduction du  $\text{CO}_2$  n'ont été reportées. Pour la réduction de  $\text{H}^+$  en  $\text{H}_2$ , le groupe d'Eisenberg a démontré le potentiel catalytique de complexe molybdène bisdithiolène bisisonitrile<sup>[34]</sup>. Dans les conditions photochimiques, les complexes perdent leurs ligands axiaux isonitriles libérant

ainsi un site de coordination pour la formation d'hydrure (Schéma 38). Une activité maximale de 500 TONs en 24 h a été trouvée avec ces complexes



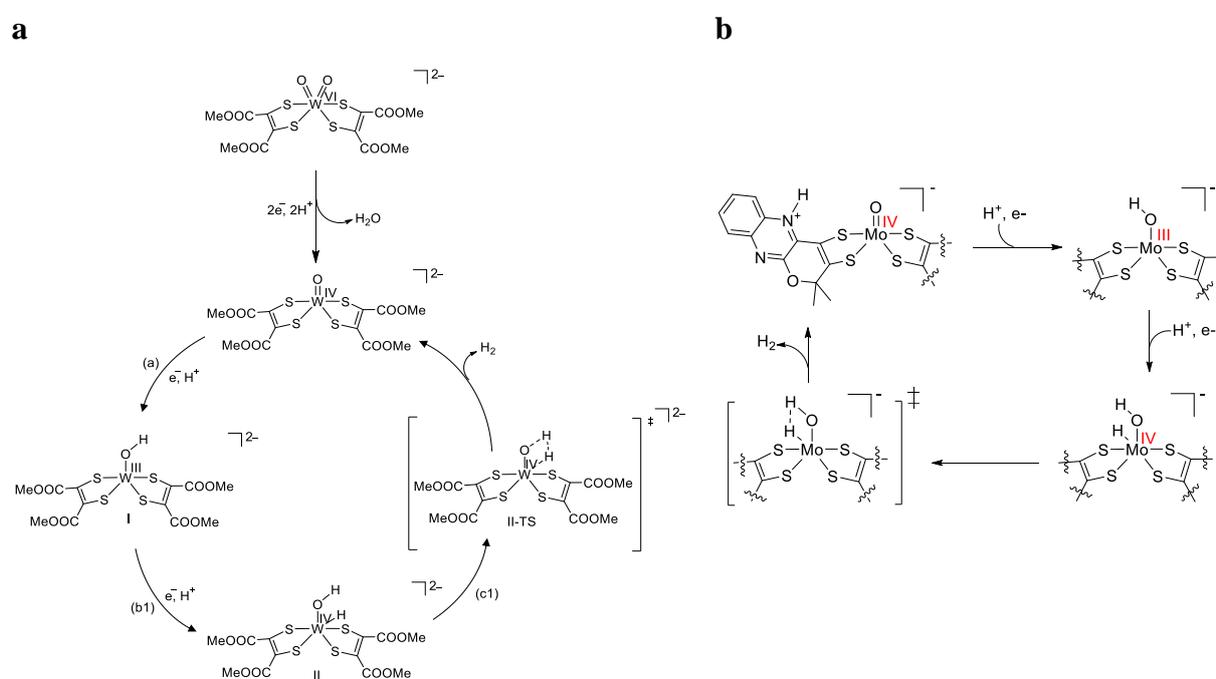
**Figure 44 :** Exemples de ligands utilisés pour la synthèse de complexes  $[M^{IV}O(\text{dithiolène})_2]^{2-}$  ( $M=W, \text{Mo}$ ).



**Schéma 38 :** Réduction des protons à partir du complexe  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{bdt})_2(\text{t-BuNC})_2]$ .

Au laboratoire, la problématique de la réduction des protons à partir des complexes  $[M^{IV}O(\text{dithiolène})_2]^{2-}$  a également été traitée. Dans un premier temps les complexes  $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}^{VI}\text{O}_2(\text{dcmedt})_2]$  et  $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}^{VI}\text{O}_2(\text{mnt})_2]$  ont été évalués (voir figure 44 pour la structure des ligands). Ils démontrent tous les deux une activité catalytique pour la réduction des protons en électrochimie en présence d'acide acétique et en photochimie en présence d'acide ascorbique à  $\text{pH} = 4$ <sup>[35]</sup>. Le mécanisme de formation de  $\text{H}_2$  a été étudié par des calculs DFT (Schéma 39a). Ils montrent que ces complexes di-oxo sont en réalité des pré-catalyseurs, il y a d'abord libération d'une molécule d'eau pour former l'espèce catalytique mono-oxo. Le ligand axial oxo joue un rôle déterminant puisqu'il sert de base pour fixer un proton qui réagit avec un hydrure formé sur le métal, libérant ainsi une molécule de  $\text{H}_2$ .

Le complexe bio-mimétique  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{IV}\text{O}(\text{qpdt})_2]$  a également été évalué<sup>[20,21]</sup>. En photochimie, il produit jusqu'à 500 TONs de  $\text{H}_2$  sur une période de 10 h et fait preuve d'une grande stabilité. En conditions électrochimiques dans l'acétonitrile et en présence de TFA il se montre actif avec un faible surpotentiel de 350 mV et un TOF calculé de  $1030 \text{ s}^{-1}$  (à -1.3 V vs. Ag/AgCl). Des calculs DFT (Schéma 39b) ont permis d'expliquer le mécanisme de formation de  $\text{H}_2$ . On peut constater que le ligand axial oxo joue là aussi le rôle de relais de protons favorisant la formation d'hydrogène.



**Schéma 39** : Mécanisme expliquant la formation de  $\text{H}_2$  (a) à partir de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}^{VI}\text{O}_2(\text{dcmedt})_2]$  (b) à partir de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{IV}\text{O}(\text{qpdt})_2]$ .

Ainsi, on peut en conclure que dans les trois cas le ligand oxo joue un rôle primordial pour la formation d'hydrogène. Afin d'essayer d'empêcher cette réaction et d'obtenir une activité pour la réduction du CO<sub>2</sub>, nous avons voulu varier le ligand axial sur des complexes de types [MX(dithiolène)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup> et évaluer leur capacité à réduire le CO<sub>2</sub>. De plus, il a été montré que les formiate déshydrogénases portent un ligand sulfido. Il a récemment été supposé que celui-ci permet la fixation d'un hydrure réduisant directement la molécule de CO<sub>2</sub><sup>[36,37]</sup> (Schéma 40). Dans une première partie de ce chapitre nous nous intéresserons donc à la méthodologie développée à partir de ligands simples permettant la variation du ligand axial au sein d'une série de complexes (paragraphe III.2).

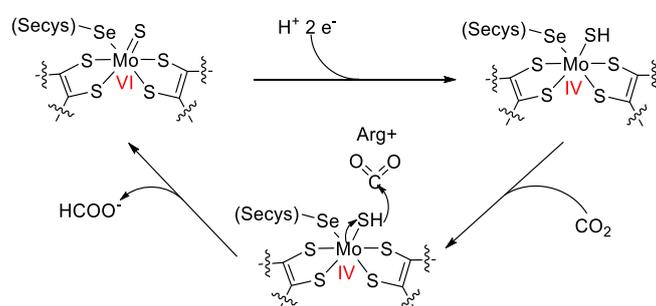


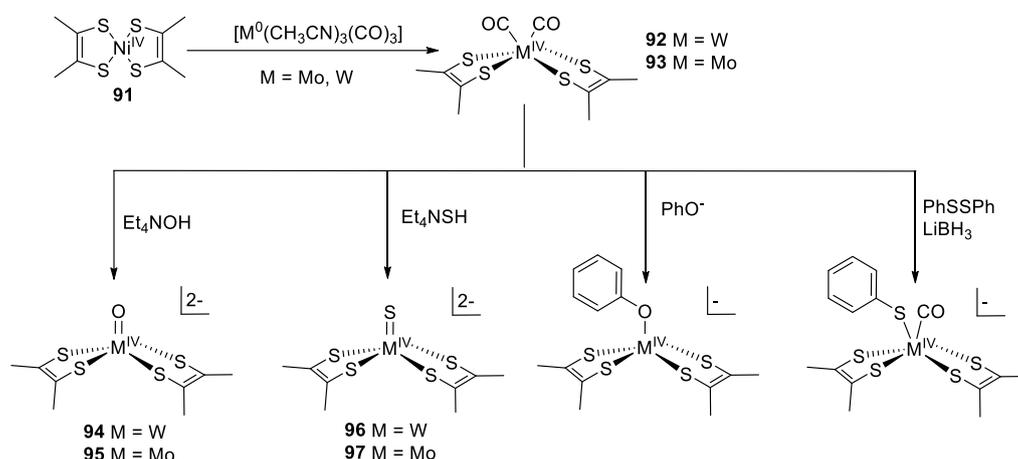
Schéma 40 : Mécanisme proposé pour expliquer la réduction du CO<sub>2</sub> par les FDH<sup>[36]</sup>.

## III.2 Variation du ligand axial

### III.2.1 Avec le ligand S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>

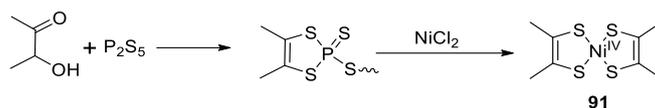
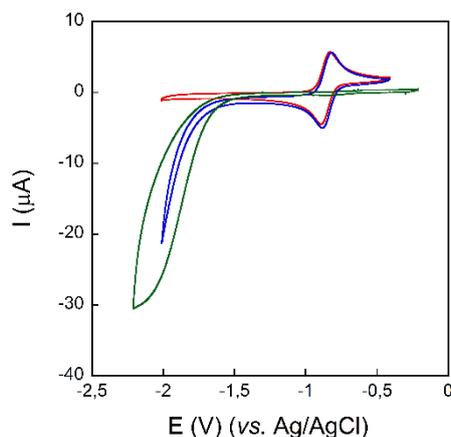
Afin de voir à quel point le ligand axial pouvait influencer l'activité catalytique, nous voulions faire une étude systématique avec des complexes portant le même ligand dithiolène mais un ligand axial différent. Parmi les ligands axiaux possibles les ligands oxo, sulfido, alcoxo et thio-alcoxo sont ceux qui nous intéressent en particulier, en raison de leur pertinence biologique. Enfin, nous voulions aussi voir l'influence du métal, Mo ou W. Dans la littérature, les seules voies de synthèses aboutissant aux séries de complexes voulues ont été réalisées par le groupe d'Holm, en utilisant la méthode de la voie (4) présentée en figure 43<sup>[12,13,15,27-29]</sup>. Celles-ci ont été réalisées à partir des ligands S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (**90**) et S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> étant le plus étudié. La synthèse des complexes visés à partir de ce ligand est explicitée dans le schéma 41. L'étape clé est la transmétallation entre le complexe de Ni<sup>IV</sup> et le précurseur de Mo<sup>0</sup> ou W<sup>0</sup>. Il est à noter que le Ni joue également le rôle d'oxydant pour donner les complexes aux d.o +IV

voulu. Le complexe bis-carbonyl obtenu est très stable et peut notamment être purifié sur silice. En présence de nucléophiles, le(s) carbonyl(e)s sont facilement déplacés et permettent ainsi l'obtention des complexes désirés.



**Schéma 41** : Synthèse des complexes  $M^{IV}(L)(S_2C_2Me_2)_2$

Nous avons donc appliqué cette méthode de synthèse avec le ligand **90**. Le ligand est d'abord synthétisé grâce à la réaction entre l'acétoïne et le pentasulfure de phosphore ( $P_2S_5$ ). Le ligand dithiolène ainsi formé n'est pas isolé mais est mis en présence d'un sel de nickel pour donner le complexe  $[Ni^{IV}(\mathbf{90})_2]^0$  (**91**) (Schéma 42)<sup>[38]</sup>. Nous avons ensuite, entre autres, synthétisé le complexe  $(Et_4N)_2[W^{IV}O(\mathbf{90})_2]$  (**94**) correspondant pour le tester en tant que catalyseur pour la réduction des protons. En effet, le but ici est de changer la réactivité par variation du ligand axial. Il faut donc en premier lieu un complexe actif pour la réduction de  $H^+$ . Nous nous sommes placés dans les conditions dans lesquelles le complexe  $(Bu_4N)_2[W^{IV}O(dcmedt)_2]$  est actif (cf. paragraphe III.1). Les CVs de **94** dans l'acétonitrile en l'absence et en présence d'AcOH sont montrées en figure 45. On peut voir que par rapport à la réduction de l'AcOH seul à l'électrode il n'y a aucune augmentation de courant. Ainsi, **94** ne catalyse pas la réduction des protons dans ces conditions. Même si ce premier critère n'était pas respecté, nous avons quand même testé les complexes de Mo et W oxo et sulfido **94**, **95**, **96** et **97** (Schéma 41) pour la réduction du  $CO_2$ , en présence de PhOH ou  $H_2O$  comme sources de protons, mais aucune activité catalytique n'a été trouvée. Nous n'avons donc pas poursuivi l'étude de cette série.


 Schéma 42 : Synthèse du complexe **91**.


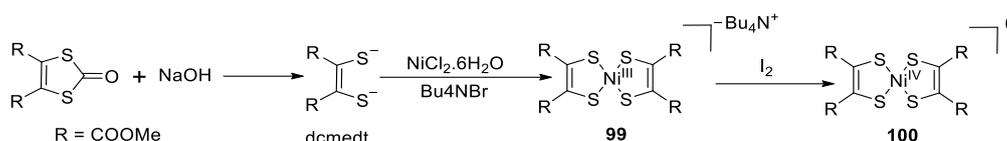
**Figure 45** : Cyclovoltammogrammes du complexe **94** (0,5 mM) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  avec 0,1 M de TBAP comme électrolyte en l'absence (rouge) et en présence de 5 mM d'AcOH (bleue). CV d'une solution de 5 mM d'AcOH dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  avec 0,1 M de TBAP comme électrolyte (verte). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail en carbone vitreux ( $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ).

### III.2.2 Avec le ligand dmedt

Nous pouvons penser que l'absence d'activité pour la réduction des protons observée avec **94** est due au caractère très donneur du ligand  $\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2$ . Nous avons donc voulu travailler avec le ligand dmedt (Figure 44) pour lequel nous savons que le complexe W-oxo (**98**) correspondant est un catalyseur de la réduction des protons. Nous avons donc un bon point de départ pour moduler l'activité catalytique. En revanche, la méthode de synthèse d'Holm n'a jamais été utilisée avec des ligands aussi attracteurs que dmedt. Elle a été utilisée par le groupe de Sugimoto avec des ligands aliphatiques tels que pdt (Figure 44), mais il s'agit là aussi de ligands donneurs. Nous avons donc décidé de tester cette méthodologie avec le ligand dmedt afin d'étudier la série de complexes voulus. De plus, en généralisant cette méthode à d'autres types de ligands nous aurions pu imaginer l'utilisation de celle-ci avec nos ligands bio-inspirés qpdt, 2H-qpdt et 4H-qpdt.

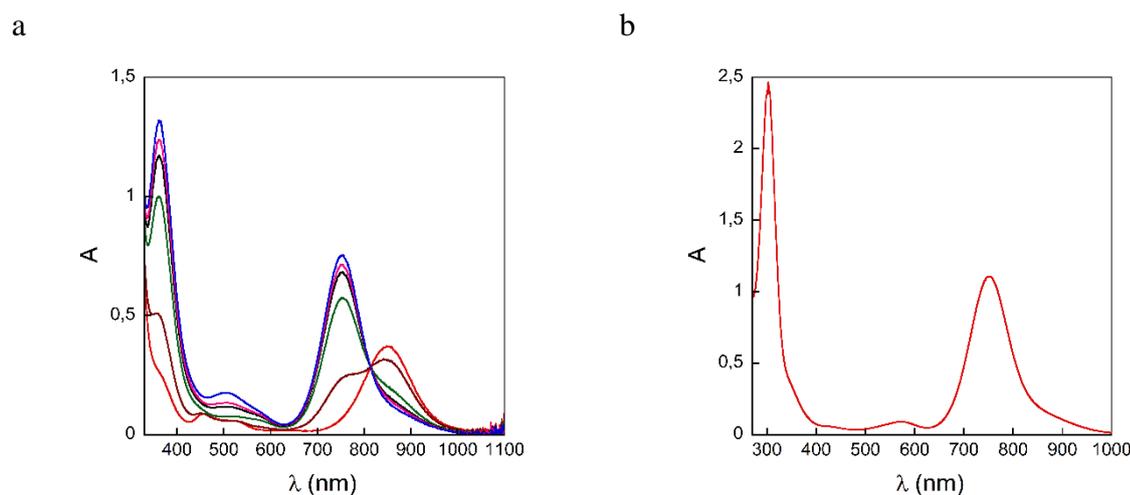
Il s'agit dans un premier temps d'obtenir le complexe  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{dmedt})_2]^0$  (**100**). Sa synthèse n'est pas reportée dans la littérature mais la synthèse de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{dmedt})_2]^-$  (**99**) l'est<sup>[39]</sup> (Schéma 43). Le ligand, protégé par un groupement carbonyle, est mis en présence de NaOH pour donner le dithiolate dmedt. Celui-ci n'est pas isolé et le sel  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est

directement ajouté pour donner **99**. L'oxydation de **99** en **100** a été étudiée par spectroscopie UV-Vis. En effet, comme on peut le voir figure 46a, le complexe de Ni<sup>III</sup> présente une bande intense d'intervallence à 853 nm ( $\epsilon = 9200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) très caractéristique (*cf.* chapitre IV pour plus de détails sur cette bande). Lors de l'ajout de diiode, on observe l'apparition d'une nouvelle bande à 751 nm. Cette bande plus intense et plus haute en énergie est caractéristique de la présence d'un complexe de [Ni<sup>IV</sup>(dithiolène)<sub>2</sub>]<sup>[40]</sup> (bande LLCT détaillée au chapitre IV). La présence du point isobestique à 810 nm montre le passage clair de **99** à **100**, l'oxydation étant complète avec 6 eq. de I<sub>2</sub>.



**Schéma 43** : Synthèse de **100**.

Le complexe diamagnétique **100** a été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H, UV-Vis et FTIR. En RMN, il présente un singulet à 4,6 ppm attribuable aux méthyles du ligand. Le spectre UV-Vis du complexe seul est représenté figure 46b. Outre la bande LLCT à 751 nm ( $\epsilon = 22100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), il présente une transition d-d à 584 nm ( $\epsilon = 1700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et une transition  $\pi-\pi^*$  à 306 nm ( $\epsilon = 48000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Enfin, en FT-IR les bandes à 1717  $\text{cm}^{-1}$  et 1214  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations des esters des ligands.



**Figure 46** : a) Spectres UV-Vis du complexe **99** à  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de différents équivalents de I<sub>2</sub> : 0 eq. (rouge), 1 eq. (marron), 3eq. (verte), 4eq. (noire), 5eq. (rose), 6 eq. (bleue).

b) Spectre UV-Vis du complexe **100** à  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Nous avons alors pu nous intéresser à la réaction de transmétallation entre **100** et  $[\text{W}^0(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$ . Le précurseur de W a été essayé en priorité car il est commercial, son équivalent en Mo devant être synthétisé. Après 3 jours de réaction dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  le produit obtenu est extrait du brut de réaction avec le mélange de solvant  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9/1). Contrairement à **92** (Schéma 41) le complexe ainsi obtenu est beaucoup moins stable, il se décompose sur silice, alumine ou célite. Il se montre aussi instable dans les solvants protiques. Il peut tout de même être obtenu avec une pureté satisfaisante par précipitation et recristallisation. La caractéristique la plus importante de ce complexe est l'absence de bandes entre  $1800$  et  $2100\text{ cm}^{-1}$  en FTIR (Figure 47). Nous n'avons donc pas obtenu le complexe bis-carbonyle voulu. En revanche, le spectre de masse en mode négatif montre la présence d'un massif isotopique caractéristique du W à  $m/z = 803$ . Cela correspond exactement à la présence du complexe  $[\text{W}^{\text{VI}}(\text{dcmedt})_3]^0$  (**101**). Lors de la réaction d'échange entre  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)_2]^0$  et  $[\text{W}^0(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$  le complexe  $[\text{W}^{\text{VI}}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)_3]^0$  a également été détecté comme un produit de réaction<sup>[41]</sup>. Cependant, celui-ci était largement minoritaire (2,5 % de rendement).

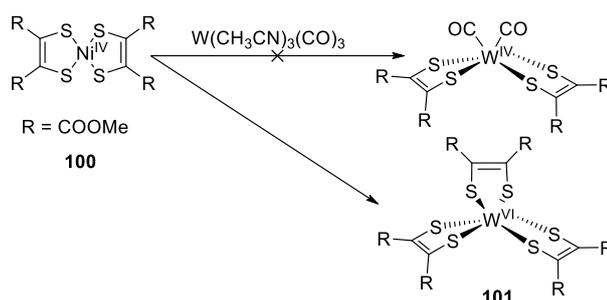


Schéma 44 : Réaction de transmétallation entre **100** et  $[\text{W}^0(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$ .

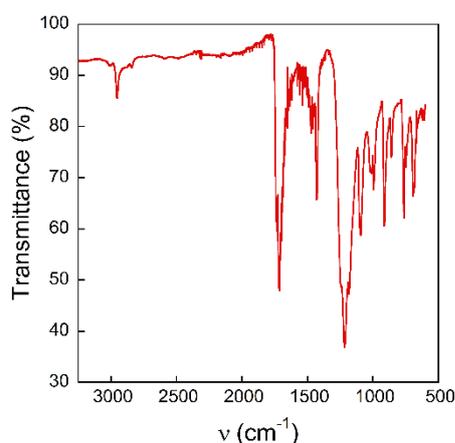
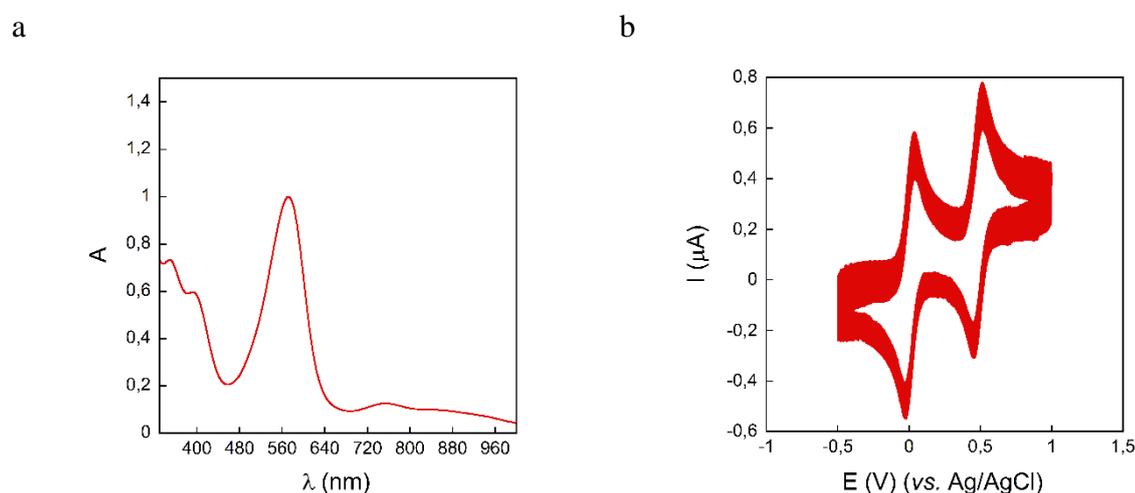


Figure 47 : Spectre FTIR du complexe **101**.

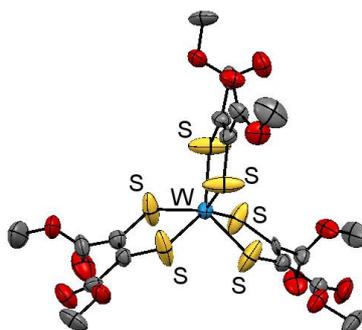
Le produit **101** a été caractérisé par les méthodes de spectroscopie classiques. Ainsi, la présence du ligand dans ce complexe est confirmée par les bandes intenses à 1200 et 1710  $\text{cm}^{-1}$  en FTIR (Figure 47) et par un singulet à 3,94 ppm en RMN  $^1\text{H}$ . De plus, dans le spectre UV-Vis (Figure 48a) montre une bande intense à 570 nm ( $\epsilon = 20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Pour le complexe  $[\text{W}^{\text{VI}}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)_3]^0$ , une absorption similaire a été trouvée à 608 nm ( $\epsilon = 19700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), la nature exacte de cette absorption n'est pas déterminée<sup>[41]</sup>. Finalement, le CV du complexe **101** dans le dichloroéthane est montré en figure 48b. On y retrouve deux vagues de réduction réversible à 0,48 V et à -0,01V correspondant respectivement aux couples  $\text{W}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{V}}$  et  $\text{W}^{\text{V}}/\text{W}^{\text{IV}}$ . En effet, on peut comparer ce complexe au complexe  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{dcmedt})_3]$  décrit par Coucouvanis *et al.*<sup>[3]</sup>. Celui-ci présente deux vagues d'oxydation réversibles aux mêmes potentiels.



**Figure 48** : a) Spectre UV-Vis de **101** à  $5 \cdot 10^{-5}$  M dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

b) Cyclovoltammogramme du complexe **101** (0,5 mM) dans DCE avec 0,1 M de TBAP comme électrolyte. Troisième scan représenté. Vitesse de balayage de  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , électrode de travail en carbone vitreux ( $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ).

Finalement, le complexe **101** a été cristallisé en déposant une solution d' $\text{Et}_2\text{O}$  sur une solution de **101** dissous dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La structure obtenue est montrée figure 49. En raison de l'anisotropie assez importante de cette structure, une comparaison précise des longueurs de liaisons avec les autres complexes de la littérature  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{dcmedt})_3]$  et  $[\text{W}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)_3]$  est difficile. On peut noter que dans ces deux cas l'anisotropie est également assez importante. La distance W-S reste la plus précise, on trouve dans notre cas une longueur de 2,345 (4) Å légèrement plus courte que dans le cas de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{dcmedt})_3]$  (2,393 (6) Å) ce qui est cohérent avec la présence du W à un d.o plus élevé.



**Figure 49** : Structure de du complexe **101** déterminée par DRX. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Finalement, la réaction entre  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{dcmedt})_2]^0$  (**100**) et  $[\text{Mo}^0(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$  a aussi été essayée. Les premières analyses, et notamment le spectre UV-Vis, indiquaient, là aussi, la formation d'un complexe tris-dithiolènes. L'étude n'a donc pas été continuée.

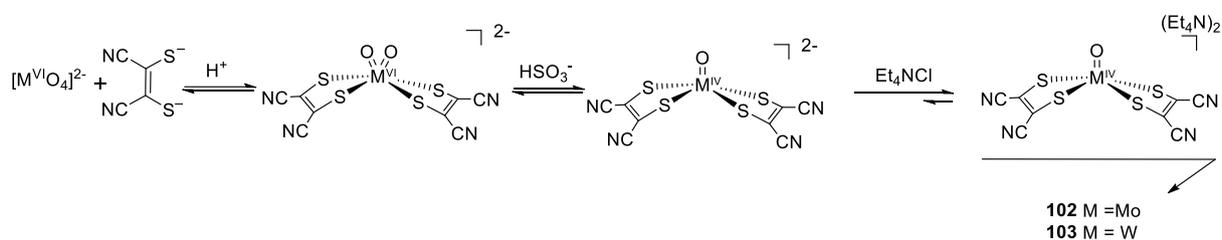
Ainsi, nous n'avons pas pu généraliser la synthèse d'Holm au cas du ligand dcmedt. Nous n'avons donc pas pu réaliser l'étude de l'influence de la variation du ligand axial sur les propriétés catalytiques des complexes bio-inspirés de Mo et W.

### III.3 Homogénéisation d'une méthode de synthèse

Comme nous l'avons vu au paragraphe III.1 de nombreuses méthodes de synthèse pour la synthèse de complexes  $[\text{M}^{\text{IV}}\text{O}(\text{dithiolène})_2]^{2-}$  existent (Figure 43) (M = Mo ou W). L'utilisation des précurseurs  $\text{K}_3\text{Na}[\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{CN})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (voie 7, Figure 43) a été adoptée avec succès par les groupes de Garner, Schulzke et Sugimoto<sup>[5,17-21,31,32]</sup>, mais ces précurseurs sont assez laborieux à synthétiser<sup>[21]</sup>. De plus, leurs synthèses impliquent la libération de cyanure d'hydrogène et doivent donc être réalisées avec de grandes précautions. Ils sont aussi peu stables et doivent être resynthétisés régulièrement. Enfin, l'obtention des complexes à partir de ces précurseurs implique l'utilisation d'un large excès de NaOH (10 à 20 eq.) et/ou d'un chauffage important (de 45°C à 100 °C). Dans ces conditions certains ligands peuvent se dégrader. Nous voulions donc trouver une voie de synthèse générale, plus simple, dans des conditions plus douces et utilisant si possible un précurseur métallique commercial.

Parmi les méthodes existant celles développées par Sarkar<sup>[11,26]</sup> (voie 4, Figure 43) sont très intéressantes puisqu'elles utilisent les précurseurs  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  très facilement accessibles. Le mécanisme de formation de ces complexes est assez simple (Schéma 45). En milieu acide, les ligands mnt se substituent aux groupements oxos entraînant

le départ de deux molécules d'eau. Le complexe di-oxo ainsi obtenu est réduit en mono-oxo par  $\text{HSO}_3^-$  (pour le Mo) ou  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  (pour le W). Les complexes mono-oxo précipitent après ajout de contre-ions, c'est cette précipitation qui déplace l'équilibre de l'ensemble de ces réactions vers la formation du produit voulu.

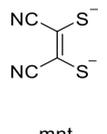
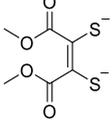
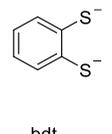
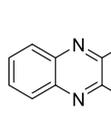


**Schéma 45 :** Synthèses des complexes  $[\text{MO}(\text{mnt})_2]^{2-}$  (M=Mo,W) décrites par le groupe de Sarkar<sup>[11,26]</sup>.

Ces synthèses présentent tout de même des désavantages et ont été réalisées seulement avec le ligand mnt. En effet, ces réactions ont lieu dans l'eau et posent donc *a priori* un problème de solubilité pour la plupart des ligands dithiolènes. De plus, elles demandent un contrôle très précis du pH de la solution, il faut que le milieu soit assez acide pour favoriser le départ d'oxo mais pas trop acide pour éviter la formation de polyoxométallates ou de  $[\text{M}(\text{mnt})_3]^{2-}$ . Ces réactions posent donc en général un problème de reproductibilité. Ainsi, avant d'essayer de généraliser ces méthodes nous avons voulu les simplifier.

Dans le cas du complexe de MoO **102**, la réaction peut être menée dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O (4/1) sans aucune source de protons supplémentaires (les protons venant de H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> et NaHSO<sub>3</sub> sont suffisants). Le rendement de la réaction de 74 % est légèrement supérieur à celui décrit par Sarkar (66 %). Nous avons donc essayé d'étendre cette méthodologie avec des ligands à la structure simple, commerciaux (bdt) ou relativement simple à obtenir (dcmedt). Le ligand qpdt développé au laboratoire a également été utilisé. Tous ces ligands sont d'abord déprotégés en boîte à gants par les méthodes classiques de la littérature (voir partie expérimentale), le dithiolate ainsi obtenu est alors mis dans les conditions de réactions précédentes (Tableau 5). Les données spectroscopiques des complexes ainsi obtenus ont été comparées avec celles de la littérature (voir tableau 5 pour les références appropriées) et confirment la synthèse des complexes  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{dithiolène})_2]^{2-}$ . Les rendements de ces réactions sont comparables à ceux de la littérature.

**Tableau 5** : Résumé de la synthèse des complexes de type  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{dithiolène})_2]^{2-}$  et comparaison avec la littérature.

| Numéro Complexe                     | <b>102</b>   | <b>104</b>  | <b>105</b>  | <b>106</b>  |
|-------------------------------------|--|---|---|---|
| Ligands utilisés                    | <br>mnt | <br>dcmedt | <br>bdt | <br>qpdt |
| Contre-ions $X^+$                   | $\text{Et}_4\text{N}^+$  | $\text{Et}_4\text{N}^+$   | $\text{Et}_4\text{N}^+$   | $\text{Bu}_4\text{N}^+$   |
| Rendement                           | 74 %   | 65 %  | 22 %  | 62 %  |
| Rendement de la littérature         | 66 % <sup>[11]</sup>   | 48 % <sup>[3]</sup>   | 44 % <sup>[15]</sup>  | 67 % <sup>[20]</sup>  |
| Voies utilisées dans la littérature | (4)  | (1)   | (2), (6),<br>(7)  | (7)   |

Dans le cas du complexe de WO **103**, la réaction demande l'utilisation d'une plus grande quantité d'eau afin de solubiliser le dithionite de sodium. Un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O (1/1) peut tout de même être utilisé. L'acide acétique (4 équivalents) est utilisé en tant que source de protons. Le rendement de la réaction de 51 % est légèrement inférieur à celui décrit par Sarkar (60 %). Cependant, nous avons travaillé avec de petites quantités de ligand ce qui engendre, en général, un rendement de précipitation plus faible. Pour étendre cette méthode de synthèse les ligands bdt, et dcmedt ont été utilisés. Le ligand qpdt n'a pas été utilisé car le complexe de W équivalent n'a jamais été obtenu et nous n'avons donc pas de comparaison possible. En revanche, son utilisation est prévue à l'avenir. Avec les ligands bdt et dcmedt (Tableau 6), les complexes  $[\text{W}^{\text{IV}}\text{O}(\text{dithiolène})_2]^{2-}$  (**98** et **107**) sont obtenus avec des rendements supérieurs à ceux de la littérature. De plus, le complexe **107** est normalement synthétisé en deux temps avec l'obtention du complexe intermédiaire  $[\text{W}^{\text{V}}\text{O}(\text{bdt})_2]^-$  obtenue selon la voie 2<sup>[42]</sup>. Le complexe **98** est lui reporté en utilisant la voie (7)<sup>[32]</sup> dans l'EtOH au reflux. Lorsque nous avons voulu reproduire cette synthèse, nous avons constaté des réactions de transesterification sur le ligand, rendant la purification du produit difficile.

**Tableau 6 :** Résumé de la synthèse des complexes de type  $[W^{IV}O(\text{dithiolène})_2]^{2-}$  et comparaison avec la littérature.

|                                     |                         |                         |                                 |
|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|
|                                     |                         |                         |                                 |
| Numéro Complexe                     | <b>103</b>              | <b>98</b>               | <b>107</b>                      |
| Ligands utilisés                    | <br>mnt                 | <br>dcmedt              | <br>bdt                         |
| Contre-ions $X^+$                   | $\text{Et}_4\text{N}^+$ | $\text{Bu}_4\text{N}^+$ | $\text{Bu}_4\text{N}^+$         |
| Rendement                           | 51 %                    | 49 %                    | 80 %                            |
| Rendement de la littérature         | 60 % <sup>[26]</sup>    | 37 % <sup>[32]</sup>    | 52 % (2 étapes) <sup>[42]</sup> |
| Voies utilisées dans la littérature | (4)                     | (7)                     | (2)                             |

Nous avons donc pu généraliser deux méthodes de synthèse simples pour l'obtention des complexes  $[M^{IV}O(\text{dithiolène})_2]^{2-}$ . Celles-ci s'appliquent à des ligands aussi bien attracteurs (mnt, dcmedt) que donneurs (bdt). Tout de même, la méthode pour le complexe de W peut être limitée par l'utilisation du dithionite de sodium. Ceci est particulièrement vrai pour le cas du ligand qpdt au vu de sa réactivité dans ces conditions (*cf.* chapitre I). Finalement, on peut espérer utiliser ces deux méthodes avec les ligands bio-inspirés 2H-qpdt et 4H-qpdt.

### III.4 Synthèses des complexes de Mo à partir des ligands bio-inspirés

#### III.4.1 A partir de 2H-qpdt

Le complexe  $[\text{Mo}^{IV}O(2\text{H-qpdt})_2]^{2-}$  a été synthétisé en utilisant le précurseur  $\text{K}_3\text{Na}[\text{MoO}_2(\text{CN})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (voie 7, Figure 43). La synthèse de ce complexe en utilisant les conditions du paragraphe III.3 est également possible mais nous avons préféré pour le moment utiliser ces conditions de synthèses que nous maîtrisons plus. Dans un premier temps, le ligand est déprotégé sous Ar par l'action de t-BuOK (4eq. dans le THF) puis le sel

métallique est ajouté en présence d'un large excès de NaOH. Après 30 min de chauffage à 45°C un contre-ion peut être ajouté provoquant la précipitation du complexe (Schéma 46). Afin d'obtenir des cristaux plusieurs contre-ions classiques ont été employés ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{PPh}_4^+$ ). Comme nous l'avons vu au chapitre II, le ligand 2H-qpdt présente un carbone asymétrique et a été obtenu en mélange racémique. La coordination au Mo en géométrie pyramidale à base carrée entraîne la présence d'un centre asymétrique supplémentaire. De plus, les ligands peuvent présenter une orientation trans ou cis l'un par rapport à l'autre (Schéma 46). Ainsi, on peut obtenir de nombreux stéréoisomères lors de cette synthèse. Afin de favoriser la cristallisation de l'un d'eux, un contre-ion chiral (**109**) a été synthétisé selon une méthode inspirée du travail de Gheorghe *et al.*<sup>[43]</sup>. Une amine portant une chaîne alkyle chirale (configuration (*S*)) est en effet quaternisée en présence d'un excès de bromure d'éthyle en milieu basique (Schéma 47). Enfin, l'ajout de contre ions n'est pas indispensable, on obtient ainsi un complexe sous forme  $\text{K}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{2H-qpdt})_2]$ . Ce complexe est soluble dans l'eau, il ne précipite donc pas dans le milieu réactionnel. Après évaporation des solvants, le complexe est extrait par dissolutions successives dans le MeOH et  $\text{CH}_3\text{CN}$

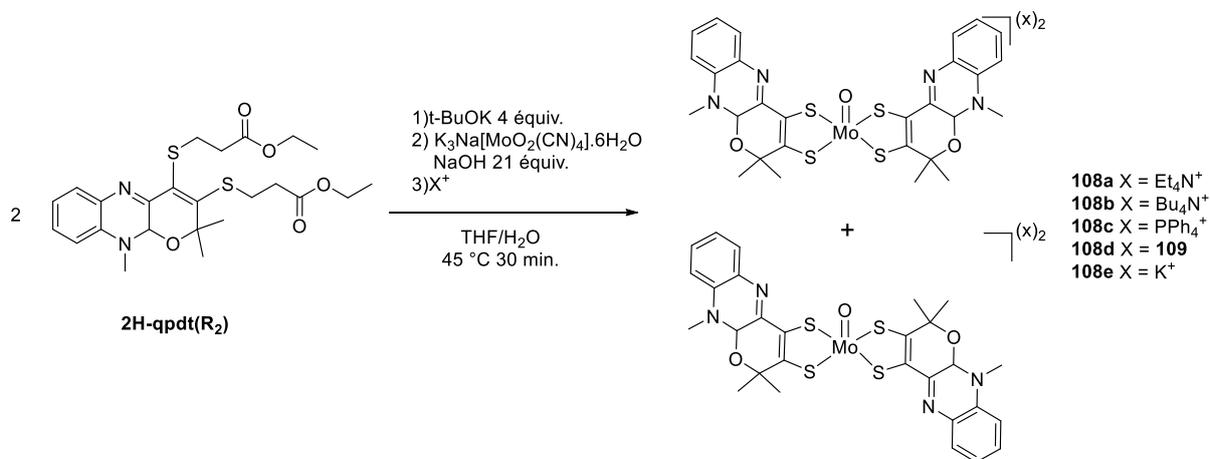


Schéma 46 : Synthèse de  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{2H-qpdt})_2]^{2-}$ .

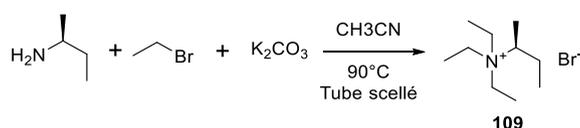
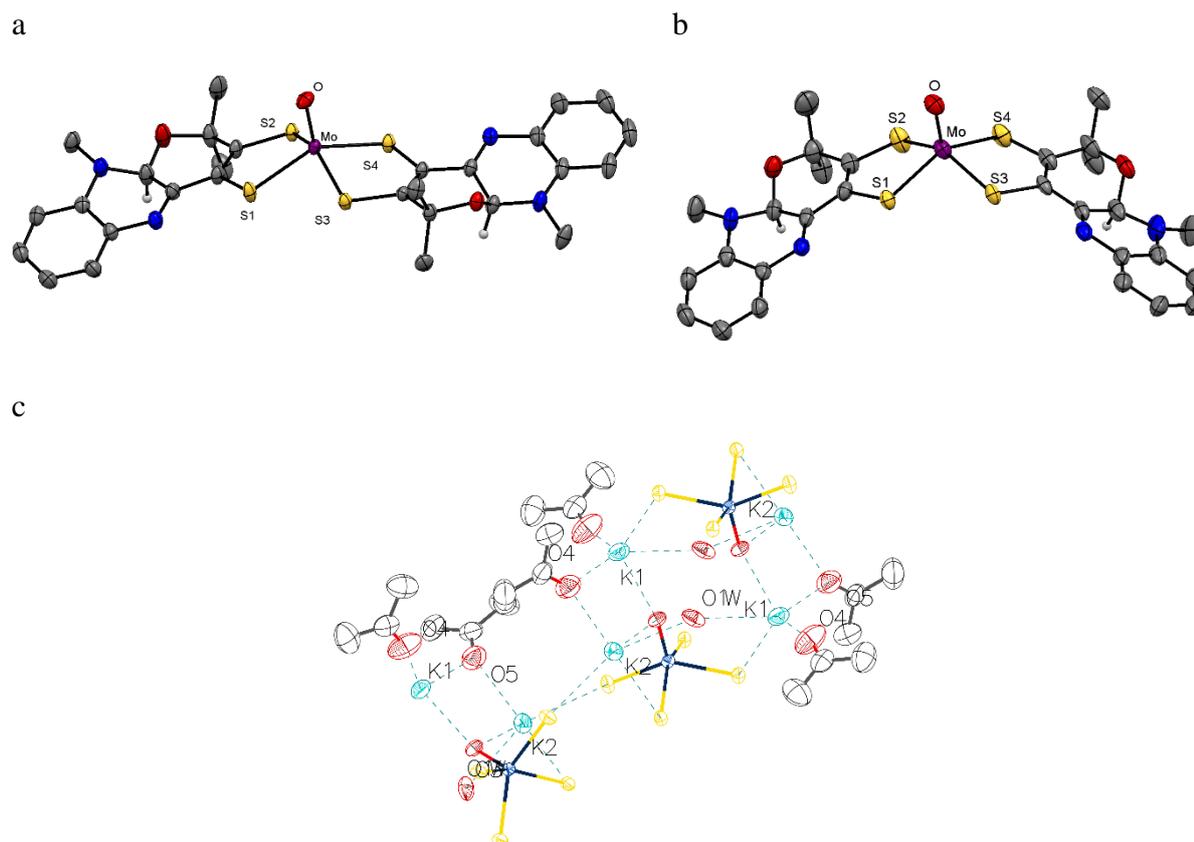


Schéma 47 : Synthèse du contre-ion **109**.

Des cristaux ont été obtenus avec les contre-ions  $\text{Et}_4\text{N}^+$  (complexe **108a**),  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  (**108b**), **109** (**108d**) et  $\text{K}^+$  (**108e**). Les cristaux de **108a** et **108b** ont été étudiés par DRX mais aucune structure exploitable n'a été obtenue. Il semblerait entre autres que l'agitation des chaînes alkyles des ammoniums pose problème. En revanche, des structures avec le contre-

ion  $K^+$  ont pu être obtenues. On a ainsi deux structures différentes : l'une dans laquelle les deux ligands sont en trans (Figure 50a), et l'une dans lesquels les deux ligands sont en cis (Figure 50b). D'une manière générale, dans la littérature les structures contenant les isomères trans sont plus communes, les structures avec les isomères cis sont rares mais existent tout de même<sup>[33,44]</sup>. L'obtention des deux structures est encore plus rare.

Un autre aspect intéressant de ces structures est l'importance du  $K^+$ . En effet, comme on peut le voir dans la figure 50c, il entre en interaction avec les différentes bases de Lewis présentes. Cette figure représente une version simplifiée des molécules présentes dans la maille de la structure trans, seuls les atomes de soufre des ligands sont représentés pour avoir une vision plus claire des interactions en jeu. On peut voir que les  $K^+$  sont liés aux atomes de soufre et aux groupements oxo du Mo. Des interactions avec les azotes des imines des ligands sont aussi visibles (non montrées ici). Finalement, des molécules d'acétone (solvant de cristallisation) et d'eau (O1W) (solvant de synthèse) viennent stabiliser la structure.



**Figure 50 :** Structures de  $[Mo^{IV}(2H\text{-}qpdt)_2]^{2-}$  (du complexe **108e**) déterminée par DRX ; (a) isomères trans ; (b) isomères cis ; (certains H sont omis pour plus de clarté) (c) représentation partielle des molécules présentes dans la maille de l'isomère trans.

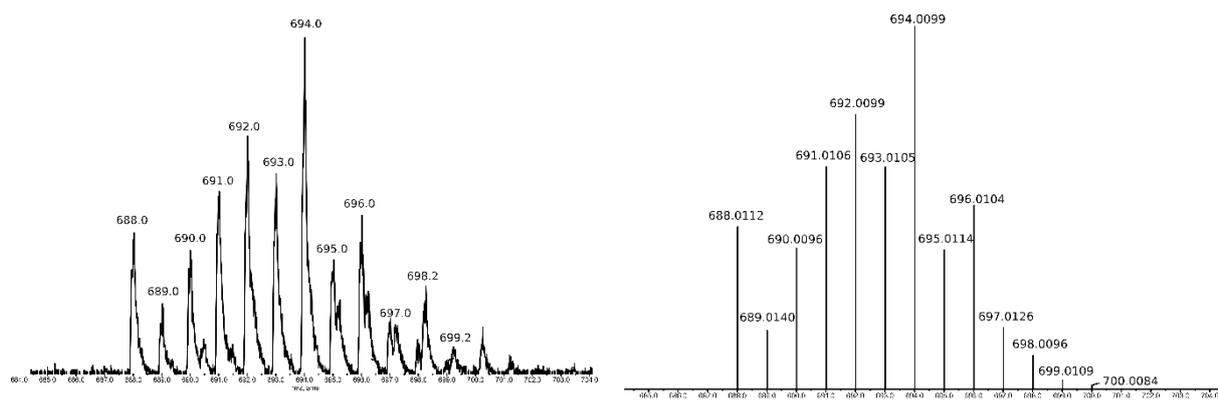
Dans les deux cas, cis et trans, le Mo présente une géométrie pyramide à base carrée distordue. Le Mo s'élève de 0,72 Å au-dessus du plan défini par les atomes de soufre. Cette valeur est en accord avec les valeurs de la littérature (Tableau 7) pour les complexes  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{dithiolène})_2]^{2-}$ <sup>[14,44]</sup>. Dans le site actif des enzymes de la famille des DMSOR on peut retrouver la même géométrie. Ainsi pour l'arsénite oxydase (AO) d'*Alcaligenes faecalis* la distance entre le Mo et le plan défini par les soufres est d'environ 0,8 Å<sup>[45]</sup>.

Les valeurs moyennes des liaisons Mo=O (1,71 Å) et Mo-S (2,38 Å) sont aussi en accord avec les valeurs mesurées par EXAFS pour cette enzyme<sup>[46,47]</sup> (Tableau 7). Cela correspond également aux valeurs typiques de la littérature pour ce type de complexe<sup>[14,33]</sup>. Plus précisément en comparaison avec le complexe  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{qpdt})_2]^{2-}$ <sup>[20,21]</sup>, complexe le plus proche structurellement, la liaison Mo=O est légèrement plus longue et les liaisons Mo-S légèrement plus courtes.

**Tableau 7** : Résumé des distances (en Å) pour  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{2H-qpdt})_2]^{2-}$  (du complexe 108e) et comparaison avec la littérature.

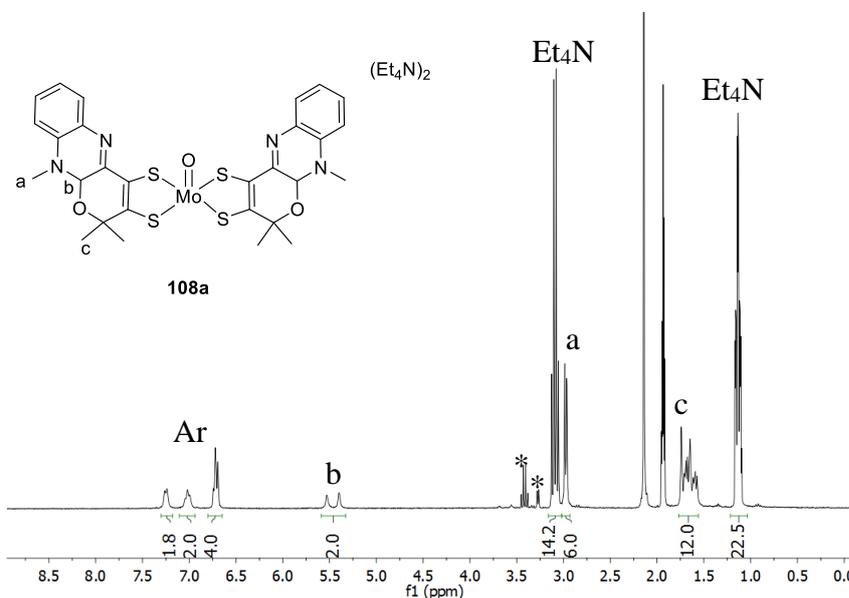
|                         | 108e<br>Isomère trans | 108e<br>Isomère cis | $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{qpdt})_2]^{2-}$ | Intervalles de<br>valeurs typiques | Site actif<br>d' AO |
|-------------------------|-----------------------|---------------------|---|------------------------------------|---------------------|
| Mo-Plans                | 0.72                  | 0.72                | 0.74  | 0.7-0.8                            |                     |
| Mo=O                    | 1.724 (1)             | 1.706 (3)           | 1.694 (2)   | 1.75-1.69                          | 1.73                |
| Mo-S1                   | 2.3688 (9)            | 2.394 (1)           |   |                                    |                     |
| Mo-S2                   | 2.3768 (9)            | 2.364 (1)           |   |                                    |                     |
| Mo-S3                   | 2.3681 (9)            | 2.396 (1)           |   |                                    |                     |
| Mo-S4                   | 2.3701 (9)            | 2.375 (1)           |   |                                    |                     |
| Mo-S <sub>moyenne</sub> | 2.371                 | 2.382               | 2.385   | 2.37-2.41                          | 2.36                |

Le complexe  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{2H-qpdt})_2]^{2-}$  a également été analysé par les techniques de spectroscopie classiques. Ainsi, son spectre de masse présente le massif isotopique caractéristique du Mo avec un m/z centré sur 694.0, celui-ci se superpose parfaitement avec le spectre théorique (Figure 51). On peut noter que l'on observe l'espèce monochargée ce qui est très souvent le cas pour ce type de complexe.



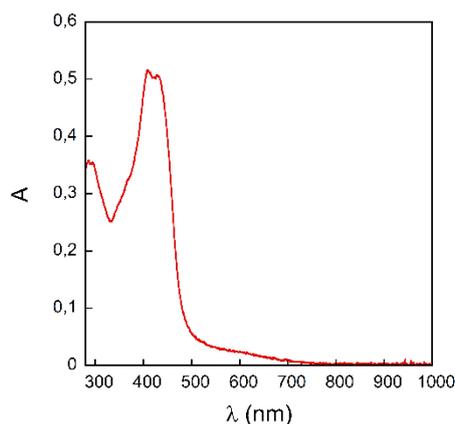
**Figure 51** : Spectre de masse expérimentale (gauche) et théorique (droite) du complexe  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{2H-qpdt})_2]^{2-}$ .

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{2H-qpdt})_2]$  est représenté en figure 52. On y retrouve les protons caractéristiques du ligand 2H-qpdt avec notamment les protons  $\text{H}_b$  du cycle pyrazine réduit et les protons  $\text{H}_a$  du N-méthyle. La présence de nombreux signaux pour les protons  $\text{H}_c$  des méthyles montre en effet la coexistence de nombreux isomères en solution. Les intégrations des signaux des contre-ions  $\text{Et}_4\text{N}$  sont en accord avec la présence de 2 contre-ions par complexe.



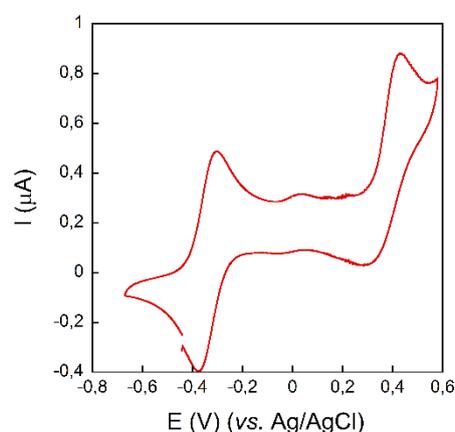
**Figure 52** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{2H-qpdt})_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Les protons notés par une \* correspondent à des molécules de solvants ( $\text{MeOH}$  et  $\text{Et}_2\text{O}$ ).

Le spectre UV-Vis du complexe  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{2H-qpdt})_2]$  (Figure 53) montre également les absorbances caractéristiques du ligand 2H-qpdt avec des transitions  $\pi-\pi^*$  à 290 nm et 410 nm (voir chapitre I). Une transition d-d est présente à 590 nm ( $\epsilon = 400$ ). En infrarouge, on trouve la bande  $\text{Mo}=\text{O}$  caractéristique à  $901\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 53 :** Spectre UV-Vis du complexe  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{2H-qpdt})_2]$  à  $5 \cdot 10^{-5}$  M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$

Le cyclovoltammogramme de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{2H-qpdt})_2]$  (Figure 54) montre une vague réversible à  $-0,34$  V (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$   $\text{KCl}_{\text{sat}}$ ) correspondant au couple  $\text{Mo}^{\text{IV}}/\text{Mo}^{\text{V}}$  ainsi qu'une vague quasi-irréversible pour la transition  $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$  à  $+0,4$  V. A titre de comparaison le complexe  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{qpdt})_2]$  montre une transition  $\text{Mo}^{\text{IV}}/\text{Mo}^{\text{V}}$  à  $-0,19$  V<sup>[20,21]</sup>. On retrouve bien la même tendance d'évolution des potentiels que dans le cas des complexes  $\text{CoCp}(\text{dithiolène})$  (cf. chapitre II).



**Figure 54 :** Cyclovoltammogramme du complexe **108b** (0,5 mM) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  avec 0,1 M de TBAP comme électrolyte. Troisième scan représenté. Vitesse de balayage de  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , électrode de travail en carbone vitreux ( $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ).

### III.4.2 A partir de 4H-qpdt

La synthèse à partir du ligand 4H-qpdt( $\text{R}_2$ ) est réalisée dans les mêmes conditions qu'avec 2H-qpdt( $\text{R}_2$ ) (Schéma 48). Là aussi, on peut réaliser la synthèse dans les conditions du paragraphe III.3. Les contre-ions commerciaux ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{PPh}_4^+$ ) ont été utilisés mais aucun cristal n'a été obtenu pour ces complexes. Au vu des résultats de cristallisation de **108e**

nous avons également synthétisé le complexe sous forme  $K^+$  et des essais de cristallisation sont en cours. Enfin, l'utilisation du contre ion chiral **109** n'a pas été essayée mais cette stratégie est envisagée dans l'avenir.

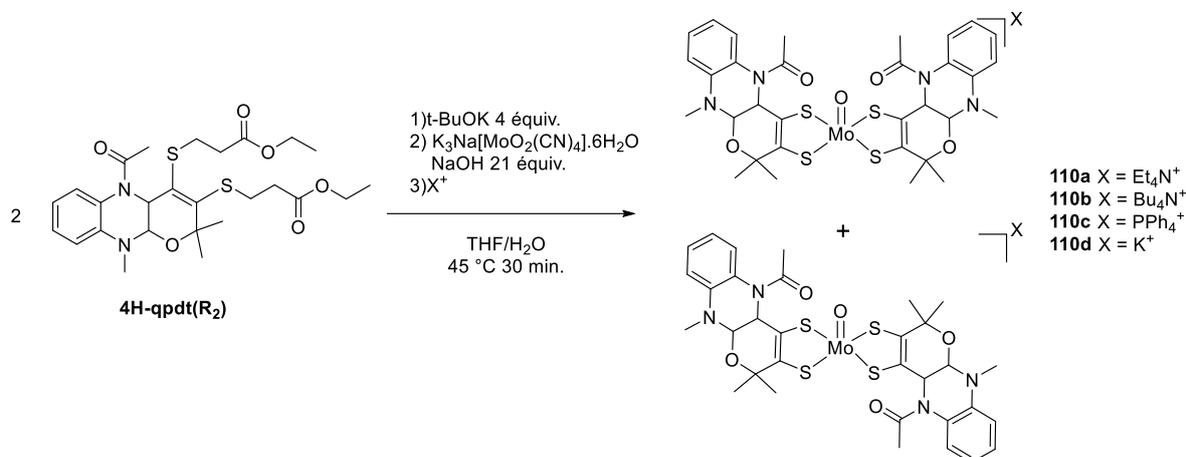


Schéma 48 : Synthèse de  $[Mo^VO(4H-qpdt)_2]^-$ .

La synthèse de  $[Mo^VO(4H-qpdt)_2]^-$  est confirmée par spectrométrie de masse. En effet, une espèce monochargée présentant la distribution isotopique typique du Mo est détectée avec un maximum à  $m/z = 782.1$  (Figure 55). Ce spectre expérimental correspond exactement au spectre théorique attendu.

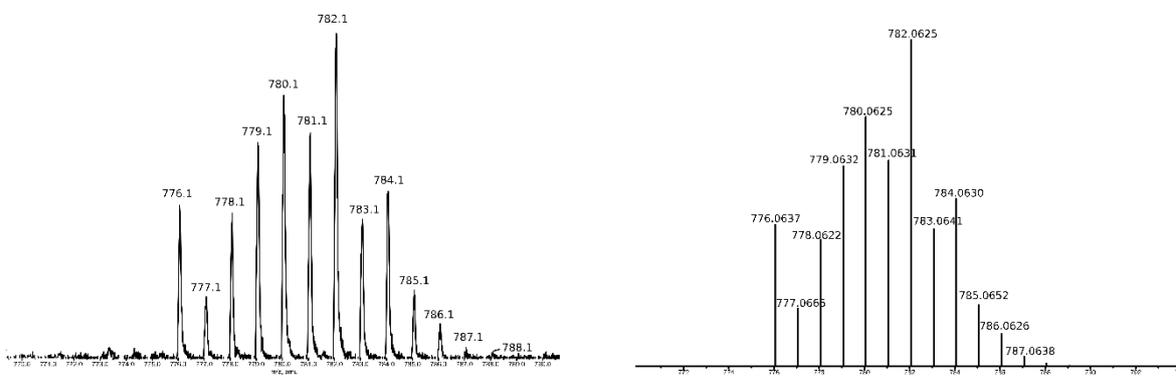
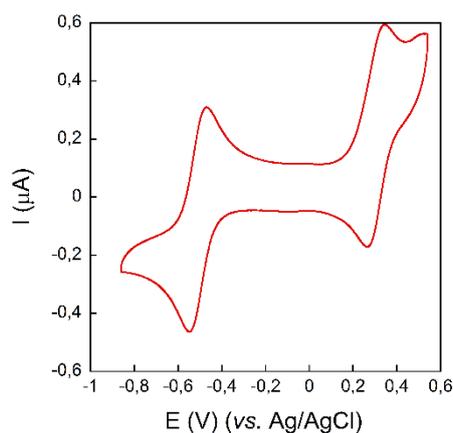


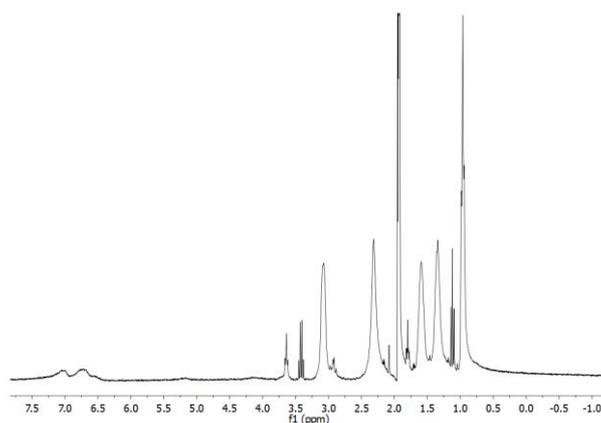
Figure 55 : Spectre de masse expérimentale (gauche) et théorique (droite) du complexe  $[Mo^VO(4H-qpdt)_2]^{2-}$ .

Le cyclovoltammogramme du complexe  $(Bu_4N)[Mo^VO(4H-qpdt)_2]$  est montré en figure 56. Il présente une vague réversible à  $-0,51$  V pour le couple  $Mo^{IV}/Mo^V$  ainsi qu'une vague quasi-réversible pour la transition  $Mo^V/Mo^{VI}$  à  $+0,3$  V. En comparaison avec **108b** ces potentiels sont plus négatifs, on retrouve bien la même tendance que pour les complexes CoCp(dithiolène) (Chapitre II). En revanche, le  $E_{oc}$  pour ce complexe se trouve à  $-0,46$  V,

donc à un potentiel plus positif que celui du couple  $\text{Mo}^{\text{IV}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ . Cela démontre l'obtention du complexe au degré d'oxydation formel + V. Cette observation est en accord avec le spectre RMN  $^1\text{H}$  obtenu dans l'acétonitrile (Figure 57). Les signaux sont en effet très larges, signe de la présence de complexes paramagnétiques en solution, et une intégration précise des signaux n'est pas possible. L'ajout de  $\text{KBH}_4$  dans le tube en RMN pour réduire les espèces paramagnétiques présentes en solution ne permet pas d'obtenir un spectre plus clair. En infrarouge, on trouve la bande  $\text{Mo}=\text{O}$  caractéristique à  $925\text{ cm}^{-1}$ .



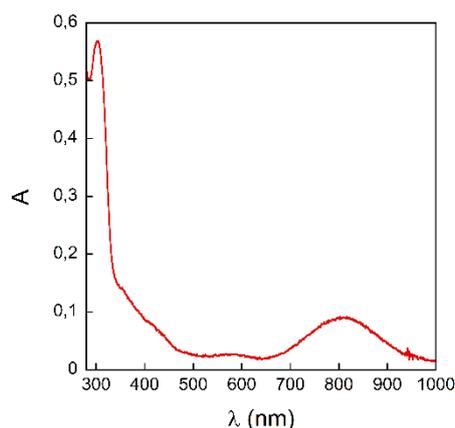
**Figure 56 :** Cyclovoltammogramme du complexe **110b** (0,5 mM) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  avec 0,1 M de TBAP comme électrolyte. Troisième scan représenté. Vitesse de balayage de  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail en carbone vitreux ( $\varnothing = 1\text{ mm}$ ).



**Figure 57 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}^{\text{VO}}\text{O}(\text{4H-qpdt})_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Le spectre UV-Vis, montre également la présence de complexes  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}^{\text{VO}}\text{O}(\text{4H-qpdt})_2]$  en solution (Figure 58). Outre la transition  $\pi-\pi^*$  à 302 nm, caractéristique du ligand 4H-qpdt (voir chapitre I), et la transition d-d à 590 nm on trouve en effet une bande intense à 806 nm. Celle-ci est caractéristique des complexes de  $\text{MoO}^{\text{V}}$ , ainsi dans le cas du complexe  $[\text{Mo}^{\text{VO}}\text{O}(\text{bdt})_2]^-$  une absorption intense attribuée à une transition LMCT est trouvée à 735

nm<sup>[48]</sup>. L'obtention du complexe sous la forme Mo<sup>V</sup> est particulièrement intéressante. En effet, les enzymes à Mo passent de l'état Mo<sup>IV</sup> à Mo<sup>VI</sup>, tous deux diamagnétiques, lors de leurs réactions catalytiques. L'obtention de l'intermédiaire Mo<sup>V</sup>, paramagnétique, constitue donc un outil de choix pour étudier le mécanisme de ces enzymes<sup>[49,50]</sup>. Ainsi, l'obtention d'un modèle doté de ligands à la structure proche du ligand naturel pourrait permettre une meilleure compréhension de ces systèmes. Bien sûr il faudrait réaliser des études spectroscopiques bien plus poussées, ce que nous n'avons pas encore fait.



**Figure 58** : Spectre UV-Vis du complexe (Bu<sub>4</sub>N)[MoO(4H-qpdt)<sub>2</sub>] à 4,5.10<sup>-5</sup> M dans CH<sub>3</sub>CN.

### III.5 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre nous avons abordé différents aspects de la chimie des complexes mimes du cofacteur à Mo. L'exploration du ligand axial ne nous a pas permis d'aboutir à une série de complexes permettant l'étude de l'influence de celui-ci sur l'activité catalytique. En revanche, nous avons pu élaborer une voie de synthèse générale des complexes [MO(dithiolène)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (M= W, Mo), plus simple que celles existantes, fonctionnant dans des conditions plus douces et utilisant des précurseurs métalliques commerciaux. Ces méthodes, notamment celle pour les complexes de W, demandent l'utilisation d'un plus grand nombre de ligands pour valider leur généralisabilité. Nous avons tout de même montré qu'elles fonctionnent avec des ligands aussi bien attracteurs que donneurs. Finalement, nous avons pu obtenir les complexes bio-mimétiques [Mo<sup>IV</sup>O(2H-qpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> et [Mo<sup>V</sup>O(4H-qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Ceux-ci constituent les mimes des sites actifs des DMSOR les plus aboutis existants. Ils présentent des

ligands reproduisant les formes dihydro, et tetrahydro de la molybdoptérine toutes deux biologiquement pertinentes. Les premiers essais catalytiques à partir de ces deux complexes n'ont malheureusement pas permis de trouver une activité pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub> mais des études sont encore en cours. Les ligands qpdt, 2H-qpdt et 4H-qpdt peuvent également être exploités pour la synthèse des complexes de W correspondants.

## Références

- [1] M. Draganjac, E. Simhon, L. T. Chan, M. Kanatzidis, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3321–3332.
- [2] M. A. Ansari, J. Chandrasekaran, S. Sarkar, *Inorganica Chim. Acta* **1987**, *133*, 133–136.
- [3] D. Coucouvanis, A. Hadjikyriacou, A. Toupadakis, S. M. Koo, O. Ileperuma, M. Draganjac, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 754–767.
- [4] H. Oku, N. Ueyama, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1504–1516.
- [5] S. Boyde, S. R. Ellis, C. D. Garner, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1541–1543.
- [6] H. Oku, N. Ueyama, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 3139–3150.
- [7] I. W. Boyd, I. G. Dance, K. S. Murray, A. G. Wedd, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 279–284.
- [8] G.-E. Matsubayashi, T. Nojo, T. Tanaka, *Inorganica Chim. Acta* **1988**, *154*, 133–135.
- [9] B. Götz, F. Knoch, H. Kisch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 33–37.
- [10] G. R. Hanson, A. A. Brunette, A. C. McDonell, K. S. Murray, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1953–1959.
- [11] S. K. Das, P. K. Chaudhury, D. Biswas, S. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9061–9070.
- [12] B. S. Lim, J. P. Donahue, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 263–273.
- [13] B. S. Lim, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1920–1930.
- [14] H. Sugimoto, M. Harihara, M. Shiro, K. Sugimoto, K. Tanaka, H. Miyake, H. Tsukube, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6386–6392.
- [15] J. P. Donahue, C. R. Goldsmith, U. Nadiminti, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12869–12881.
- [16] M. Novotny, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 828–831.
- [17] E. S. Davies, R. L. Beddoes, D. Collison, A. Dinsmore, A. Docrat, J. A. Joule, C. R. Wilson, C. D. Garner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3985–3996.
- [18] C. Schulzke, *Dalton Trans.* **2005**, 713.
- [19] A. Döring, C. Schulzke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5623.
- [20] J.-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, E. Derat, L.-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14090–14093.
- [21] Jean-Philippe Porcher. Synthèse de complexes bioinspirés de Mo et W catalyseurs pour la réduction des protons. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français.
- [22] J. Van de Poel, H. M. Neumann, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2086–2091.
- [23] A. Roodt, S. S. Basson, J. G. Leipoldt, *Polyhedron* **1994**, *13*, 599–607.
- [24] J. P. Smit, W. Purcell, A. Roodt, J. G. Leipoldt, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2271–2277.
- [25] N. Ueyama, H. Oku, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7310–7311.
- [26] S. K. Das, D. Biswas, R. Maiti, S. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1387–1397.
- [27] C. A. Goddard, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5389–5398.
- [28] K.-M. Sung, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1275–1281.
- [29] K.-M. Sung, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1931–1943.
- [30] H. Sugimoto, K. Sugimoto, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 77–80.
- [31] E. S. Davies, G. M. Aston, R. L. Beddoes, D. Collison, A. Dinsmore, A. Docrat, J. A. Joule, C. R. Wilson, C. D. Garner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3647–3656.
- [32] H. Sugimoto, K. Hatakeda, K. Toyota, S. Tatemoto, M. Kubo, T. Ogura, S. Itoh, *Dalton Trans* **2013**, *42*, 3059–3070.
- [33] P. P. Samuel, S. Horn, A. Döring, K. G. V. Havelius, S. Reschke, S. Leimkühler, M. Haumann, C. Schulzke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4387–4399.
- [34] W. T. Eckenhoff, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9860–9869.

- [35] M. Gomez-Mingot, J.-P. Porcher, T. K. Todorova, T. Fogeron, C. Mellot-Draznieks, Y. Li, M. Fontecave, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 13524–13533.
- [36] L. B. Maia, L. Fonseca, I. Moura, J. J. G. Moura, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8834–8846.
- [37] R. Hille, C. Schulzke, M. L. Kirk, Eds. , in *Molybdenum Tungsten Enzym.*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2016**, pp. P001–P004.
- [38] G. N. Schrauzer, V.-P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1483–1489.
- [39] A. Begum, G. Moula, S. Sarkar, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 12324–12327.
- [40] B. S. Lim, D. V. Fomitchev, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4257–4262.
- [41] P. Chandrasekaran, K. Arumugam, U. Jayarathne, L. M. Pérez, J. T. Mague, J. P. Donahue, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2103–2113.
- [42] C. Lorber, J. P. Donahue, C. A. Goddard, E. Nordlander, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8102–8112.
- [43] R. Gheorghe, L.-M. Chamoreau, J. Kapitan, N. S. Ovanesyan, S. M. Aldoshin, L. Hecht, L. D. Barron, C. Train, M. Gruselle, *Chirality* **2008**, *20*, 1085–1091.
- [44] A. C. Ghosh, P. P. Samuel, C. Schulzke, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7523–7533.
- [45] P. J. Ellis, T. Conrads, R. Hille, P. Kuhn, *Structure* **2001**, *9*, 125–132.
- [46] T. Conrads, C. Hemann, G. N. George, I. J. Pickering, R. C. Prince, R. Hille, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11276–11277.
- [47] T. P. Warelow, M. J. Pushie, J. J. H. Cotelesage, J. M. Santini, G. N. George, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1757.
- [48] R. L. McNaughton, M. E. Helton, N. D. Rubie, M. L. Kirk, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4386–4387.
- [49] C. G. Young, *J. Inorg. Biochem.* **2016**, *162*, 238–252.
- [50] G. Hanson, L. Berliner, Eds. , *Metals in Biology*, Springer New York, New York, NY, **2010**.

# Chapitre IV

## **Complexes de Ni et activités catalytiques pour la réduction du CO<sub>2</sub>**



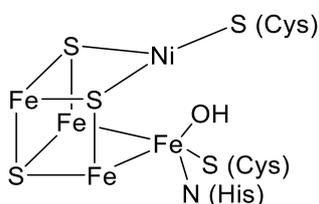
## Sommaire

|   |      |
|---|------|
| IV.1 Le cas du $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ .....  | 1288 |
| IV.2 Etude du complexe $[\text{Ni}(\text{qpdt})_2]^-$ .....   | 130  |
| IV.2.1 Remarques sur les spectres UV-Vis des complexes $[\text{Ni}(\text{dithiolène})_2]^-$ .....     | 130  |
| IV.2.2 Synthèse et caractérisations de $[\text{Ni}(\text{qpdt})_2]^-$ .....                           | 131  |
| IV.2.3 Etude électrochimique de l'activité catalytique pour la réduction du $\text{CO}_2$ .....       | 134  |
| IV.2.4 Etude par DFT du mécanisme de réduction du $\text{CO}_2$ .....                                 | 141  |
| IV.3 Etude des complexes $[\text{Ni}(\text{2H-qpdt})_2]^-$ et $[\text{Ni}(\text{4H-qpdt})_2]^-$ ..... | 142  |
| IV.3.1 Synthèses et caractérisations des complexes .....  | 142  |
| IV.3.2 Activités catalytiques des complexes.....  | 145  |
| IV.3.2.1 Etude de l'activité catalytique de $[\text{Ni}(\text{2H-qpdt})_2]^-$ .....                   | 145  |
| IV.3.2.2 Etude de l'activité catalytique de $[\text{Ni}(\text{4H-qpdt})_2]^-$ .....                   | 153  |
| IV.2.3.3 Comparaison des activités des différents complexes .....                                     | 155  |
| IV.4 Conclusion .....   | 158  |
| Références .....  | 160  |



Nous avons vu dans l'introduction générale les raisons qui nous poussent à nous intéresser à la réduction du CO<sub>2</sub>. Dans le contexte moléculaire le nombre de systèmes à base de métaux non-nobles catalysant cette réaction est relativement limité. Dans ce chapitre nous allons étudier les complexes [Ni(dithiolène)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, portant les ligands bio-inspirés qpdt, 2H-qpdt et 4H-qpdt. En effet, ces ligands apportent un environnement riche en soufre, que l'on peut retrouver dans certaines métalloenzymes catalysant la réduction du CO<sub>2</sub>. Cela est le cas en particulier pour les CO-deshydrogénases (CODH) de type [NiFe], dans laquelle un atome de Ni est entouré par trois atomes de soufre<sup>[1]</sup> (Figure 59). Même si l'environnement du site actif est bien plus complexe que celui de nos molécules, avec notamment la présence d'un second centre métallique de Fe, il a été montré que c'était l'atome de nickel qui joue le rôle central dans cette catalyse. De plus, nos ligands sont inspirés de la molybdoptérine que l'on retrouve dans les formiate déshydrogénases et dans les CODHs de type Mo/Cu. Ces complexes de Ni s'inscrivent donc dans le contexte de valorisation de ces ligands avec des métaux non-nobles, afin de trouver de nouveaux types de catalyseurs pour la réduction du CO<sub>2</sub>.

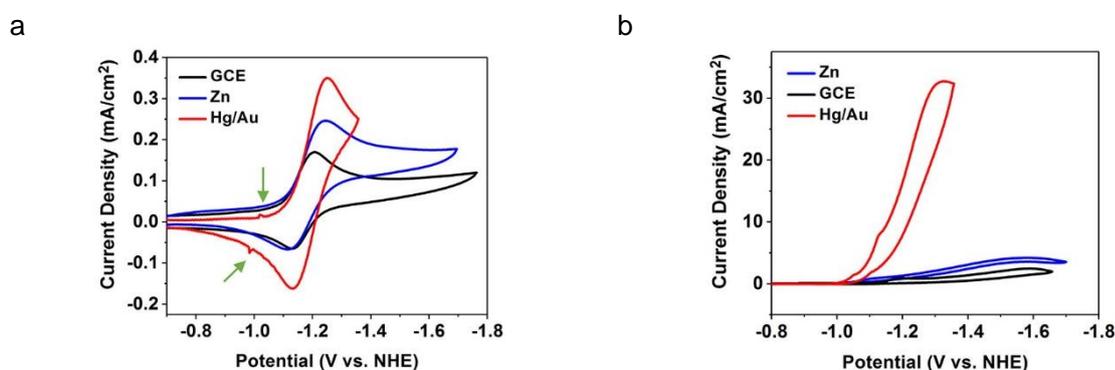
A notre connaissance, les seules activités reportées pour les complexes de type [Ni(dithiolène)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> concernent la réduction des protons en hydrogène<sup>[2-4]</sup>. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons particulièrement à l'étude de l'électro-réduction du CO<sub>2</sub> par le complexe [Ni(qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Cette étude a fait l'objet d'une publication récente<sup>[5]</sup>. Les complexes obtenus à partir des ligands 2H-qpdt et 4H-qpdt ont été synthétisés et leurs activités catalytiques sont comparées dans un deuxième temps. En raison de la proximité de comportement entre nos complexes et le complexe de [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> nous commencerons ce chapitre par détailler les résultats expliquant l'activité catalytique de ce complexe.



**Figure 59** : Représentation du site actif des [NiFe] CODH.

## IV.1 Le cas du [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup>

Le complexe [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup>, (**1**) fait partie des premiers catalyseurs pour la réduction du CO<sub>2</sub> découverts dans les années 1980 par Eisenberg<sup>[6]</sup>. Cette famille de complexe a été étudiée plus en détail par le groupe de Sauvage<sup>[7-9]</sup>. Le complexe **1** est capable de catalyser la réduction du CO<sub>2</sub> en formiate et en CO, cependant la présence de formiate n'est détectée que dans du DMF sec<sup>[9]</sup> et ce complexe a été optimisé pour la production de CO<sup>[7,8]</sup>. Bien que l'activité de ce complexe soit connue depuis presque 40 ans, les mécanismes de fonctionnement de celui-ci n'ont été révélés que récemment<sup>[10-13]</sup>.



**Figure 60** : CVs d'une solution de 1 mM de [Ni(cyclam)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> en présence de 0,1 M TBAPF<sub>6</sub> :

(a) Sous atmosphère de N<sub>2</sub> dans CH<sub>3</sub>CN sec

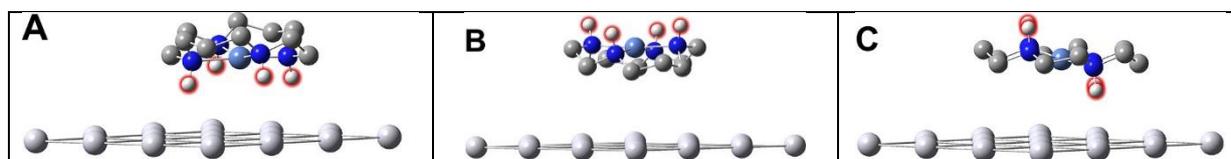
(b) Sous atmosphère de CO<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN (20/80) avec une GCE (noire), une électrode de Zn (bleue) ou une électrode Hg/Au en tant qu'électrode de travail. Les flèches vertes indiquent les pics d'adsorption du complexe.

Figures issues de la publication de Kubiak *et al.*<sup>[13]</sup>.

L'activité catalytique du [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> est largement augmentée lorsque le mercure est utilisé en tant qu'électrode de travail. Il a été montré que le complexe réduit [Ni(cyclam)]<sup>+</sup> s'adsorbe sur la surface de Hg<sup>[8,14]</sup>, permettant ainsi d'accroître l'activité catalytique. Par ailleurs, le groupe de Kubiak a montré que l'activité du complexe était limitée par un empoisonnement au CO<sup>[12]</sup>. L'interaction avec la surface pourrait donc favoriser la désorption du CO et ainsi augmenter l'activité catalytique. Ces hypothèses ont été récemment vérifiées par Kubiak *et al.*<sup>[13]</sup>. Nous allons résumer ici les principaux résultats de cette publication qui pourrait être en lien avec les résultats que nous allons présenter ensuite. Afin de vérifier l'hypothèse de l'adsorption sur la surface de Hg, trois électrodes de travail ont été utilisées : une électrode de carbone vitreux (GCE), une électrode de Zn et une électrode constituée d'un amalgame Hg/Au (voir partie expérimentale pour plus de détails sur cette électrode). En premier lieu, on peut observer la présence de pics additionnels à environ -1,0 V (vs. NHE) sur

l'électrode de Hg/Au, traduisant l'adsorption de l'espèce  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^+$  (Figure 60a, flèches vertes). Au niveau de l'activité catalytique, les CV sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  en présence d'eau montrent un courant important seulement dans le cas de l'électrode de Hg/Au (Figure 60b). L'augmentation d'activité est confirmée par des électrolyses, les TONs sont environ 100 fois moins importants lorsqu'une GCE ou une électrode de Zn sont utilisées en comparaison avec une électrode de Hg.

Des calculs DFT ont permis d'expliquer ces phénomènes. Le complexe de  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^+$  présente trois conformères en solution : le trans-I « bol », le trans I « capsule » ou le trans III (Figure 61). Ceux-ci se distinguent par le nombre de groupements amines pointant en direction de la surface de Hg, avec respectivement 4, 0 et 2 liaisons N-H dirigées vers la surface. Les calculs montrent que l'isomère trans-III est celui qui s'adsorbe le plus sur le Hg. De plus, l'adsorption de ce conformère sur le Zn est bien moins favorisée. Cette adsorption est due à des interactions de type London entre les hydrogènes des amines et la surface polarisée de Hg.



**Figure 61** : Géométries optimisés pour les conformères du  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^+$  : (A) trans-I « capsule », (b) trans-I « bol » et (C) trans-III en interaction avec la surface de Hg. Code couleurs : Argent, Hg ; Bleu clair, Ni ; Bleu foncé, N ; gris foncé, C ; blanc, H. Seuls les hydrogènes des azotes sont montrés pour plus de clarté. Figure issue de la publication de Kubiak *et al.*<sup>[13]</sup>.

Finalement, c'est l'interaction entre l'isomère trans-III et la surface de Hg qui explique l'augmentation d'activité catalytique. En effet, elle a pour effet d'aplanir la structure du complexe, ce qui permet de favoriser le relargage du CO. Ainsi, l'empoisonnement du catalyseur est limité et donc l'activité catalytique augmentée.

## IV.2 Etude du complexe [Ni(qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

### IV.2.1 Remarques sur les spectres UV-Vis des complexes [Ni(dithiolène)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

Les complexes [Ni(L)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (L = dithiolène) présentent généralement dans leur spectre UV-Vis une bande dans le proche infrarouge. On retrouve des absorptions similaires dans le cas des complexes [Pt(L)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> et [Pd(L)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. L'origine de ces absorptions est expliquée clairement par Wieghardt *et al.*<sup>[15]</sup> et justifiée par l'utilisation de spectroscopies IR, UV-Vis, RPE et par calculs DFT. Du fait de la non-innocence des ligands dithiolènes dans ces systèmes, un ligand est oxydé à un électron et les complexes doivent donc être décrits par la structure [Ni<sup>II</sup>(L)(L')]<sup>-</sup>. C'est la présence de cet électron sur l'un des ligands qui explique l'absorption observée. Il s'agit en effet d'une bande d'intervalence (IVCT). Le terme d'intervalence est usuellement utilisé pour un transfert de charge au sein de centres bimétalliques. Ici, de par leur non innocence, les ligands se comportent de la même manière que des métaux et peuvent échanger des électrons. Ainsi, la bande observée en UV-Vis correspond au passage du radical d'un ligand à l'autre (Schéma 49). La structure électronique globale du complexe est inchangée lors de ce transfert.

Pour information dans le cas des complexes [Ni<sup>IV</sup>(L)<sub>2</sub>], les deux ligands s'oxydent et les complexes sont mieux décrits par la structure [Ni<sup>II</sup>(L')<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Ces complexes sont tout de même diamagnétiques, les radicaux se positionnant en couplage antiferromagnétique. Là aussi, les ligands peuvent communiquer électroniquement. Cependant, le transfert d'un électron s'accompagne d'un changement de la structure électronique globale du complexe (Schéma 49). On parle alors de transfert de charge de ligand vers ligand (LLCT). Pour un même ligand la bande LLCT est légèrement plus haute en énergie que l'IVCT du fait du coût énergétique de l'appariement des deux électrons au sein d'un ligand. Les LLCT sont en revanche plus intenses puisque chacun des ligands porte un radical, le transfert est donc deux fois plus probable.

Dans la suite de ce chapitre, nous continuerons à décrire les complexes avec leur degré d'oxydation formel, [Ni<sup>III</sup>(L)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, afin de simplifier leur écriture.



**Schéma 49** : Transfert de charges de faible énergie dans le cas des complexes [Ni<sup>II</sup>(L)(L')]<sup>-</sup> (IVCT) ou des complexes [Ni<sup>II</sup>(L')<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (LLCT).

IV.2.2 Synthèse et caractérisations de  $[\text{Ni}(\text{qpdt})_2]^-$ 

La synthèse de ce complexe est déjà décrite dans la thèse de Jean-Philippe Porcher<sup>[16]</sup>, nous rappelons ici les résultats principaux concernant ce complexe. Le complexe **111** est synthétisé à partir du ligand protégé qpdt(R<sub>2</sub>) (Schéma 50). Après ajout de 4 eq. de t-BuOK, le dithiolate qpdt est obtenu *in situ*. Sans isolement, le précurseur métallique, Ni<sup>II</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, est directement ajouté pour donner (K)[Ni<sup>III</sup>(qpdt)<sub>2</sub>]. L'ajout de contre-ions permet d'isoler le complexe par précipitation.

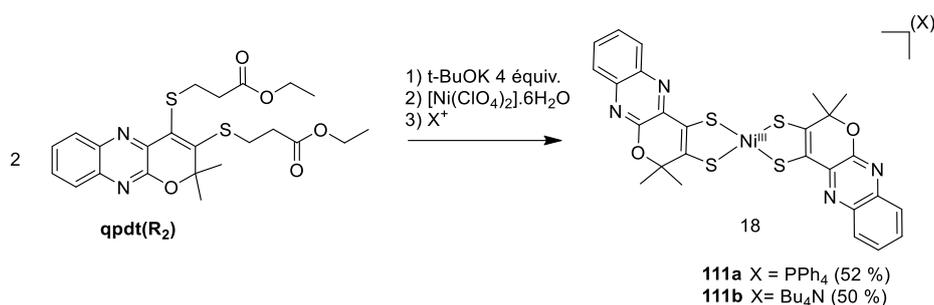
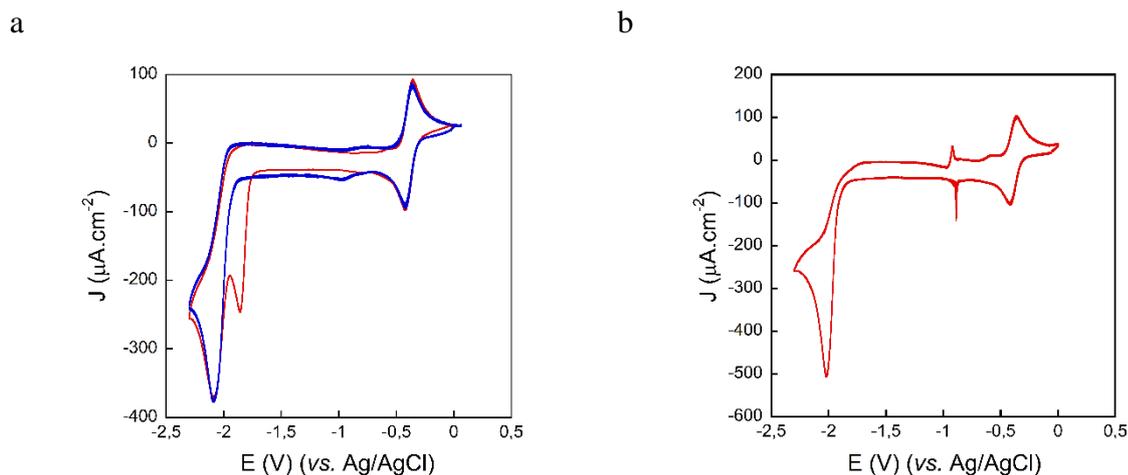


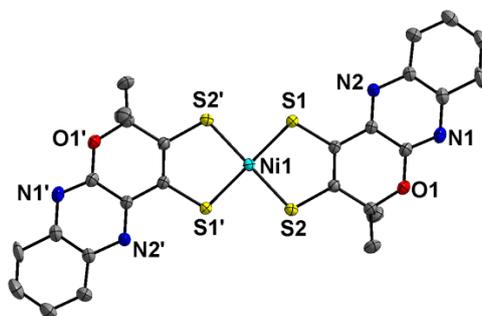
Schéma 50 : Synthèse du complexe  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{qpdt})_2]^-$ .

Les contre-ions PPh<sub>4</sub><sup>+</sup> et Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> ont été employés, les complexes **111a** et **111b** ainsi obtenus sont stables à l'air et peuvent être purifiés par chromatographie sur gel de silice. Les CVs des deux complexes sont montrés figure 62a. On peut y voir une vague supplémentaire dans le cas de **111a** qui correspond à la réduction de PPh<sub>4</sub><sup>+</sup> à -1,8 V. Celle-ci étant dans la gamme de potentiel où la catalyse a lieu, nous avons travaillé seulement avec le complexe (Bu<sub>4</sub>N)[Ni<sup>III</sup>(qpdt)<sub>2</sub>] pour l'étude électrochimique de ce complexe. Cependant, seul **111a** a donné des cristaux étudiables par DRX en recouvrant une solution du complexe dissous dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> par du pentane. La structure de l'anion de **111a** est montrée en figure 63. L'atome central de Ni est coordonné par 4 atomes de soufre dans une géométrie plan-carré. Les distances Ni-S de 2.1445(3) et 2.1536(3) Å sont similaires à celles d'autres complexes Ni(bis-dithiolène) reportées dans la littérature<sup>[3]</sup>.



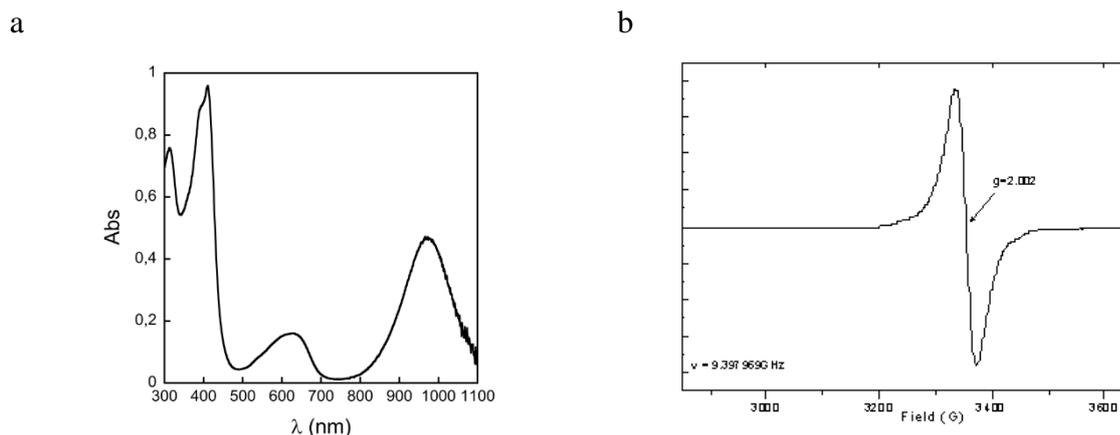
**Figure 62 :** a) Cyclovoltammogrammes des complexes **111a** (rouge) **111b** (bleue) à 0.5 mM dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP comme électrolyte). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail en carbone vitreux (Ø = 1 mm).

b) Cyclovoltammogramme du complexe **111b** à 0.5 mM dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP comme électrolyte). Troisième scan représenté. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail amalgame Hg/Au.



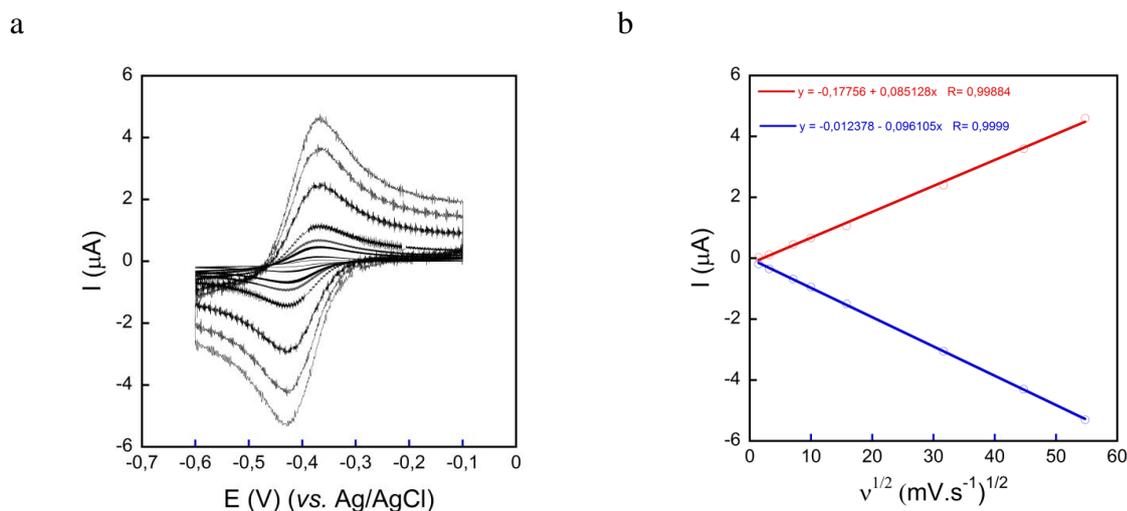
**Figure 63 :** Structure de [Ni<sup>III</sup>(qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (du complexe **111a**) déterminée par DRX. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Le spectre UV-Vis du complexe **111a** montre la présence d'une bande d'intervalence à 975 nm ( $\epsilon = 18200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). On retrouve également une absorption à 627 nm ( $\epsilon = 6400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et des transitions  $\pi-\pi^*$  à 410, 392 et 314 nm ( $\epsilon = 37040, 34400$  et  $30400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  respectivement) attribuables aux systèmes aromatiques du ligand qpdt et du contre-ion PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>. Le complexe **111a** est paramagnétique, aucun spectre RMN n'a donc pu être enregistré. En revanche, son spectre RPE dans le dichlorométhane (en bande X) montre la présence d'un signal étroit centré sur  $g = 2,002$ . Cette valeur est similaire à celle du complexe (PPh<sub>4</sub>)[Ni<sup>III</sup>(dmedt)<sub>2</sub>]<sup>[17]</sup> ce qui suggère que le radical est centré sur l'un des ligands dithiolènes. Le complexe doit donc être décrit en tant que (PPh<sub>4</sub>)[Ni<sup>II</sup>(qpdt<sup>2-</sup>)(qpdt<sup>-</sup>)] plutôt que (PPh<sub>4</sub>)[Ni<sup>III</sup>(qpdt<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>]. Afin de clarifier la lecture, nous utiliserons le degré d'oxydation formel ((PPh<sub>4</sub>)[Ni<sup>III</sup>(qpdt<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>]) pour décrire ce complexe.



**Figure 64 :** a) Spectre UV-Vis du complexe **111a** à  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  
 b) Spectre RPE en bande X du complexe **111a** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 6 K.

Le complexe **111b** a été étudié par CVs dans l'acétonitrile sec en utilisant soit une électrode en carbone vitreux (GCE) soit un amalgame mercure/or en tant qu'électrodes de travail. Sous atmosphère inerte, on visualise sur GCE une vague réversible à  $-0,39$  V, attribuée au couple  $[\text{Ni}(\text{qpdt})_2]^-/[\text{Ni}(\text{qpdt})_2]^{2-}$  ainsi qu'une vague irréversible  $-2,08$  V (Figure 62a). Sur l'électrode Hg/Au le CV est globalement le même, à l'exception d'un pic additionnel à  $-0,9$  V. Ce signal n'est pas sans rappeler celui observé dans le cas du  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ <sup>[7,10,13]</sup> (voir paragraphe IV.1). Cependant, la variation linéaire de l'intensité du pic à  $-0,39$  V par rapport à la racine carrée de la vitesse de balayage montre que **111b** garde un comportement typique des complexes homogènes en solution à ce potentiel sur l'électrode Hg/Au (Figure 65).



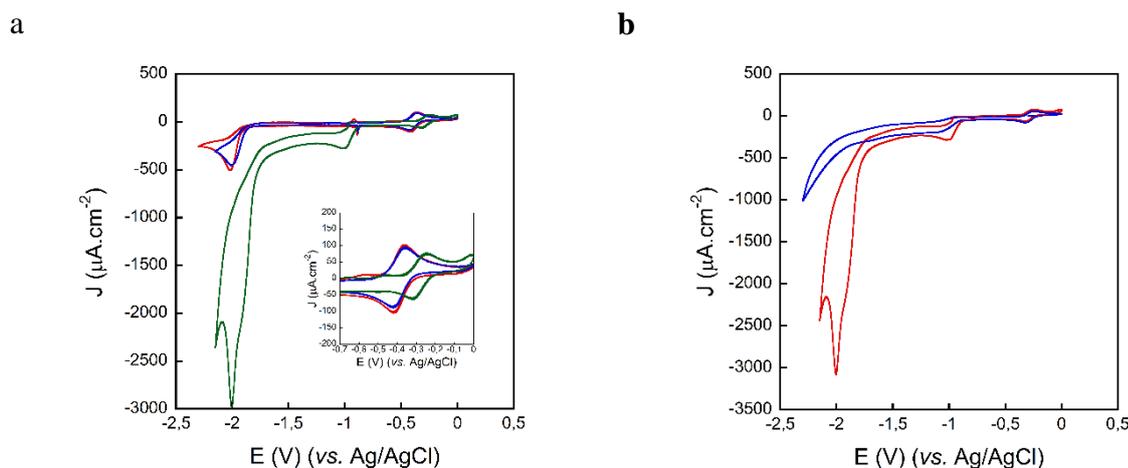
**Figure 65 :** a) CVs du complexe **111b** à  $0,1$  mM dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $0,1$  M TBAP) sous Ar à différentes vitesses de balayage (de  $2$  à  $3000$   $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Electrode de travail : Hg/Au.

b) Tracés du maximum cathodique (cercle rouge) et du minimum anodique (cercle bleu) du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

### IV.2.3 Etude électrochimique de l'activité catalytique pour la réduction du CO<sub>2</sub>

Comme on peut le voir figure 66a, le CV du complexe **111b** ne change pas lors de la saturation en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère, en l'absence de source de protons. En revanche, lors de l'ajout de 2 M de trifluoroéthanol (TFEH) une vague catalytique importante apparaît à -2 V. Cette vague n'est observée que sur l'électrode de Hg/Au, puisque sur GCE aucun courant catalytique n'est visible (Figure 66b). Ce comportement rappelle encore une fois celui du complexe [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup>. Ainsi, pour la suite le complexe (Bu<sub>4</sub>N)[Ni(qpdt)<sub>2</sub>] n'a été étudié que sur l'électrode Hg/Au.

Le CV sur l'électrode Hg/Au de **111b** dans l'acétonitrile en présence de CO<sub>2</sub> et de 2 M de TFEH montre plusieurs phénomènes intéressants (Figure 66a). Premièrement, la vague [Ni(qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>/[Ni(qpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> se déplace anodiquement de 120 mV, indiquant ainsi que la réduction est facilitée par protonation.



**Figure 66 :** a) Cyclovoltammogrammes du complexe **111b** à 0.5 mM dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP) sous atmosphère d'Ar (rouge), sous atmosphère de CO<sub>2</sub> sans TFEH (bleue) et avec 2M de TFEH (verte). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail Hg/Au.

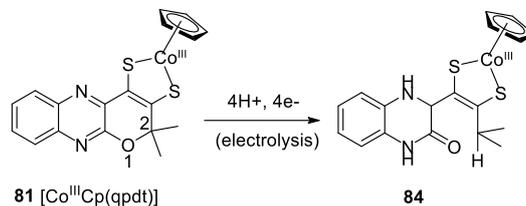
Encart: Zoom sur la vague [Ni(qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>/[Ni(qpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>.

b) Cyclovoltammogrammes du complexe **111b** à 0.5 mM dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP) comme électrolyte sous atmosphère de CO<sub>2</sub> et en présence de 2 M de TFEH, électrode de travail amalgame Hg/Au (rouge) ou GCE (bleue). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

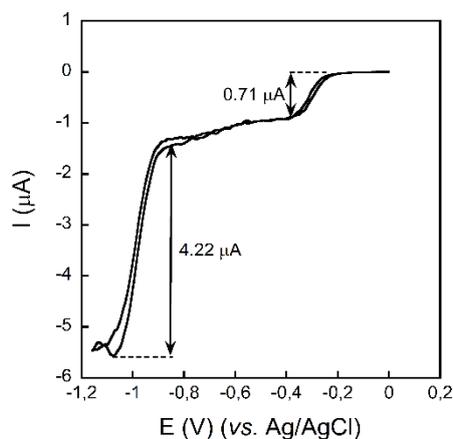
Deuxièmement, comme dans le cas du complexe [CoCp(qpdt)] (**81**) (*cf.* chapitre II) une vague irréversible apparaît à -1 V. Pour rappel, cette vague correspondait à un processus à 4 e<sup>-</sup> et 4 H<sup>+</sup> impliquant l'ouverture du ligand au niveau de la liaison O1-C2 (Schéma 51). Dans le cas du [Ni<sup>III</sup>(qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> nous n'avons pas réussi à isoler un produit après électrolyse. Cependant, afin de déterminer de manière plus précise la nature de cette vague, une étude à

faible vitesse de balayage ( $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , Figure 67) a été réalisée de la même manière qu'au chapitre II. Nous avons montré que  $I_p^{\text{Irrev}} / I_p^{\text{Rev}} \sim 0.78 * n'$ ,  $n'$  étant le nombre d'électrons impliqués dans la vague irréversible. Avec les valeurs mesurées,  $I_p^{\text{Irrev}} = 4,22 \text{ }\mu\text{A}$  et  $I_p^{\text{Rev}} = 0,71 \text{ }\mu\text{A}$ , on trouve  $n' = 7,6$ . Nous pouvons donc supposer que nous avons deux processus à 4 électrons et que chaque ligand qdpt du complexe subit une réaction d'ouverture au niveau du cycle pyrane. Ainsi, le complexe  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{qdpt})_2]^-$  ne serait pas la véritable espèce catalytique mais seulement un précurseur du catalyseur **112**, obtenu après réduction en  $\text{Ni}^{\text{II}}$  et hydrogénation des ligands conduisant à leur ouverture au niveau du cycle pyrane (Schéma 52).

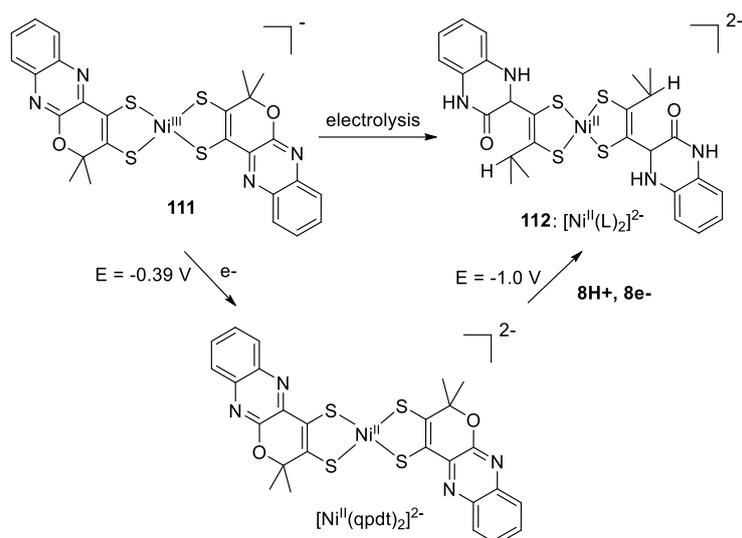
De fait, après électrolyse une nouvelle espèce est identifiée en CV (Figure 68a). Celle-ci est caractérisée par deux vagues quasi réversibles à  $+0,04 \text{ V}$  et  $-0,8 \text{ V}$  que nous attribuons respectivement aux couples  $\text{Ni}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{III}}$  et  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  du complexe **112**. En spectroscopie UV-Vis, on retrouve bien entre autres une bande d'intervallence à  $895 \text{ nm}$ , caractéristique de la présence d'un complexe  $[\text{Ni}(\text{dithiolène})_2]^-$  (Figure 68b). En comparaison avec **111a**, le déplacement hypsochrome de  $80 \text{ nm}$  ainsi que le décalage cathodique des potentiels de  $\sim 550 \text{ mV}$  sont en accord avec la présence d'un ligand réduit (Figure 68a).



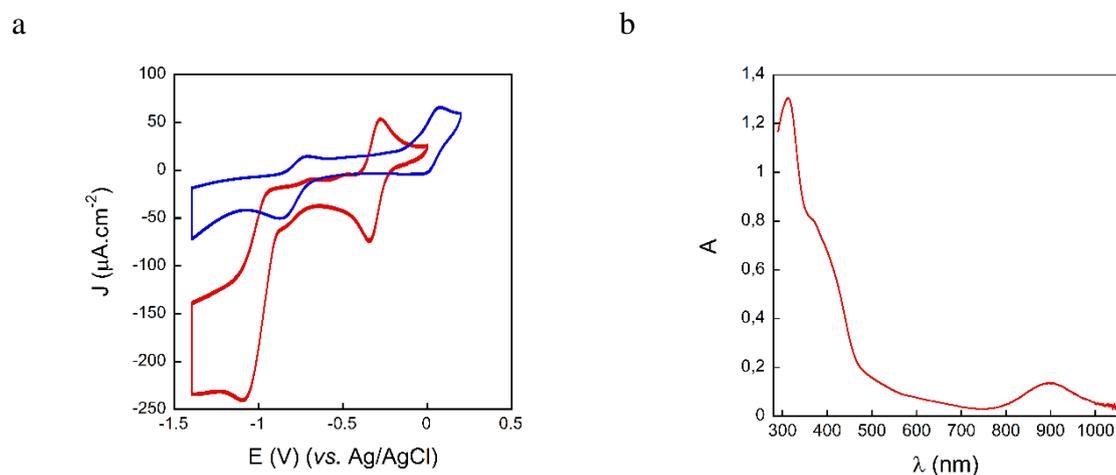
**Schéma 51** : Ouverture du ligand qdpt lors de l'électrolyse de  $[\text{CoCp}(\text{qdpt})]$  en milieu acide



**Figure 67** : Cyclovoltammogramme du complexe **111b** à  $0.5 \text{ mM}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $0,1 \text{ M}$  de TBAP) sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  avec  $2\text{ M}$  de THEH. Le premier scan est représenté. Vitesse de balayage de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail Hg/Au.



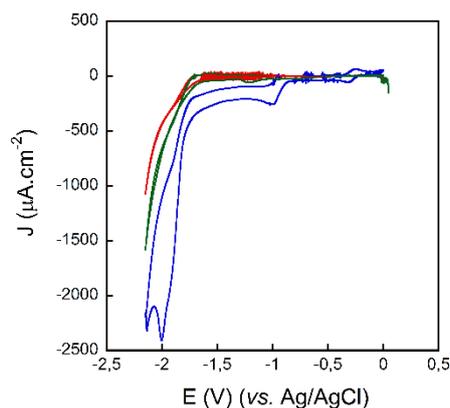
**Schéma 52** : Comportement du complexe [Ni(qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> dans les conditions d'électrolyse.



**Figure 68** : a) Cyclovoltammogrammes du complexe **111b** à 0.5 mM dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP) sous atmosphère de CO<sub>2</sub> avec 2M de THEH avant (rouge) et après électrolyse de 4 h à -1,9 V (bleue). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail GCE.

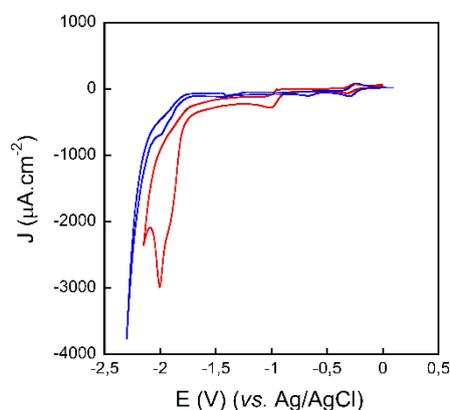
b) Spectre UV-Vis de la solution diluée 10 fois dans CH<sub>3</sub>CN après l'électrolyse de 4 h à -1,9 V.

Nous avons vérifié qu'aucun complexe ne reste adsorbé sur la surface de mercure. En effet, on a réalisé 50 cycles avec une électrode de travail Hg/Au plongée dans une solution de 0,5 mM de complexe **111b** dans CH<sub>3</sub>CN saturé en CO<sub>2</sub> avec 2 M de TFEH. Cette électrode a ensuite été rincée à l'acétonitrile avec précaution puis replongée dans une nouvelle solution ne contenant pas de catalyseurs (Figure 69). On observe que la vague catalytique n'est plus présente après cette opération. Ainsi, aucun complexe n'est encore présent sur l'électrode.



**Figure 69** : Cyclovoltammogramme du complexe **111b** à 0,5 mM dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP) sous atmosphère de CO<sub>2</sub> avec 2M de THEH (bleue). Cyclovoltammogrammes d'une solution de TFEH à 2 M dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> avant (rouge) et après (verte) avoir cyclé 50 fois en présence de 0,5 mM de complexe. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail Hg/Au.

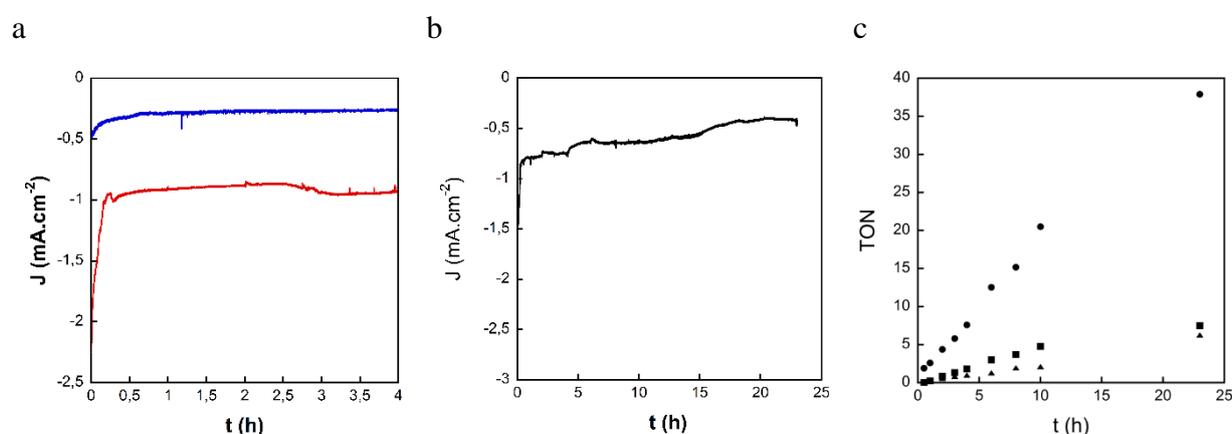
Finalement afin d'être sûr que ce comportement catalytique était propre à ce complexe et ne pouvait pas être trouvé pour tous les complexes Ni-bis(dithiolène), nous avons évalué le complexe [Ni(dcmdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**99**, décrit au chapitre III). En comparaison avec **111b** aucune vague catalytique n'est visible (Figure 70) démontrant ainsi l'importance spécifique du ligand qpd pour l'activité.



**Figure 70** : Cyclovoltammogrammes dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP) sous atmosphère de CO<sub>2</sub> avec 2M de THEH en présence du complexe **99** à 0,5 mM (bleue) ou du complexe **111b** à 0,5 mM (rouge). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail Hg/Au.

Afin de déterminer les produits de la catalyse, une électrolyse à -1,9 V, en présence de 0,5 mM de complexe **111b**, de 2 M de TFEH et sous atmosphère de CO<sub>2</sub>, a été réalisée sur 4 h sur une piscine de mercure de diamètre 1 cm (surface de 1,17 cm<sup>2</sup>, voir partie expérimentale pour les détails) (Figure 71a). Après une quinzaine de minutes, le courant atteint une valeur d'environ 1 mA.cm<sup>-2</sup> et reste stable tout au long des 4 h. Le formiate est le produit principal de réduction (9 TONs en 4 h, rendement faradique (RF) de 60 %). On trouve également un

peu de CO (3 TONs, 19%) et une quantité mineure de H<sub>2</sub> (1.5 TONs, 9%). Les rendements faradiques sont calculés en prenant en compte que 8 e<sup>-</sup> par catalyseur sont nécessaires pour former l'espèce **112** et que 2 e<sup>-</sup> sont nécessaires pour activer le centre métallique. En l'absence de catalyseur, le courant observé est bien plus faible et les productions de formiate et CO négligeables (Tableau 8). Une électrolyse plus longue de 23 h souligne la stabilité du catalyseur (Figure 71b). En effet, le courant est stable à 0,8 mA.cm<sup>-2</sup> sur les 15 premières heures avant de décroître, indiquant ainsi la possible dégradation du catalyseur. La formation de produits est maintenue tout au long de l'électrolyse (Figure 71c), on atteint ainsi 38 TONs d'acide formique (RF de 51 %), 7,5 TONs de CO (10 %) et 6,5 TONs de H<sub>2</sub> (8,5%).



**Figure 71 :** a) Evolution du courant au cours du temps lors d'une électrolyse à -1,9 V avec (rouge) et sans (bleue) 0,5 mM de complexe **111b** dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> avec 2 M de TFEH.

b) Evolution du courant au cours du temps lors d'une électrolyse à -1,9 V de 23 h de 0,5 mM de complexe **111b** dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> avec 2 M de TFEH.

c) Produits formés au cours du temps lors de l'électrolyse de 23 h, formiate (cercles), CO (carrés) et H<sub>2</sub> (triangles).

**Tableau 8 :** Produits formés et rendements faradiques après électrolyse à -1,9 V avec et sans 0,5 mM de complexe **111b** dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> avec 2 M de TFEH.

|                                      | HCOOH  |     |        | CO     |     |        | H <sub>2</sub> |     |        | RF total |
|--------------------------------------|--------|-----|--------|--------|-----|--------|----------------|-----|--------|----------|
|                                      | μmoles | TON | RF (%) | μmoles | TON | RF (%) | μmoles         | TON | RF (%) |          |
| Avec <b>111b</b><br>(0,5 mM)<br>4 h  | 49     | 9   | 60%    | 15,8   | 3   | 19%    | 7,6            | 1,5 | 9%     | 87%      |
| Sans <b>111b</b><br>(Blanc)<br>4 h   | 6,3    | /   | 23%    | 2,8    | /   | 10%    | 6,4            | /   | 24%    | 57%      |
| Avec <b>111b</b><br>(0,5 mM)<br>23 h | 209    | 38  | 51%    | 41     | 7,5 | 10%    | 34             | 6,5 | 9%     | 70%      |

Le fait que le courant soit stable nous permet de calculer une valeur de TOF théorique à partir de l'expérience d'électrolyse. En effet, on peut alors utiliser l'équation de la littérature suivante<sup>[18,19]</sup> :

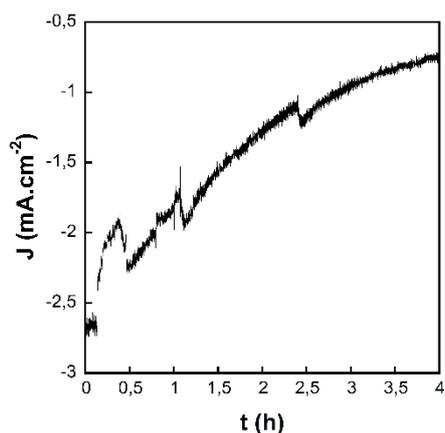
$$TOF = k_{cat} = \frac{J^2}{F^2 D [cat]^2}$$

J est la densité de courante stable de l'expérience (1 mA.cm<sup>-2</sup>), F est la constante de Faraday (96485 s.A.mol<sup>-1</sup>), [cat] est la concentration du catalyseur **111b** (0,5 mM = 5 10<sup>-7</sup> mol.cm<sup>-3</sup>) et D est le coefficient de diffusion de **111b** (en cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>). La valeur de D est extraite des pentes des courbes  $i_p = f(v^{1/2})$  (Figure 65b), une valeur de 1,77 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> est obtenue. Ainsi on trouve un TOF de 24 s<sup>-1</sup>.

Des électrolyses contrôles ont été réalisées, ces expériences sont résumées dans le tableau 9. Premièrement, aucune activité catalytique n'est observée en utilisant le sel de Ni<sup>II</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> à la place du complexe **111b** (entrée 1). On exclut ainsi la possibilité que l'activité soit due à la libération de cations Ni<sup>2+</sup> lors de la catalyse. Deuxièmement, une expérience de rinçage a été réalisée afin de montrer l'absence de produit adsorbé irréversiblement sur l'électrode (entrée 2). Après 4 h d'électrolyse en présence de complexe, CO<sub>2</sub> et TFEH sur une piscine de mercure, la même électrode a été utilisée pour réaliser une nouvelle électrolyse (de 2 h) sans complexe cette fois. Aucune activité n'est trouvée. Finalement, lorsqu'une électrode de carbone vitreux est utilisée en tant qu'électrode de travail, le courant n'est pas stable (Figure 72) et la formation de produits négligeable (entrée 3).

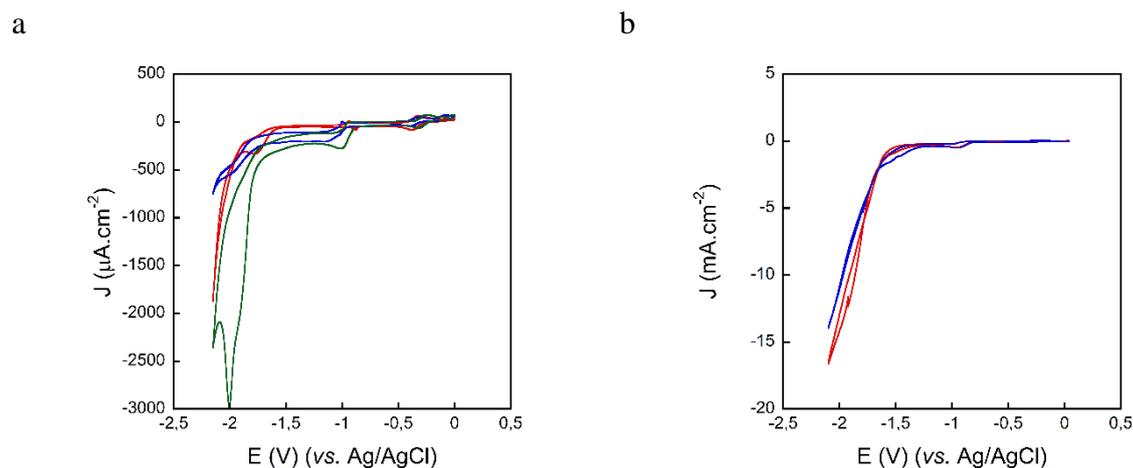
**Tableau 9** : Produits formés et rendements faradiques après différentes conditions d'électrolyse. Entrée 1 : Electrolyse de 4 h à -1,9 V en présence de 0,5 mM de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O de CO<sub>2</sub> et 2 M de TFEH. Entrée 2 : Expérience de rinçage, (voir paragraphe ci-dessus pour détails) électrolyse de 2 h à -1,9 V en présence de CO<sub>2</sub> et 2 M de TFEH. Entrée 3 : Electrolyse de 4 h à -1,9 V en présence de 0,5 mM de **111b** de CO<sub>2</sub> et 2 M de TFEH en utilisant une GCE (Ø = 1 cm) comme électrode de travail.

| Entrée   | HCOOH  |      |        | CO     |      |        | H <sub>2</sub> |      |        | RF <sub>total</sub> |
|----------|--------|------|--------|--------|------|--------|----------------|------|--------|---------------------|
|          | µmoles | TON  | RF (%) | µmoles | TON  | RF (%) | µmoles         | TON  | RF (%) |                     |
| <b>1</b> | 8,8    | 1,6  | 33%    | 5,2    | 0,94 | 20%    | 1,4            | 0,26 | 5%     | 58%                 |
| <b>2</b> | 4,2    | /    | 29%    | 4,6    | /    | 32%    | 5,3            | /    | 36%    | 94%                 |
| <b>3</b> | 3,7    | 0,68 | 6,2%   | 2,6    | 0,5  | 4,2%   | 4,8            | 0,9  | 7,9%   | 18%                 |



**Figure 72 :** Evolution du courant en fonction du temps lors d'une électrolyse de 4 h à -1,9 V en présence de 0,5 mM de **111b** de CO<sub>2</sub> et 2 M de TFEH en utilisant une GCE ( $\varnothing = 1$  cm) comme électrode de travail.

Enfin, l'influence de la source de protons a été évaluée. Des acides plus faibles tels que le MeOH ou H<sub>2</sub>O ne conduisent pas à la présence de vagues catalytiques en CV (Figure 73a). Des électrolyses de 4 h en présence de 2,7 M de H<sub>2</sub>O ou 2 M de MeOH montrent la formation de peu de produits, une faible sélectivité pour la réduction du CO<sub>2</sub> et de faibles rendements faradiques (Tableau 10). Au contraire, lors de l'utilisation de PhOH de larges courants sont observés (Figure 73b). Cependant, la faible différence entre les CVs avec et sans CO<sub>2</sub> laisse présager une faible sélectivité pour la réduction du CO<sub>2</sub>, ce qui est confirmé par électrolyse (Tableau 10). Enfin, l'utilisation d'une plus grande quantité de TFEH (3 M) engendre une augmentation de la formation de H<sub>2</sub> alors qu'une solution à 0,5 M en TFEH n'est pas assez acide pour la catalyse.



**Figure 73 :** a) Cyclovoltammogrammes du complexe **111b** à 0,5 mM dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP) sous atmosphère de CO<sub>2</sub> en présence de : 2M de TFEH (verte), 2 M de MeOH (bleue) ou 2,7 M de H<sub>2</sub>O. Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail Hg/Au.

b) Cyclovoltammogrammes du complexe **111b** à 0,5 mM dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP) de 1,5 M de PhOH sous atmosphère de CO<sub>2</sub> (rouge) ou d'Ar (bleue). Troisième scan représenté. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>. Electrode de travail amalgame Hg/Au.

**Tableau 10** : Produits formés et rendements faradiques après 4 h d'électrolyse à -1,9 V avec 0,5 mM de complexe **111b** dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> avec différentes sources de protons.

| Source de protons      | HCOOH  |     |        | CO     |      |        | H <sub>2</sub> |      |        | RF <sub>total</sub> |
|------------------------|--------|-----|--------|--------|------|--------|----------------|------|--------|---------------------|
|                        | μmoles | TON | RF (%) | μmoles | TON  | RF (%) | μmoles         | TON  | RF (%) |                     |
| H <sub>2</sub> O 2,7 M | 14,3   | 2,7 | 30,8%  | 1,0    | 0,18 | 2,1%   | 15,7           | 3    | 33,9%  | 66,8%               |
| MeOH 2 M               | 11,9   | 2,2 | 15,2%  | 5,9    | 1    | 7,5%   | 16,7           | 3    | 21,4%  | 44%                 |
| PhOH 1,5 M             | 26,4   | 5,4 | 18,4%  | 20,3   | 4,1  | 14,2%  | 62,8           | 10,9 | 43,9%  | 76,5%               |

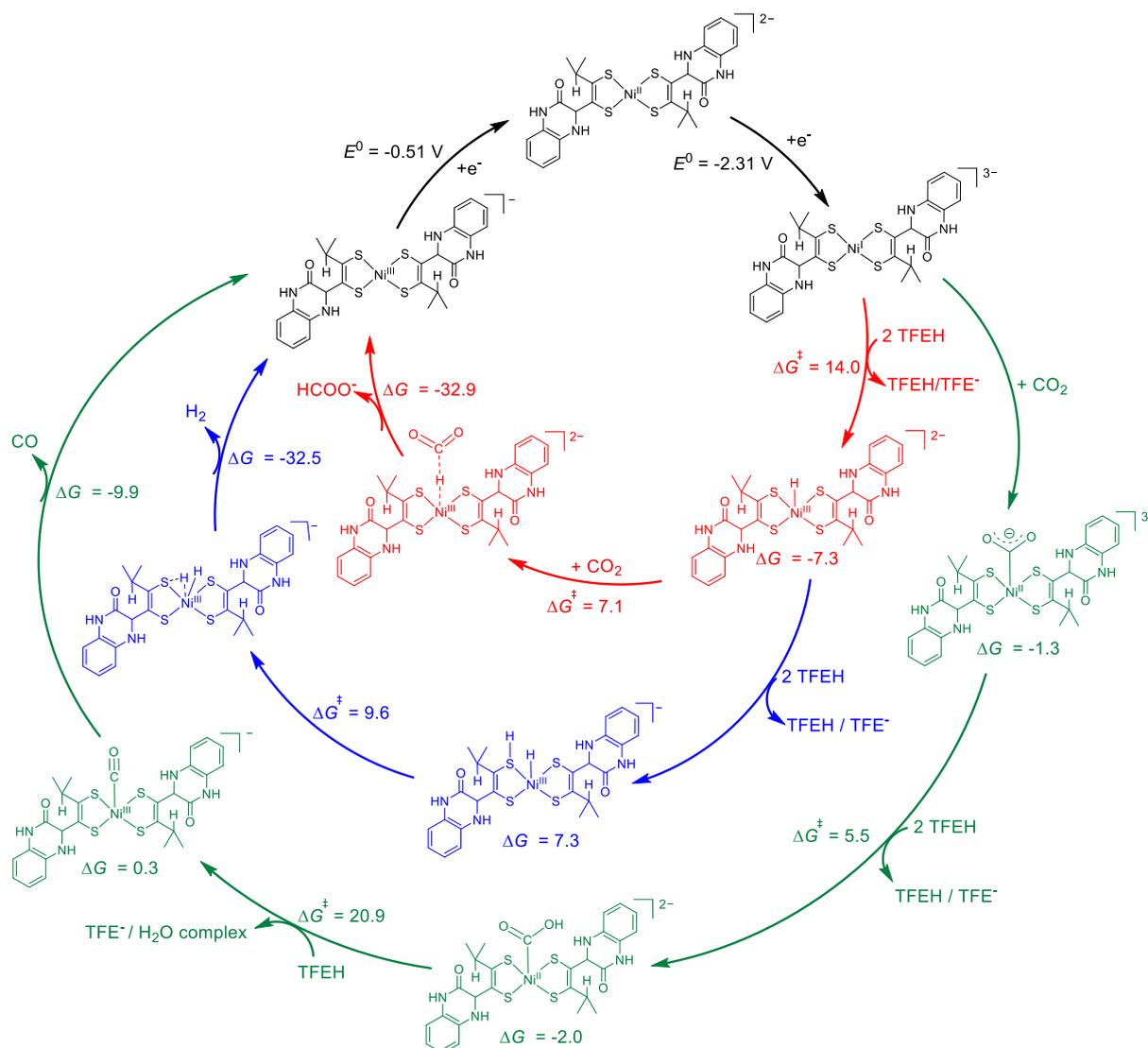
#### IV.2.4 Etude par DFT du mécanisme de réduction du CO<sub>2</sub>

Des calculs DFT ont été effectués au laboratoire par la Dr. T. Todorova afin de d'expliquer la formation des différents produits : formiate, monoxyde de carbone et hydrogène. Dans ce paragraphe, seuls les résultats principaux sont résumés. Au vu des résultats précédents il semblerait que l'espèce active soit le complexe **112**, nommé [Ni(L<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> dans la suite, possédant les ligands dithiolènes sous formes ouvertes. Ainsi les calculs ont été réalisés à partir de cette espèce (Figure 74).

Pour la production de formiate (chemin réactionnel rouge, Figure 74) le mécanisme calculé implique la formation d'un hydrure sur le Ni, [Ni<sup>III</sup>(H)(L)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Celui-ci, est formé après réduction de **112** et protonation. Cet intermédiaire réagit ensuite avec le CO<sub>2</sub> pour donner l'adduit [Ni<sup>III</sup>⋯HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>]. L'enthalpie libre d'activation pour cette étape est de 7,1 kcal.mol<sup>-1</sup>. La molécule de formiate HCOO<sup>-</sup> ainsi formée est libérée dans une étape énergétiquement très favorable (ΔG = - 32,9 kcal.mol<sup>-1</sup>). Finalement, **112** est régénéré après réduction du Ni<sup>III</sup> en Ni<sup>II</sup>.

La formation de l'intermédiaire [Ni<sup>III</sup>(H)(L)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> explique aussi la formation de H<sub>2</sub> (chemin bleu, Figure 74). En effet, un des atomes de soufre peut se protoner dans une étape défavorable (ΔG = + 7,3 kcal.mol<sup>-1</sup>). Ce proton est idéalement placé pour réagir avec l'hydrure et ainsi libérer une molécule de H<sub>2</sub> (ΔG<sup>#</sup> = 9,6 kcal.mol<sup>-1</sup>).

Enfin, la présence de CO est expliquée par la formation d'un adduit Ni<sup>I</sup>-η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub> (ΔG = - 1.3 kcal mol<sup>-1</sup>) (chemin vert, Figure 74). Celui-ci est protoné deux fois provoquant ainsi le départ d'une molécule de H<sub>2</sub>O et la formation de l'intermédiaire [Ni(CO)(L)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Il s'agit de l'étape limitante de ce chemin réactionnel, l'enthalpie libre d'activation de 20,9 kcal.mol<sup>-1</sup> étant assez élevée. Le CO formé est libéré et **112** est reformé après réduction à 1 électron.



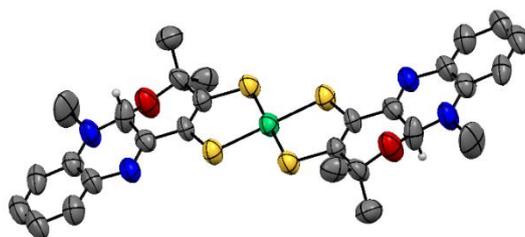
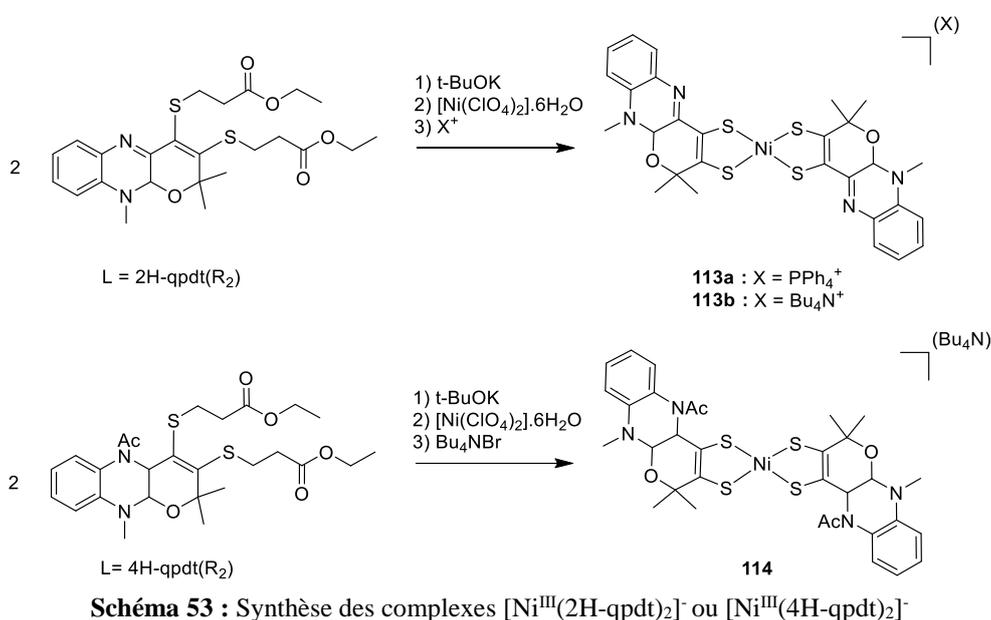
**Figure 74 :** Mécanismes proposés pour expliquer la formation de formiate (rouge), CO (vert) et H<sub>2</sub> (bleu). Les énergies libres de Gibbs ( $\Delta G$ , kcal.mol<sup>-1</sup>) et barrières d'enthalpie des états de transition ( $\Delta G^\ddagger$ , kcal.mol<sup>-1</sup>) sont donnés par rapport à l'intermédiaire précédent. Les potentiels standards de réduction ( $E^0$ , V) sont donnés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>.

### IV.3 Etude des complexes [Ni(2H-qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> et [Ni(4H-qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

#### IV.3.1 Synthèses et caractérisations des complexes

Les complexes de Nickel-bis(dithiolène) ont été synthétisés à partir des ligands bio-mimétiques 2H-qpdt et 4H-qpdt, en utilisant la même méthode que précédemment (chapitre II et chapitre III). Les ligands sont déprotégés par l'ajout de 4 eq. de t-BuOK. Sans isoler le dithiolate intermédiaire, le précurseur métallique Ni<sup>II</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O est directement ajouté pour donner (K)[Ni<sup>III</sup>(L)<sub>2</sub>]. L'ajout de contre-ions permet d'isoler les complexes par

précipitation (Schéma 53). Pour 2H-qpdt, les contre-ions  $\text{PPh}_4^+$  et  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  ont été employés, les complexes **113a** et **113b** ainsi obtenus ont tous deux donné des cristaux analysables par DRX. Cependant, seule la structure de  $(\text{PPh}_4)[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{2H-qpdt})_2]$  a pu être déterminée avec une résolution satisfaisante. La figure 75 montre la structure de l'anion  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{2H-qpdt})_2]^-$ . Les distances moyennes caractéristiques (Ni-S et C-C, C-S des liaisons dithiolènes) sont résumées et comparées à celle de  $(\text{PPh}_4)[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{qpdt})_2]$  (**111a**) dans le tableau 11. Pour les deux complexes ces distances sont comparables. Plus précisément, pour **113a** les liaisons C-S légèrement plus courtes et les C-C des dithiolènes légèrement plus longues que pour un dithiolène « pur » sont caractéristiques de la présence d'un radical délocalisé sur l'un des ligands<sup>[20]</sup>.



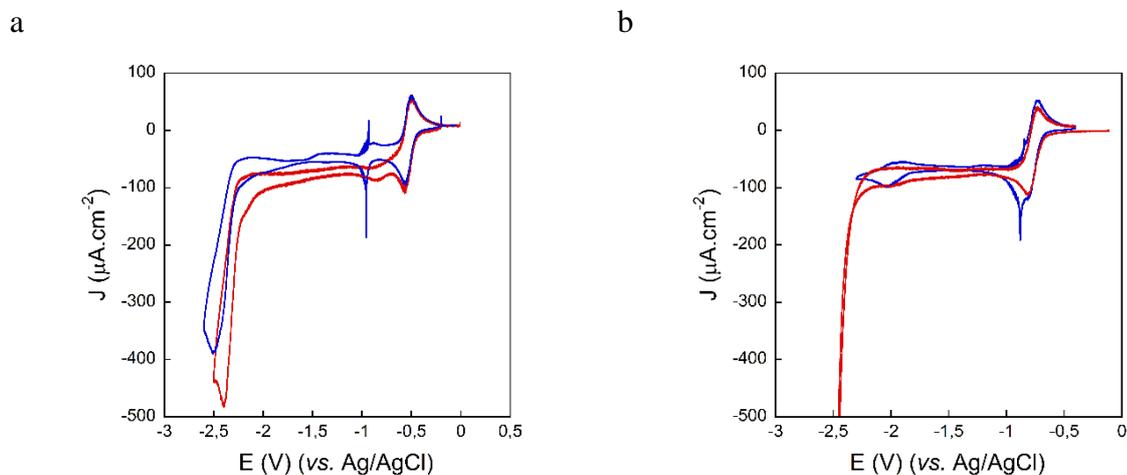
**Figure 75** : Structure de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{2H-qpdt})_2]^-$  (du complexe **113a**) déterminée par DRX. Certains atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

**Tableau 11** : Distances moyennes des liaisons caractéristiques des complexes **113a** et **111a**

| Liaisons | 113a      | 111a      |
|----------|-----------|-----------|
| Ni-S     | 2.144 (1) | 2.1490(3) |
| C-C      | 1.383(9)  | 1.363(2)  |
| C-S      | 1.716 (9) | 1.724(2)  |

Les CVs des complexes (Bu<sub>4</sub>N)[Ni<sup>III</sup>(2H-qpdt)<sub>2</sub>] (**113b**) et (Bu<sub>4</sub>N)[Ni<sup>III</sup>(4H-qpdt)<sub>2</sub>] (**114**) sur électrode en carbone vitreux (GCE) sont montrés en figure 76 (lignes rouges). On observe les vagues Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> à respectivement -0.53 V et -0.76 V pour **113b** et **114**. On retrouve la même évolution de potentiels que dans les cas des complexes [Co<sup>III</sup>Cp(dithiolène)] (chapitre II) et [MoO(dithiolène)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (chapitre III), le potentiel de réduction de **114** est plus cathodique que **113b** lui-même légèrement plus cathodique que **111b**. Dans le cas de **113b**, on visualise également une vague irréversible à -2,4 V. Celle-ci n'est pas sans rappeler la vague irréversible de **111b** à -2 V. Pour **114** aucune vague n'est observée, l'augmentation de courant à -2,5 V est due à la réduction du solvant directement à l'électrode.

Sur l'électrode Hg/Au (lignes bleues, Figure 76) les CVs sont globalement les mêmes à quelques exceptions près. En premier lieu, on observe un pic additionnel à -1 V pour **113b** et à -0,9 V pour **114**. Comme dans le cas de (Bu<sub>4</sub>N)[Ni<sup>III</sup>(qpdt)<sub>2</sub>] ces signaux sont probablement dus à l'adsorption des complexes sur l'électrode de Hg lors de la réduction. Dans le cas de (Bu<sub>4</sub>N)[Ni<sup>III</sup>(2H-qpdt)<sub>2</sub>], on observe également que la vague irréversible est légèrement décalée cathodiquement à -2,5 V. Enfin pour (Bu<sub>4</sub>N)[Ni<sup>III</sup>(4H-qpdt)<sub>2</sub>], on peut visualiser un signal peu intense supplémentaire à -2 V.



**Figure 76 :** a) Cyclovoltammogrammes du complexe (Bu<sub>4</sub>N)[Ni<sup>III</sup>(2H-qpdt)<sub>2</sub>] (**113b**) à 0.5 mM dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP comme électrolyte) sous atmosphère d'Ar, électrode de travail GCE (rouge) ou amalgame Hg/Au (bleue). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

b) Cyclovoltammogrammes du complexe (Bu<sub>4</sub>N)[Ni<sup>III</sup>(4H-qpdt)<sub>2</sub>] (**114**) à 0.5 mM dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP comme électrolyte) sous atmosphère d'Ar, électrode de travail GCE (rouge) ou amalgame Hg/Au (bleue). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Les spectres UV-Vis des deux complexes sont montrés en figure 77, on y retrouve les bandes d'intervallence très caractéristiques à 955 nm ( $\epsilon = 12000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) pour **113b** et 896 nm ( $\epsilon = 9700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) pour **114**. Ainsi, en comparant avec **111a** on peut conclure que plus le

cycle pyrazine est réduit et plus cette bande est haute en énergie et d'absorption faible. Le complexe **113b** montre également des absorptions à 567 nm ( $\varepsilon = 3000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 480 nm ( $\varepsilon = 3300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ainsi que les absorptions  $\pi\text{-}\pi^*$  typiques du système aromatique délocalisé sur 2H-qpdt à 382 nm ( $\varepsilon = 27000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 312 nm ( $\varepsilon = 26800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Pour **114** on observe une transition d-d à 536 nm ( $\varepsilon = 1300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ainsi que les transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  de la double liaison dithiolène (355 nm,  $\varepsilon = 5000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et du phényle (307 nm,  $\varepsilon = 22400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) isolés.

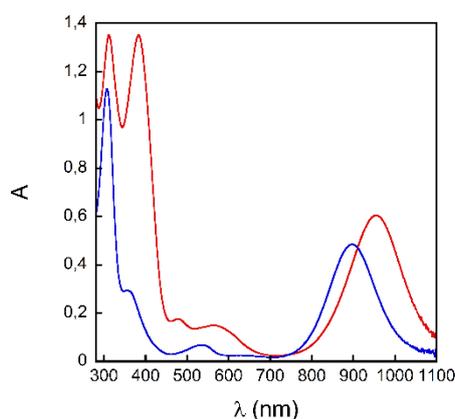


Figure 77 : Spectres UV-Vis des complexes **113b** (rouge) et **114** (bleue) à  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

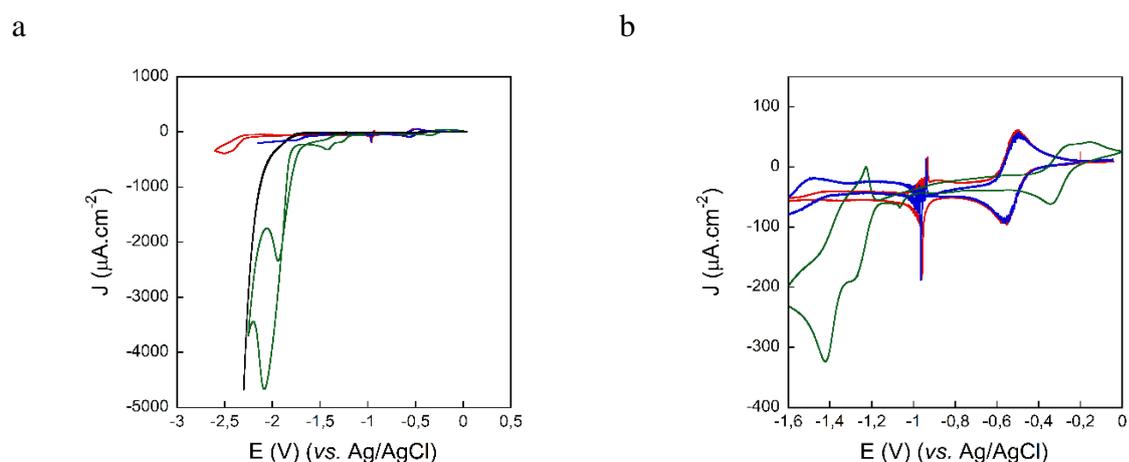
### IV.3.2 Activités catalytiques des complexes

Il s'agit de comparer l'activité des complexes de Ni obtenus à partir des ligands bio-inspirés 2H-qpdt (**113b**) et 4H-qpdt (**114**) à celle du complexe  $[\text{Ni}(\text{qpdt})_2]^-$  (**111b**), détaillée ci-dessus au paragraphe IV.2. Nous nous placerons donc dans les mêmes conditions de catalyse avec le trifluoroéthanol à 2 M dans l'acétonitrile comme source de protons. Pour plus de clarté, les activités des complexes seront présentées séparément dans un premier temps puis comparées dans un dernier paragraphe.

#### IV.3.2.1 Etude de l'activité catalytique de $[\text{Ni}(\text{2H-qpdt})_2]^-$

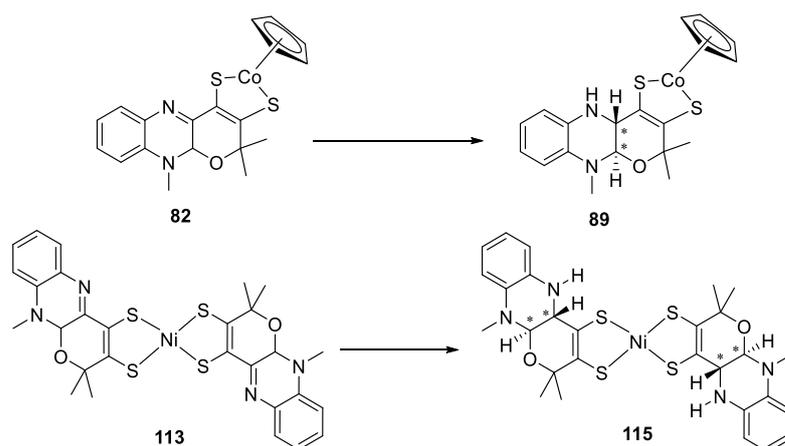
On observe que le comportement de **113b** en CV sur l'électrode Hg/Au est peu modifié par le remplacement d'une atmosphère d'Ar par une atmosphère de  $\text{CO}_2$  (Figure 78a). En revanche, l'ajout de 2 M de TFEH engendre plusieurs changements. En premier lieu, on observe l'apparition d'une vague catalytique importante à -2 V. Deuxièmement, la vague  $[\text{Ni}(\text{2H-qpdt})_2]^- / [\text{Ni}(\text{2H-qpdt})_2]^{2-}$  devient moins réversible et se déplace anodiquement de 220

mV (voir zoom en figure 78). Enfin, deux vagues irréversibles apparaissent entre -1,3 et -1,4 V. Ces vagues rappellent le comportement du complexe [CoCp(2H-qpdt)] (**82**) (cf. chapitre II). Pour celui-ci, nous avons montré que ce phénomène correspondait à la réduction à 2 e<sup>-</sup> et 2 H<sup>+</sup> de l'imine sur le ligand 2H-qpdt (Schéma 54). Dans le cas de [Ni(2H-qpdt)<sub>2</sub>], le nombre d'électrons associé à ces vagues a été déterminé par une étude à faible vitesse de balayage (1 mV.s<sup>-1</sup>), de la même manière que dans le paragraphe IV.2. On trouve qu'elle correspond à deux vagues à 2 e<sup>-</sup>, ce qui est cohérent avec la réduction des imines sur chacun des ligands 2H-qpdt (Schéma 54).



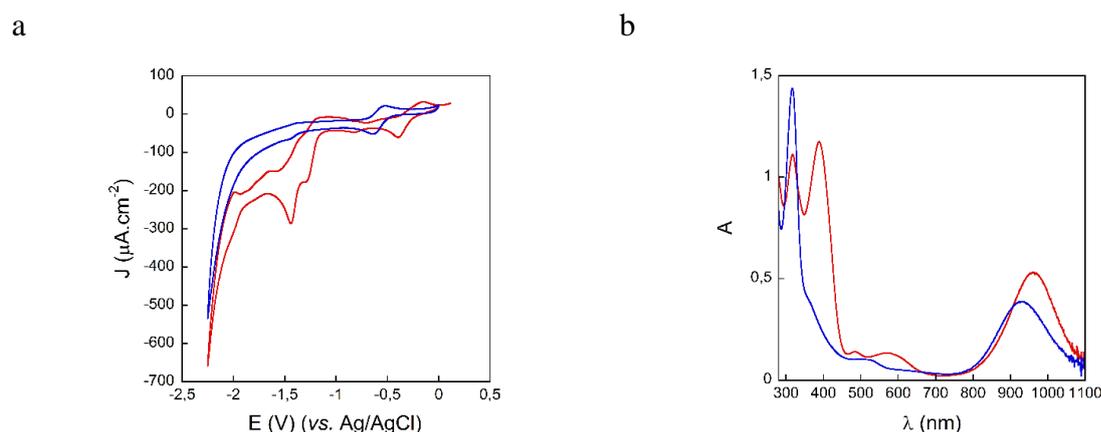
**Figure 78 :** a) Cyclovoltammogrammes du complexe **113b** à 0,5 mM dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP) sous atmosphère d'Ar (rouge), sous atmosphère de CO<sub>2</sub> sans TFEH (bleue) et avec 2M de TFEH (verte). CV d'une solution à 2 M en TFEH dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP) sous atmosphère de CO<sub>2</sub> (noire). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail Hg/Au.

b) Zoom sur les CVs précédentes entre -1,6 et 0 V.



**Schéma 54 :** Réduction des imines dans les conditions électrochimiques sur les complexes **82** et **113**. \* : stéréochimie relative.

Afin de vérifier cette hypothèse, une électrolyse avec **113b** dans les conditions catalytiques (à -2,0 V en présence de 2 M de TFEH sous atmosphère de CO<sub>2</sub>, cf. ci-dessous) a été réalisée. Nous n'avons pas pu isoler un produit après celle-ci, mais la solution a été étudiée par cyclovoltammétrie et spectroscopie UV-Vis. Afin de visualiser seulement les signaux des espèces en solution sans les vagues catalytiques, nous avons utilisé une GCE en tant qu'électrode de travail. Après 4 h, un CV a été réalisé et comparé au CV initial (Figure 79). On observe l'apparition d'une nouvelle vague quasi-réversible à -0,56 V, on peut attribuer cette vague à la transition Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> pour la nouvelle espèce **115** ainsi formée. Le déplacement cathodique pour cette vague est en accord avec la présence d'un cycle pyrazine plus réduit. Cette nouvelle espèce ne présente pas de vagues irréversibles à environ -1,4 V, ce qui est en accord avec l'attribution de ces vagues à la réduction des imines. Enfin, l'hypothèse de la réduction sur le cycle pyrazine est confirmée par les changements en UV-Vis après l'électrolyse. En effet, on observe un déplacement hypsochrome de la bande d'intervalle de 960 à 930 nm. De plus, on observe que la bande intense à 390 nm n'est plus présente. Or, celle-ci est attribuée à une transition  $\pi$ - $\pi^*$  pour le système aromatique délocalisé du ligand 2H-qpdt. Ainsi, on peut conclure que l'on bien réduit l'imine du ligand, on voit maintenant deux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  : une intense à 316 nm correspondant probablement au phényle et un épaulement à 370 nm correspondant à la double liaison dithiolène isolée. Ces changements dans les spectres sont en accord avec l'évolution des spectres pour les complexes isolés (Bu<sub>4</sub>N)[Ni<sup>III</sup>(2H-qpdt)<sub>2</sub>] et (Bu<sub>4</sub>N)[Ni<sup>III</sup>(4H-qpdt)<sub>2</sub>] (paragraphe IV.3.2).



**Figure 79** : a) Cyclovoltammogrammes du complexe **113b** à 0,5 mM dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP) sous atmosphère de CO<sub>2</sub> avec 2M de TFEH avant (rouge) et après (bleue) 4 h d'électrolyse à -2 V. Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail GCE.

b) Spectre UV-Vis des mêmes solutions diluées 10 fois dans CH<sub>3</sub>CN. Ligne rouge : Avant électrolyse, ligne bleue : après électrolyse.

Nous avons vu au chapitre II, que la réduction de l'imine sur l'électrode de Hg conduisait aux isomères trans au niveau des protons du cycle pyrazine alors que la réduction

chimique (NaBH<sub>3</sub>CN/AcOH) conduisait aux isomères cis. On peut supposer raisonnablement que le même résultat est obtenu dans le cas du complexe [Ni<sup>III</sup>(2H-qpdt)<sub>2</sub>]. Afin de vérifier cette hypothèse, **113b** a été mis en réaction avec NaBH<sub>3</sub>CN en présence d'acide acétique (Schéma 55). Après une nuit de réaction, le produit est extrait puis recristallisé dans le système CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentane. Pour éviter toute réoxydation des imines le produit est stocké en BAG. La réduction des imines est confirmée en spectroscopie de masse par la présence d'un massif isotopique caractéristique du nickel à m/z = 642. Afin de comparer ce complexe (**116**) avec celui obtenu lors de l'électrolyse (**115**), le CV et le spectre UV-Vis ont été réalisés dans les mêmes conditions (dans CH<sub>3</sub>CN (0,1 M de TBAP) en présence de 2M de TFEH) (Figure 80). On observe que la différence en CV est très faible, mais que pour l'isomère cis (**116**) la vague Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> est 20 mV plus négative. Par contre une nette différence est observée pour la bande d'intervalence. Ainsi, pour le complexe **116** cette bande se situe à 895 nm au lieu de 930 nm pour **115**. Au niveau des transitions  $\pi$ - $\pi^*$ , il n'y a en revanche quasiment aucune différence entre les deux complexes. Ces bandes étant liées aux doubles liaisons des ligands, décorrélatées de la réduction, ce résultat est logique.

Au vu des résultats obtenus au chapitre II, nous interprétons les différences observées entre **115** et **116** par la présence d'isomères trans sur les ligands de **115** et d'isomères cis sur les ligands de **116**.

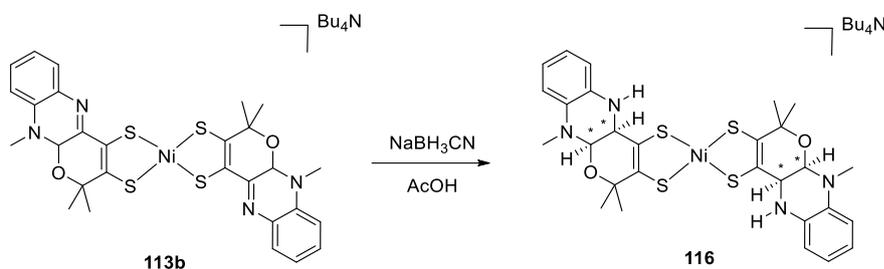
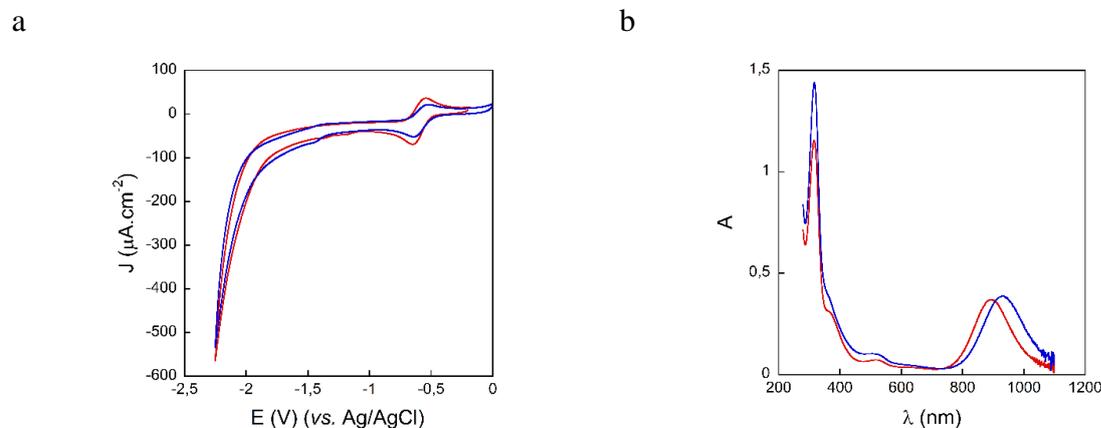


Schéma 55 : Réduction des imines dans les conditions chimiques sur le complexe **113b**. \* : stéréochimie relative.

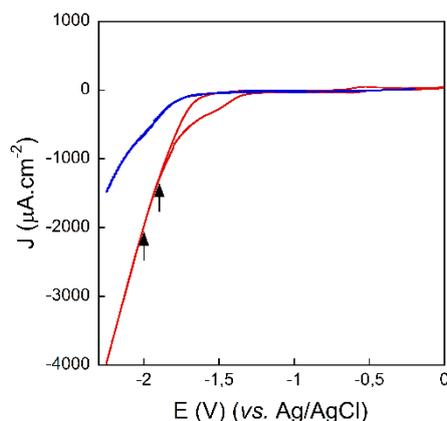
Comme la catalyse se produit à des potentiels inférieurs à ceux de la réduction des imines, nous pouvons supposer que **113b** est transformé en **115** qui est le catalyseur réel. Il serait donc pertinent d'étudier les propriétés catalytiques du complexe **115** plutôt que celles de [Ni<sup>III</sup>(2H-qpdt)<sub>2</sub>]. Malheureusement, nous n'avons pas pu isoler **115** du milieu réactionnel après électrolyse. Afin de pouvoir mieux faire un lien direct entre les courants d'électrolyse aux potentiels de travail et les CVs observés nous avons décidé pour la suite d'utiliser la même piscine de mercure en tant qu'électrode de travail pour les CVs et pour les électrolyses. Ainsi, après une électrolyse de 4 h à -2,0 V d'une solution contenant initialement **113b** en présence de 2 M de TFEH et sous atmosphère de CO<sub>2</sub>, **115** est formée et on obtient le CV de

la figure 81. On observe une assez nette augmentation de courant à partir de -1,65 V soit un gain en surtension par rapport au blanc (sans complexe, ligne bleue de la figure 81) de 250 mV.



**Figure 80 :** a) Cyclovoltammogrammes des complexes **116** (rouge) et **115** (bleue) à 0.5 mM dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0,1 M de TBAP) sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  avec 2M de TFEH. Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail GCE.

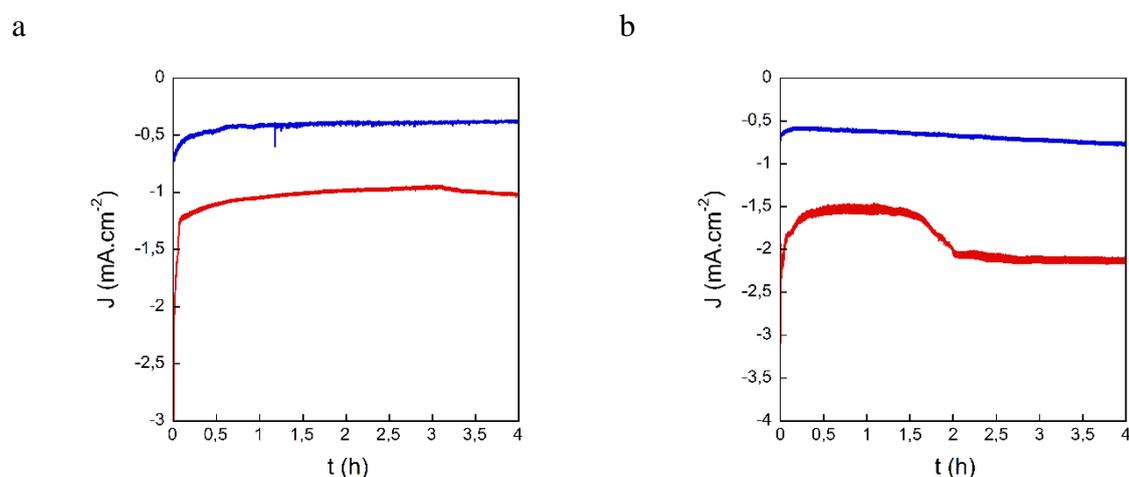
b) Spectre UV-Vis des mêmes solutions diluées 10 fois dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Rouge : **116**, Bleue : **115**.



**Figure 81 :** Cyclovoltammogrammes dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  (TBAP 0,1 M) saturée en  $\text{CO}_2$  en présence de 2 M de TFEH avec (ligne rouge) et sans (ligne bleue) complexe **115**. Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail piscine de Hg. Les flèches indiquent les potentiels fixés pour les électrolyses.

Des électrolyses sur piscine de Hg ont été réalisées sur 4 h à partir du complexe  $[\text{Ni}^{\text{III}}(2\text{H-qpdt})_2]^-$ . Nous avons fixé deux potentiels de réduction : -1,9 V pour pouvoir comparer avec les résultats de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{qpdt})_2]^-$  et -2,0 V. En effet, la pente de l'augmentation de courant est relativement importante après -1,8 V, nous voulions donc évaluer un potentiel plus négatif. Il s'agit également de se placer dans des conditions où le courant du blanc n'est pas trop important et le choix de -2,0 V apparaît comme un bon compromis. Les courants sont relativement stables sur 4 h et bien plus importants qu'en l'absence de catalyseur (Figure 82).

Dans les deux cas, le produit principal de réduction est le formiate avec respectivement 9,6 et 19,9 TONs à -1,9 V et -2,0 V (Tableau 12). On note tout de même une bien meilleure sélectivité à -2,0 V (70 % de rendement faradique contre 53 % à -1,9 V). A -1,9 V, en comparaison avec le blanc, la production de CO est non négligeable (2,8 TONs, 16 % RF). En revanche, à -2,0 V on ne produit pas réellement plus de CO (3,6 TONs, 12 % RF) et le montant est proche de celui du blanc. On note également des productions mineures de H<sub>2</sub>. Pour le calcul des rendements faradiques, on considère que 4 électrons par catalyseur sont nécessaires pour former l'espèce active **115** et que 2 e<sup>-</sup> sont nécessaires pour activer le centre métallique.



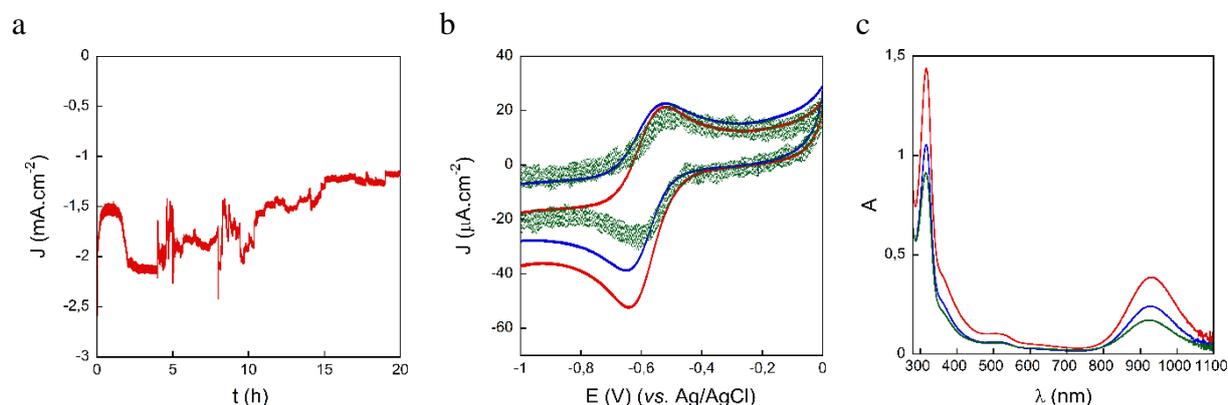
**Figure 82** : Evolution du courant au cours du temps lors des électrolyses avec (rouge) et sans (bleue) 0,5 mM de complexe **113b** dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> avec 2 M de TFEH, à -1,9 V (figure a) et -2,0 V (figure b).

**Tableau 12** : Produits formés et rendements faradiques après 4 h d'électrolyse à -1,9 V ou -2,0 V avec et sans 0,5 mM de complexe **113b** dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> avec 2 M de TFEH.

|   | HCOOH  |      |        | CO     |     |        | H <sub>2</sub> |     |        | RF <sub>total</sub> |
|---|--------|------|--------|--------|-----|--------|----------------|-----|--------|---------------------|
|   | μmoles | TON  | RF (%) | μmoles | TON | RF (%) | μmoles         | TON | RF (%) |                     |
| Avec <b>113b</b><br>(0,5 mM)<br><b>-1,9 V</b> | 54     | 9,6  | 53%    | 15,8   | 2,8 | 16%    | 10,7           | 2   | 11%    | 80%                 |
| Sans <b>113b</b><br>(Blanc)<br><b>-1,9 V</b>  | 6,3    | /    | 23%    | 2,8    | /   | 10%    | 6,4            | /   | 24%    | 57%                 |
| Avec <b>113b</b><br>(0,5 mM)<br><b>-2,0 V</b> | 109,5  | 19,9 | 70%    | 19,3   | 3,5 | 12%    | 6,8            | 1,2 | 4%     | 86%                 |
| Sans <b>113b</b><br>(Blanc)<br><b>-2,0 V</b>  | 18,9   | /    | 32%    | 17,5   | /   | 30%    | 5,9            | /   | 10%    | 72%                 |

Au vu de la stabilité des courants une électrolyse à -2,0 V a été menée sur 20 h. Le courant est relativement stable à environ -1,9 mA.cm<sup>-2</sup> pendant une dizaine d'heures puis

décroit lentement (Figure 83a). Cette décroissance peut être le signe de la dégradation du complexe, mais il faut aussi prendre en compte que nous ne sommes pas dans les conditions idéales pour des électrolyses de longue durée. En effet, nous sommes en conditions statiques, c'est-à-dire que la solution est saturée en CO<sub>2</sub> au début de l'expérience mais elle n'est pas renouvelée au cours de celle-ci, on a donc une diminution de la concentration en CO<sub>2</sub> au cours de la catalyse. De plus, les produits de réduction, et notamment le formiate, s'accumulent en solution ce qui ne favorise pas le déplacement de la réaction de réduction du CO<sub>2</sub>. Ainsi, un suivi des complexes en solution a été réalisé en spectroscopie UV-Vis et par CV sur GCE aux temps t = 4 h, 8 h et 20 h (Figure 83b et c). On peut voir que les signaux caractéristiques de **115**, détaillés précédemment, sont bien présents mais que la concentration en produit diminue légèrement. La présence du complexe même après 20 h de catalyse montre que **115** est stable dans ces conditions. Finalement, les produits formés ont été évalués en fin de réaction (Tableau 13). On trouve une grande quantité de formiate (70 TONs, 56 % de RF), accompagnée de CO (19,6 TONs, 16 %) et d'un peu de H<sub>2</sub> (7,7 TONs, 6 %). Le rendement global de 78 % reste bon, ce qui est en accord avec la stabilité du complexe en solution.



**Figure 83** : a) Evolution du courant au cours du temps lors d'une électrolyse de 20 h en présence de 0,5 mM de complexe **113b** dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> avec 2 M de TFEH.

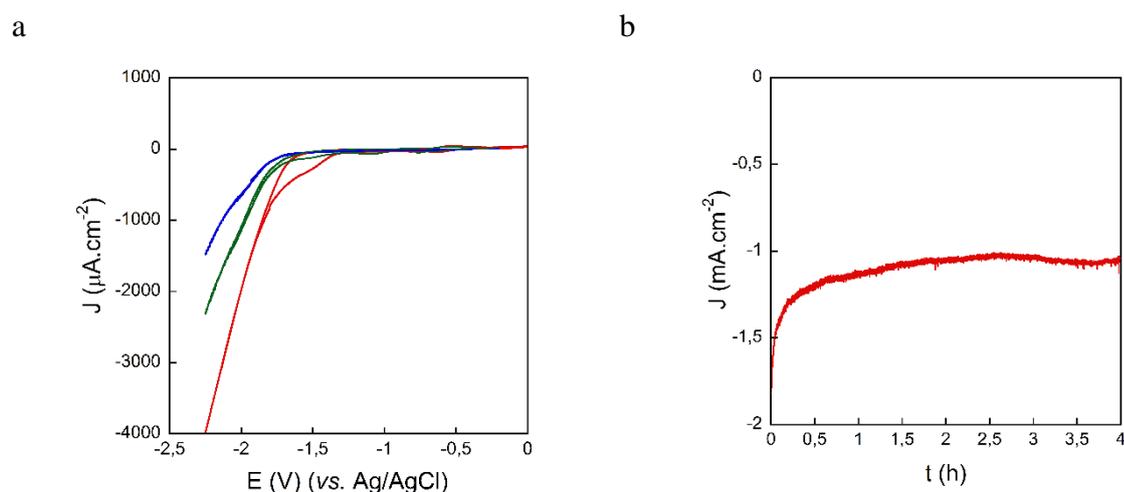
b) Cyclovoltammogrammes de la solution d'électrolyse à t = 4 h (rouge), t = 8 h (bleue) et t = 20 h (verte). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail GCE.

c) Spectre UV-Vis de la solution d'électrolyse diluée 10 fois dans CH<sub>3</sub>CN. t = 4 h (rouge), t = 8 h (bleue) et t = 20 h (verte).

**Tableau 13** : Produits formés et rendements faradiques après 23 h d'électrolyse à -2,0 V avec 0,5 mM de complexe **113b** dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> et 2 M de TFEH.

|   | HCOOH  |     |        | CO     |      |        | H <sub>2</sub> |     |        | RF total |
|---|--------|-----|--------|--------|------|--------|----------------|-----|--------|----------|
|   | μmoles | TON | RF (%) | μmoles | TON  | RF (%) | μmoles         | TON | RF (%) |          |
| Avec <b>113b</b><br>(0,5 mM)<br>-2,0 V ; 20 h | 383    | 70  | 56%    | 108    | 19,7 | 16%    | 42             | 7,7 | 6%     | 78%      |

Afin de voir si la géométrie du ligand pouvait avoir une influence sur l'activité le complexe **116** a également été évalué. En CV sur piscine de Hg on voit que le courant est bien moins important que pour **115** mais qu'une activité catalytique est tout de même présente (Figure 84a). La plus faible activité de **116** est confirmée par une électrolyse à -2,0 V (Figure 84b et Tableau 14). Le courant est bien plus faible (1,1 mA.cm<sup>-2</sup> vs. 2,0 mA.cm<sup>-2</sup> pour **115**) et le complexe se montre bien moins sélectif pour la réduction du CO<sub>2</sub>, on retrouve notamment moins de formiate (5,7 TONs, 35 %) et plus de H<sub>2</sub> (3,2 TONs, 19 %). Cette différence montre l'importance du ligand qui ne joue pas seulement un rôle sur le potentiel red-ox, les potentiels des deux complexes étant très similaires. On peut supposer que l'azote de l'amine sur le cycle pyrazine joue un rôle crucial, celui-ci peut soit servir de relais de protons pour le Ni ou activer le CO<sub>2</sub> par basicité de Lewis. Comme nous l'avons vu précédemment avec le cas du [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> la géométrie peut aussi influencer l'interaction avec la surface de Hg. Cette observation très intéressante reste à étudier plus en détail pour comprendre les mécanismes en jeu.



**Figure 84 :** a) Cyclovoltammogrammes dans CH<sub>3</sub>CN (TBAP 0,1 M) saturée en CO<sub>2</sub> en présence de 2 M de TFEH avec **115** (ligne rouge), **116** (ligne verte) ou sans complexe (ligne bleue). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail piscine de Hg.

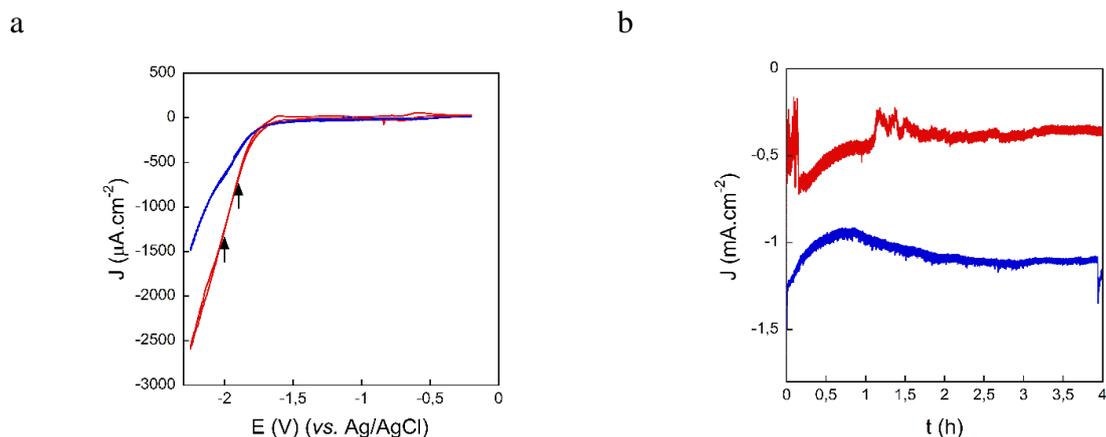
b) Evolution du courant au cours du temps lors d'une électrolyse de 4 h en présence de 0,5 mM de complexe **116** dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> avec 2 M de TFEH.

**Tableau 14** : Produits formés et rendements faradiques après 4 h d'électrolyse à -2,0 V avec 0,5 mM de complexe **116**, 0,5 mM de complexe **115** ou sans complexe dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> et 2 M de TFEH.

|                                       | HCOOH  |      |        | CO     |     |        | H <sub>2</sub> |     |        | RF <sub>total</sub> |
|---------------------------------------|--------|------|--------|--------|-----|--------|----------------|-----|--------|---------------------|
|                                       | μmoles | TON  | RF (%) | μmoles | TON | RF (%) | μmoles         | TON | RF (%) |                     |
| Avec <b>115</b><br>(0,5 mM)<br>-2,0 V | 109,5  | 19,9 | 70%    | 19,3   | 3,5 | 12%    | 6,8            | 1,2 | 4%     | 86%                 |
| Avec <b>116</b><br>(0,5 mM)<br>-2,0 V | 31,4   | 5,7  | 35%    | 13,1   | 2,3 | 14 %   | 17,3           | 3,2 | 19%    | 68 %                |
| Sans <b>116</b><br>(Blanc)<br>-2,0 V  | 18,9   | /    | 32%    | 17,5   | /   | 30%    | 5,9            | /   | 10,2%  | 72%                 |

#### IV.3.2.2 Etude de l'activité catalytique de [Ni(4H-qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

Le complexe (Bu<sub>4</sub>N)[Ni(4H-qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**114**) a également été évalué dans les mêmes conditions que les autres complexes de Ni par CV sur piscine de Hg (Figure 85a). On peut voir la présence d'un courant catalytique à environ -2 V mais celui-ci est bien moins important que dans le cas de **115**. Le onset de catalyse se situe à -1,8 V, ce qui correspond à un gain de 100 mV par rapport à la réduction directe à l'électrode. Des électrolyses à -1,9 V et -2,0 V ont été réalisées afin d'évaluer plus précisément l'activité catalytique (Figure 85b et Tableau 15). A -1,9 V le courant stable de 0,4 mA.cm<sup>-2</sup> est proche de la valeur de courant du blanc. Le produit principal de réduction est H<sub>2</sub> (2,3 TONs, 42 %). Comme on peut s'y attendre au vu du CV, **114** se montre un peu plus actif à -2,0 V. Le courant se stabilise autour de -1,1 mA.cm<sup>-2</sup> et le formiate devient le produit principal de réduction (7,9 TONs, 53 %). *A priori* sur ce complexe aucune réaction sur le ligand ne peut se produire lors de la catalyse. Ceci est confirmé par les CVs et spectres UV-Vis qui sont quasiment identiques avant et après catalyse (Figure 86).

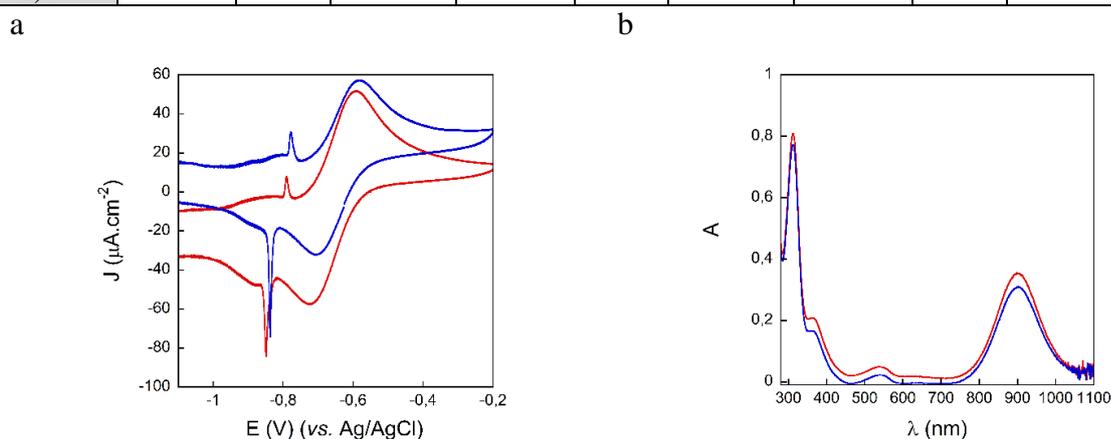


**Figure 85 :** a) Cyclovoltammogrammes dans CH<sub>3</sub>CN (TBAP 0,1 M) saturée en CO<sub>2</sub> en présence de 2 M de TFEH avec (ligne rouge) et sans (ligne bleue) complexe **114**. Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail piscine de Hg. Les flèches indiquent les potentiels fixés pour les électrolyses.

b) Evolution du courant au cours du temps lors des électrolyses en présence de 0,5 mM de complexe **114** dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> avec 2 M de TFEH, à -1,9 V (rouge) et -2,0 V (bleue).

**Tableau 15 :** Produits formés et rendements faradiques après 4 h d'électrolyse à -1,9 V ou -2,0 V avec et sans 0,5 mM de complexe **114** dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> avec 2 M de TFEH.

|                                       | HCOOH  |     |        | CO     |     |        | H <sub>2</sub> |     |        | RF total |
|---------------------------------------|--------|-----|--------|--------|-----|--------|----------------|-----|--------|----------|
|                                       | µmoles | TON | RF (%) | µmoles | TON | RF (%) | µmoles         | TON | RF (%) |          |
| Avec <b>114</b><br>(0,5 mM)<br>-1,9 V | 6,3    | 1,1 | 21%    | 1,8    | 0,3 | 6%     | 12,7           | 2,3 | 42%    | 69%      |
| Sans <b>114</b><br>(Blanc)<br>-1,9 V  | 6,3    | /   | 23%    | 2,8    | /   | 10%    | 6,4            | /   | 24%    | 57%      |
| Avec <b>114</b><br>(0,5 mM)<br>-2,0 V | 43,4   | 7,9 | 53%    | 12,4   | 2,3 | 15%    | 6,2            | 1,1 | 8%     | 76%      |
| Sans <b>114</b><br>(Blanc)<br>-2,0 V  | 18,9   | /   | 32%    | 17,5   | /   | 30%    | 5,9            | /   | 10%    | 72%      |



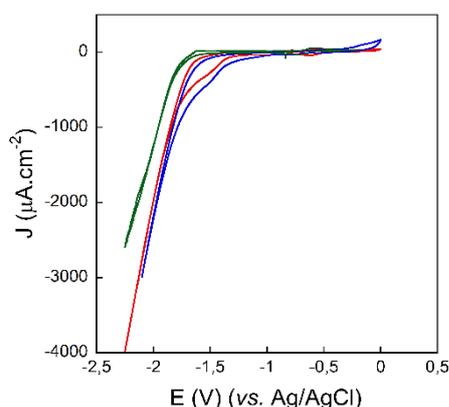
**Figure 86 :** a) Zoom sur le signal du Ni dans les Cyclovoltammogrammes de la solution d'électrolyse (de 0,5 mM de complexe **114** dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> avec 2 M de TFEH) à t = 0 h (rouge), t = 4 h (bleue) Les troisièmes scans sont représentés. Vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, électrode de travail piscine de Hg.

b) Spectre UV-Vis de la solution d'électrolyse dilué 10 fois dans CH<sub>3</sub>CN. t = 0 (rouge), t = 4 h (bleue).

### IV.2.3.3 Comparaison des activités des différents complexes

Afin de comparer au mieux les activités catalytiques de ces complexes, la figure 87 montre les CVs de chacun des complexes sur piscine de Hg après 4 h d'électrolyse. En effet, dans le cas de  $[\text{Ni}(\text{qpdt})_2]^-$  (**111**) et  $[\text{Ni}(\text{2H-qpdt})_2]^-$  (**113**) nous sommes alors vraiment en présence de l'espèce catalytique et pour  $[\text{Ni}(\text{4H-qpdt})_2]^-$  (**114**) ce CV est identique avant et après électrolyse. Les résultats d'électrolyses pour la production de formiate sont résumés dans le tableau 16.

. Les complexes **114** et **116** sont les moins actifs, en revanche les complexes **111** et **113** ont des activités très proches, notamment à -1,9 V. A plus bas potentiel (-2,0 V) nous avons vu que le complexe **113** était plus sélectif pour la formation de formiate. Le complexe **111**, quant à lui, conserve sa sélectivité sur une gamme de potentiel allant de -1,75 V à -2,1 V.



**Figure 87** : Cyclovoltammogrammes dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  (TBAP 0,1 M) saturée en  $\text{CO}_2$  en présence de 2 M de TFEH avec **115** (ligne rouge), **114** (ligne verte) ou **112** (ligne bleue). Troisièmes scans représentés. Vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail piscine de Hg.

Finalement, ces CVs peuvent être utilisés pour déterminer le surpotentiel de la réaction. Celui-ci évalué en comparant l'« onset » expérimental de chaque complexe avec le potentiel standard du couple  $\text{CO}_2/\text{HCOOH}$  dans l'acétonitrile en présence de  $\text{CO}_2$  et avec TFEH en tant que source de protons. En effet, même si plusieurs produits sont formés pendant l'électrolyse le formiate reste le produit majoritaire. Le potentiel standard est déterminé en utilisant l'équation de la littérature pour un acide  $\text{AH}^{[21]}$  :

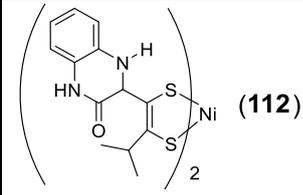
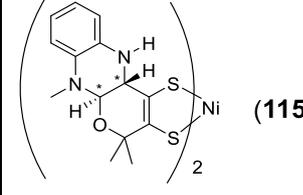
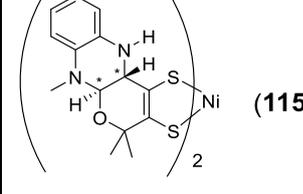
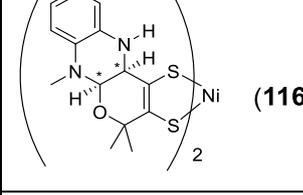
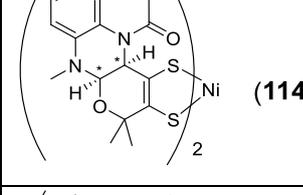
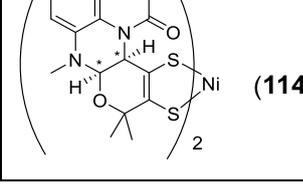
$$E^0_{\text{CH}_3\text{CN}}(\text{CO}_2/\text{HCOOH}, \text{AH}) = 0.216 \text{ V} - \frac{RT \ln 10}{F} pK_{a(S)}(\text{AH}) \text{ vs. NHE}$$

Or la valeur calculée du pKa de TFEH dans l'acétonitrile saturé en CO<sub>2</sub> est 25,1<sup>[22]</sup>. Ainsi, on trouve une valeur de  $E^0_{\text{CH}_3\text{CN}}(\text{CO}_2/\text{HCOOH}, \text{TFEH}) = -1.27 \text{ V vs. NHE}$ . Après conversion et correction du potentiel de la jonction liquide on trouve :

$$E^0_{\text{CH}_3\text{CN}}(\text{CO}_2/\text{HCOOH}, \text{TFEH}) = -1.36 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$$

On trouve alors une valeur de surpotentiel de 200 mV pour [Ni(qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, 300mV pour [Ni(2H-qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> et 480 mV pour [Ni(4H-qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. On retrouve bien la même tendance que celle observée dans le cas des électrolyses.

**Tableau 16** : Résumé des résultats principaux pour des électrolyses de 4 H en présence des différents complexes testés à 0,5 mM dans CH<sub>3</sub>CN (0.1 M TBAP) saturé en CO<sub>2</sub> avec 2 M de TFEH. Les stéréochimies indiquées par des \* sont relatives.

| Complexe de départ                                | E <sub>électrolyse</sub> | Structure supposée en solution  | TONs HCOO <sup>-</sup> | RF HCOO <sup>-</sup> | Sélectivité formiate |
|---|--------------------------|---|------------------------|----------------------|----------------------|
| [Ni(qpdt) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup><br>(111)    | -1,9 V                   |  (112)   | 9                      | 60%                  | 68 %                 |
| [Ni(2H-qpdt) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup><br>(113) | -1,9 V                   |  (115)   | 9,6                    | 53%                  | 66 %                 |
| [Ni(2H-qpdt) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup><br>(113) | -2,0 V                   |  (115)  | 19,9                   | 70 %                 | 81 %                 |
| 116   | -2,0 V                   |  (116) | 5,7                    | 35%                  | 51 %                 |
| [Ni(4H-qpdt) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup><br>(114) | -1,9 V                   |  (114) | 1,1                    | 21%                  | 30 %                 |
| [Ni(4H-qpdt) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup><br>(114) | -2,0 V                   |  (114) | 7,9                    | 53%                  | 69 %                 |

## IV.4 Conclusion

Nous pouvons voir à travers l'étude de ces trois complexes bio-inspirés que la nature du ligand joue un rôle crucial. En effet, nous n'avons pas observé de vague catalytique pour le complexe de  $[\text{Ni}(\text{dcmedt})_2]^-$  (**99**), portant un ligand simple. De plus, nous observons des activités et des sélectivités différentes alors que ces molécules ont des structures proches. Cela est particulièrement vrai dans le cas des activités de **115** et **116** puisque la seule différence entre ces complexes concerne la géométrie du cycle pyrazine réduit mais que l'activité de **116** est bien moins importante que pour **115**. Outre des stabilisations d'état red-ox le ligand pourrait donc jouer un rôle plus important tel que celui de relais de protons, celui de base de Lewis pour activer le CO<sub>2</sub>. La géométrie des différents ligands peut aussi jouer un rôle sur l'interaction avec la surface de Hg. Ces observations demandent une étude plus approfondie pour comprendre leurs significations exactes.

Dans ce chapitre nous pouvons aussi confirmer que les réactivités observées sur les ligands dans les conditions électrochimiques à partir des complexes CoCp(dithiolène) (cf. chapitre II) sont pertinentes dans ces conditions de catalyses. En effet, nous observons que les complexes  $[\text{Ni}(\text{qpdt})_2]^-$  et  $[\text{Ni}(2\text{H-qpdt})_2]^-$  subissent des transformations lors de la catalyse alors que  $[\text{Ni}(4\text{H-qpdt})_2]^-$  est inchangé. L'identification de ces modifications sur les ligands dans le chapitre II nous permet de supposer avec confiance la nature de l'espèce catalytiquement active lors des électrolyses, bien que nous ne soyons pas arrivés à isoler les complexes produits dans ces conditions.

Cette étude montre également l'importance de l'interaction entre l'électrode de mercure et nos molécules pour stimuler l'activité catalytique. L'adsorption sur des électrodes de Hg de complexes de Ni portant des ligands bipyridine,<sup>[23]</sup> glyoxime<sup>[24]</sup> ou salen<sup>[25]</sup> est un phénomène connu. L'exemple le plus pertinent reste les complexes de type  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ , utilisés pour l'électro-réduction du CO<sub>2</sub><sup>[7-9,26]</sup>. Des études récentes montrent que dans ce cas, l'augmentation d'activité sur Hg était due à des interactions non covalentes entre le ligand cyclam et la surface de mercure<sup>[10,13]</sup>. Celles-ci favorisent l'adsorption du conformère le plus actif, permettant entre autres de relarguer plus facilement le CO évitant l'empoisonnement du catalyseur. Dans notre contexte cette interaction spécifique reste à étudier plus en détails.

Avec ces catalyseurs nous pouvons observer que l'acide formique est le produit principal de réduction. Ceci est particulièrement intéressant car les complexes de métaux non-nobles produisant de l'acide formique sont relativement rares. On retrouve en effet quelques complexes de fer<sup>[27-30]</sup> et une série de complexes de CoCp-diphosphine<sup>[31]</sup> (cf. introduction

générale). Les complexes de Ni et Mn produisent en général exclusivement du CO, la production de formiate pouvant tout de même être observée dans de rares cas<sup>[9,32]</sup>.

Finalement, il s'agit de la première fois que des complexes dithiolènes montrent une activité catalytique pour la réduction du CO<sub>2</sub>. Nous pouvons donc espérer que nous avons une nouvelle classe de catalyseurs ouvrant la voie pour une étude plus approfondie des complexes dithiolènes ou de type Ni-S<sub>x</sub> en général.

## Références

- [1] J.-H. Jeoung, H. Dobbek, *Science* **2007**, *318*, 1461–1464.
- [2] A. Das, Z. Han, W. W. Brennessel, P. L. Holland, R. Eisenberg, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1397–1406.
- [3] A. Zarkadoulas, M. J. Field, C. Papatriantafyllopoulou, J. Fize, V. Artero, C. A. Mitsopoulou, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 432–444.
- [4] K. Koshiba, K. Yamauchi, K. Sakai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4247–4251.
- [5] T. Fogeron, T. K. Todorova, J.-P. Porcher, M. Gomez-Mingot, L.-M. Chamoreau, C. Mellot-Draznieks, Y. Li, M. Fontecave, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2030–2038.
- [6] B. J. Fisher, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7361–7363.
- [7] M. Beley, J.-P. Collin, R. Ruppert, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1315–1316.
- [8] M. Beley, J. P. Collin, R. Ruppert, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7461–7467.
- [9] J. P. Collin, A. Jouaiti, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1986–1990.
- [10] J. D. Froehlich, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3932–3934.
- [11] J. Song, E. L. Klein, F. Neese, S. Ye, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7500–7507.
- [12] J. D. Froehlich, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3565–3573.
- [13] Y. Wu, B. Rudshiteyn, A. Zhanaidarova, J. D. Froehlich, W. Ding, C. P. Kubiak, V. S. Batista, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5282–5288.
- [14] G. B. Balazs, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *322*, 325–345.
- [15] K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5345–5360.
- [16] Jean-Philippe Porcher. Synthèse de complexes bioinspirés de Mo et W catalyseurs pour la réduction des protons. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français.
- [17] A. Begum, G. Moula, S. Sarkar, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 12324–12327.
- [18] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Saveant, *Science* **2012**, *338*, 90–94.
- [19] A. Chapovetsky, T. H. Do, R. Haiges, M. K. Takase, S. C. Marinescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5765–5768.
- [20] B. S. Lim, D. V. Fomitchev, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4257–4262.
- [21] T. N. Huan, P. Simon, G. Rousse, I. Génois, V. Artero, M. Fontecave, *Chem Sci* **2017**, *8*, 742–747.
- [22] Y. C. Lam, R. J. Nielsen, H. B. Gray, W. A. Goddard, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2521–2528.
- [23] H. Sawamoto, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**, *113*, 301–304.
- [24] S. Ramirez, G. J. Gordillo, D. Posadas, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *407*, 219–225.
- [25] P. A. Mardini Farias, M. B. Rodrigues Bastos, *Int. J. Electrochem.* **2013**, *2013*, 1–7.
- [26] G. Neri, I. M. Aldous, J. J. Walsh, L. J. Hardwick, A. J. Cowan, *Chem Sci* **2016**, *7*, 1521–1526.
- [27] S.-N. Pun, W.-H. Chung, K.-M. Lam, P. Guo, P.-H. Chan, K.-Y. Wong, C.-M. Che, T.-Y. Chen, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 575.
- [28] A. Taheri, E. J. Thompson, J. C. Fettinger, L. A. Berben, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7140–7151.
- [29] L. Chen, Z. Guo, X.-G. Wei, C. Gallenkamp, J. Bonin, E. Anxolabéhère-Mallart, K.-C. Lau, T.-C. Lau, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10918–10921.
- [30] A. W. Nichols, S. Chatterjee, M. Sabat, C. W. Machan, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2111–2121.
- [31] S. Roy, B. Sharma, J. Pécaut, P. Simon, M. Fontecave, P. D. Tran, E. Derat, V. Artero, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3685–3696.
- [32] F. Franco, C. Cometto, F. F. Vallana, F. Sordello, E. Priola, C. Minero, C. Nervi, R. Gobetto, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14670–14673.

# **Conclusion générale**



La réduction du CO<sub>2</sub> est un domaine de recherche en pleine expansion, elle permet un stockage des énergies renouvelables et offre une réponse à l'augmentation croissante de la concentration en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. Le développement de catalyseurs homogènes permet d'étudier avec précision les relations entre structures et réactivités. Malheureusement, la librairie de catalyseurs existant dans la littérature est relativement réduite. Afin de chercher de nouveaux catalyseurs potentiels, nous avons décidé de nous inspirer du site actif des formiate déshydrogénases.

La synthèse de molécules mimes constitue un challenge intéressant, tant sur le plan de la synthèse organique que sur le plan de la synthèse inorganique. Dans cette thèse, nous décrivons l'obtention de deux ligands mimes de la molybdoptérine présentant, de la même manière que dans le site actif des enzymes mononucléaires à Mo, un cycle pyrazine sous la forme dihydropyranoptérine (2H-qpdt) et tetrahydropyranoptérine (4H-qpdt) (chapitre I). Ces deux ligands dithiolènes complètent les travaux de la thèse de J-P. Porcher réalisée au laboratoire et ayant abouti à la synthèse d'un mime ayant un cycle pyrazine oxydé (qpdt). Au cours de ces synthèses, nous avons été confrontés à une réaction d'ouverture du ligand qpdt. La découverte de cette réactivité nous a permis de mieux comprendre le comportement des complexes portant ce ligand dans les conditions de catalyse.

Afin justement de mieux connaître le comportement des ligands bio-mimétiques obtenus, nous avons synthétisé les complexes de type CoCp(dithiolène) (chapitre II). Nous avons pu ainsi caractériser les ligands obtenus, tant sur le plan structural que sur le plan électronique. De plus, l'observation de la réactivité dans les conditions électrochimiques des ligands qpdt et 2H-qpdt nous a permis d'anticiper leurs comportements lors des études catalytiques pour la réduction des protons ou du CO<sub>2</sub>.

L'obtention des complexes [MoO(dithiolène)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup> (n= 1 ou 2) à partir des ligands 2H-qpdt et 4H-qpdt constitue les synthèses de mimes des sites actifs des FDH (et plus généralement des DMSOR) les plus abouties de la littérature (chapitre III). Ce chapitre a également été l'occasion de travailler sur la généralisation de méthodologies de synthèses qui, j'espère, permettra à la communauté d'obtenir plus facilement des complexes de Mo/W bioinspirés.

Les complexes [Ni(dithiolène)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> obtenus à partir des ligands bio-mimétiques qpdt, 2H-qpdt et 4H-qpdt constituent les premiers catalyseurs de type dithiolène pour la réduction du CO<sub>2</sub> (chapitre IV). De plus, ils font partie des rares complexes homogènes à base de métaux non-nobles catalysant la réduction du CO<sub>2</sub> en formiate. L'étude de ces complexes a permis de mettre en avant le rôle crucial des ligands pour l'activité catalytique et a confirmé

## Conclusion générale

---

les réactivités sur les ligands observées au chapitre II. Finalement, si l'activité observée s'accompagne de phénomènes complexes, tels que l'interaction avec l'électrode de Hg, nous espérons que cette nouvelle classe de catalyseurs ouvre la voie pour une étude plus approfondie des complexes dithiolènes ou de type Ni-S<sub>x</sub> en général.

# **Partie expérimentale**



---

# Sommaire

|   |     |
|---|-----|
| 1. Electrochimie : .....  | 169 |
| 1.1 Voltammétrie cyclique .....   | 169 |
| 1.2 Electrolyse à potentiel contrôlé .....  | 170 |
| 2. Synthèses .....  | 171 |
| 2.1 Généralités .....   | 171 |
| 2.2 Synthèses de précurseurs .....  | 172 |
| 2.3 Ouverture du ligand qpdt(R <sub>2</sub> ) et molécules dérivées .....   | 174 |
| 2.4 Synthèses de 2H-qpdt(R <sub>2</sub> ) ( <b>74</b> ) et 4H-qpdt(R <sub>2</sub> ) ( <b>78</b> ) .....                 | 178 |
| 2.5 Essai de synthèse alternative pour l'obtention de <b>72</b> .....   | 182 |
| 2.6 Complexes Co <sup>III</sup> Cp(dithiolènes) et réactions à partir de ces complexes .....                            | 184 |
| 2.7 Variation du ligand axial sur les complexes Mo/W de type [ML(S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> )] ..... | 188 |
| 2.8 Synthèse du complexe [W <sup>VI</sup> (dcmedt) <sub>3</sub> ] <sup>0</sup> .....                                    | 192 |
| 2.9 Procédure générale pour la synthèse de complexe [MO(dithiolène)] <sup>2-</sup> (M = Mo, W)<br>.....                 | 194 |
| 2.10 Complexes [MoO(dithiolène) <sub>2</sub> ] <sup>n-</sup> à partir des ligands bioinspirés .....                     | 199 |
| 2.11 Complexes [Ni(dithiolène) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> à partir des ligands bioinspirés .....                       | 202 |
| 3. Données cristallographiques .....  | 205 |
| Références .....  | 215 |



## 1. Electrochimie :

Les expériences d'électrochimie sont réalisées sur un potentiostat SP 300 Bio-Logic (Bio-Logic Science Instruments SAS).

Les solutions d'acétonitrile anhydre contenant 0.1 M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) comme électrolyte support ont été systématiquement dégazées avec de l'Ar ou du CO<sub>2</sub> pendant au moins 15 minutes avant chaque expérience.

### 1.1 Voltammétrie cyclique

Les expériences de voltammétrie cyclique (CV) ont été réalisées avec un système de 3 électrodes conventionnelles localisées dans un unique compartiment.

Les électrodes suivantes ont été utilisées :

- Un fil de platine a été utilisé comme contre-électrode.

- Deux types d'électrode de référence ont été utilisés :

- Une électrode de référence Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>. Cette électrode est faite au laboratoire. Un fil d'Ag est plongé dans une solution de KCl 1 M, une électrolyse à +1,5 V pendant 20 min permet le dépôt d'une couche d'AgCl à la surface. Ce fil est plongé dans une solution saturée en KCl. La solution de l'électrode est séparée des solutions analysées par un fritté poreux. Le potentiel de cette référence est vérifié en mesurant le potentiel du couple Fc/Fc<sup>+</sup> (Fc = Ferrocène). On trouve une valeur de + 0,42 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>.

- Une pseudo-référence Ag/AgNO<sub>3</sub> a également été utilisée pour les mesures en BAG. Un fil d'Ag est plongé dans une solution de CH<sub>3</sub>CN contenant 0,1 M de TBAP et 10 mM d'AgNO<sub>3</sub>. La solution de l'électrode est séparée des solutions analysées par un fritté poreux. Le potentiel de cette référence n'est pas absolu. Ainsi, les potentiels mesurés dans ce cas sont recalculés par rapport à l'électrode Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> en utilisant le couple Fc/Fc<sup>+</sup> comme référence interne.

- Trois types d'électrodes de travail ont été utilisés :

- Une électrode en carbone vitreux (de diamètre 1 ou 3 mm) (GCE). Avant chaque expérience, l'électrode de travail a été polie sur avec suspension de diamant de 1 µm puis avec deux suspensions d'alumine de diamètre 0,3 et 0,05 µm. La surface de ces électrodes correspond à la surface géométrique ( $A = \pi \cdot R^2$ ).

- Une électrode Hg/Au. Cette électrode est obtenue en plongeant une électrode d'or (de diamètre 1 mm) dans une solution de mercure. Un amalgame se crée à la surface, ce qui permet d'attacher une goutte de Hg à la surface. L'amalgame est enlevé de l'électrode par polissage sur papier ponce. L'électrode d'or est rétablie par polissage sur une suspension de diamant de 1  $\mu\text{m}$  puis avec deux suspensions d'alumine de diamètre 0,3 et 0,05  $\mu\text{m}$ . La surface de cette électrode est différente de la surface géométrique en raison de la faible viscosité du Hg. On détermine la surface électro-active de l'électrode en utilisant un complexe en référence interne. L'intensité des courants obtenus avec cette électrode est comparée avec l'intensité des courants obtenus avec une GCE de surface connue. On trouve une surface de 2,68  $\text{mm}^2$ .

- Une électrode de Hg métallique. Dans ce cas l'électrode de travail utilisée pour les électrolyses (*cf.* ci-dessous) est utilisée pour les électrolyses. Là aussi la surface de l'électrode est déterminée en comparant l'intensité des courants obtenus avec cette électrode avec les courants obtenus avec une GCE pour une référence interne. On trouve une surface de 1,17  $\text{cm}^2$ .

### 1.2 Electrolyse à potentiel contrôlé

Les expériences d'électrolyse à potentiel contrôlé ont été réalisées à température ambiante dans une cellule faite sur mesure (Figure 88). Cette cellule étanche, est constituée de deux compartiments. L'un permet de constituer l'électrode de mercure, 0,5 mL de Hg sont mis dans le réservoir et la connexion avec le circuit extérieur est réalisée par un fil de Pt traversant le verre. Dans ce compartiment, on place également l'électrode de référence (Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> *vide supra*). L'autre compartiment contient la contre-électrode en Pt. Les deux compartiments sont séparés au niveau des solutions par un fritté mais les gaz sont reliés. Un barreau aimanté permet d'homogénéiser la solution au cours de l'électrolyse.

Dans le compartiment de travail 11 mL de solution sont utilisés, dans celui contenant la contre électrode on utilise 7 mL de solution. Le volume total de la cellule est de 49,9 mL.

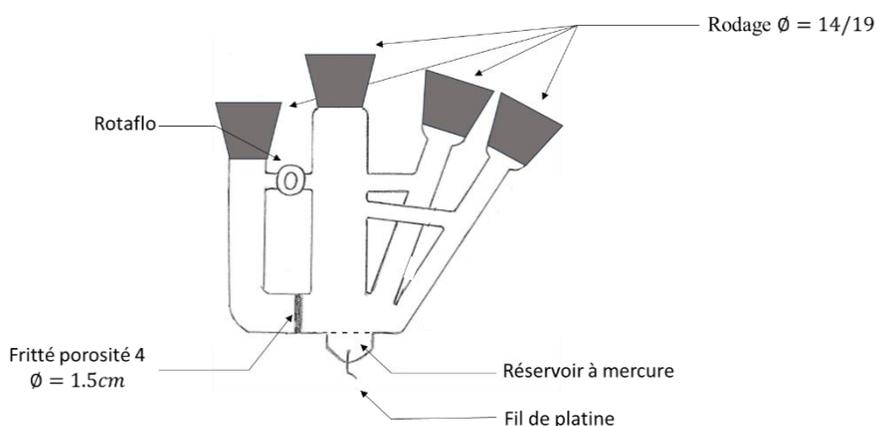
Pour mesurer la quantité de produits gazeux formés 50  $\mu\text{L}$  de l'atmosphère de la cellule sont prélevés et injectés dans des chromatographes en phase gaz.

La détection de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) a été effectuée sur un appareil Shimadzu GC-2014 équipé d'une colonne Quadrex, et d'un détecteur à conductivité thermique. Le gaz vecteur

utilisé est l'azote ( $N_2$ ). Des courbes de calibration de  $H_2$  ont été réalisées par injection de quantités connues de gaz.

Le CO est détecté sur un appareil Shimadzu GC-2010, équipé d'un méthaniseur, un détecteur ionisation de flamme (FID) et une colonne « shincarbon ST » (Restek). Des courbes de calibration de CO ont été réalisées par injection de quantités connues de gaz.

L'acide formique est quantifié en prélevant 100  $\mu$ L de la solution à l'électrode de travail. Cette solution est diluée 100 fois et injectée dans un chromatographe à échange ionique (883 Basic IC, Metrohm). La quantification est réalisée grâce à une courbe de calibration obtenue avec des solutions de formiate de concentration connue.



**Figure 88** : Cellule à électrolyse utilisée.

## 2. Synthèses

### 2.1 Généralités

#### Caractérisations réalisées au laboratoire

Les spectres UV-vis sont enregistrés sur un Cary 100 (Agilent). Une ligne de base est systématiquement enregistrée et soustraite avant chaque mesure.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Bruker Avance III 300 (RMN  $^1H$  300 MHz, RMN  $^{13}C$ : 75 MHz). Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm. Le pic résiduel de solvant deutéré est utilisé comme calibration interne en se basant sur les déplacements chimiques de références décrits dans la littérature<sup>[1]</sup>. Les constantes de couplage  $J$  sont exprimées en Hertz. Les multiplicités sont désignées de la manière suivante : s =

singulet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, br = large. Des expériences de RMN en deux dimensions (COSY, HMBC, HMQC, NOESY) ont été réalisées pour l'attribution des signaux.

Les spectres infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) sont enregistrés sur un spectromètre IRP-Prestige-21 (Shimadzu).

### Solvants et produits commerciaux

Sauf précisions contraires les produits commerciaux sont utilisés sans purification préalable. Les solvants anhydres THF, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O sont purifiés par un système purificateur de solvants MB-SPS-800 (MBraun), équipé de colonnes spécifiques à chaque solvant. Les autres solvants sont rendus anhydres en les stockant sur CaH<sub>2</sub> puis en les distillant avant usage.

### Chromatographie

Les chromatographies flash sont réalisées à l'aide de l'automate Grace Reverlis® x2, en utilisant les cartouches correspondantes. Les solvants utilisés sont de qualité HPLC et utilisés tels quel.

## 2.2 Synthèses de précurseurs

### Diiodocarbonylcyclopentadienylcobalt : CoCpI<sub>2</sub>(CO)



Ce complexe est préparé selon des procédés de la littérature<sup>[2,3]</sup>. CoCp(CO)<sub>2</sub> (2 g, 11,3 mmol) est dissout dans 100 mL d'Et<sub>2</sub>O dégazés puis la solution est refroidie à 0 °C. On dissout 2,875 g de I<sub>2</sub> (11,3 mmol) dans 200 mL puis on canule la solution de diiode sur la solution de cobalt. On observe alors la formation d'un précipité noir. La suspension est filtrée sur fritté, le solide est lavé avec Et<sub>2</sub>O puis avec du pentane avant d'être séché sous vide. On obtient CoCpI<sub>2</sub>(CO) sous forme d'une poudre noire (3,940 g, 86 %).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 5.7 (s, 5H)**

**Tris(acétonitrile)tricarbonylmolybdène(0) :  $[\text{Mo}^0(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$** 

Ce complexe est synthétisé selon une procédure de la littérature<sup>[4,5]</sup>. Cette réaction a été réalisée sous Ar à l'aide de tubes Schlenk. 4,7 g (17,8 mmol) de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sont suspendus dans 50 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhydre et dégazé. La suspension blanche est dégazée 5 min puis portée à reflux (95 °C) pendant 3 h. Lors du chauffage le solide se dissout et la solution devient progressivement jaune puis marron. La solution est alors refroidie et le solvant évaporé sous vide. On obtient une poudre jaune sensible à l'air qui est directement utilisée pour les réactions suivantes.

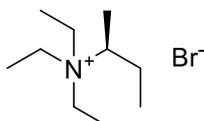
**Synthèse de  $\text{Et}_4\text{NSH}$** 

Cette synthèse est adaptée de la littérature<sup>[6]</sup>.

Le produit étant très hygroscopique la synthèse est réalisée en BAG.

1 g de NaSH (11,1 mmol) sont suspendus dans 9 mL de EtOH anhydre. L'ajout de 1,8 g mg de  $\text{Et}_4\text{NCl}$  (11,1 mmol) entraîne la dissolution des cristaux jaunes et la formation d'un précipité blanc (NaCl). Après 3 h de réaction, on filtre sur célite et le filtrat jaune est évaporé sous vide. Le produit est dissout dans le minimum de  $\text{CH}_3\text{CN}$  (3 mL) et précipité par l'ajout de 45 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$ . Après filtration et lavage avec  $\text{Et}_2\text{O}$ , on récupère  $\text{Et}_4\text{NSH}$  sous forme d'une poudre jaune pâle (977 mg, 54 %).

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 3.20 (q,  $J = 7.3$  Hz, 8H), 1.13 (t,  $J = 7.3$  Hz, 12H), -3.86 (s, 1H).

**Bromure de (S)-N,N,N-triethylbutan-2-aminium (109)**

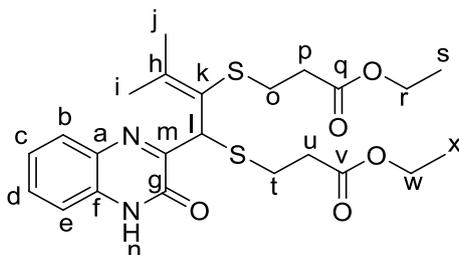
800 mg de (S)-butan-2-amine (10,9 mmol), 14 mL de bromure d'éthyle (185 mmol), 7,6 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (54 mmol) et 40 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$  sont ajoutés dans un tubé scellé. La réaction est portée à 90 °C pendant 24 h. On enlève les sels de la solution par filtration et le filtrat est évaporé. Le produit est dissout dans le minimum de  $\text{CH}_3\text{CN}$  et précipité par ajout de  $\text{Et}_2\text{O}$ . Après filtration, lavage à l' $\text{Et}_2\text{O}$  et séchage sous vide on obtient 500 mg de **109** (25 %).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 3.36 – 3.24 (m, 7H), 1.52 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.32 – 1.23 (m, 9H), 1.00 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

### 2.3 Ouverture du ligand qpd(**R**<sub>2</sub>) et molécules dérivées

L'obtention de **61** est décrite précédemment<sup>[7-9]</sup>.

#### diethyl-3,3'-((3-methyl-1-(3-oxo-3,4-dihydroquinoxalin-2-yl)but-2-ene-1,2-diyl)bis (sulfanediyl))dipropionate (**67**)



Sous une atmosphère d'argon, on prépare une solution de **61** (1 g, 2,1 mmol) dans 30 mL de MeOH que l'on refroidit à 0 °C. Puis 366 mg de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2,1 mmol) dissous dans 3 mL d'eau sont ajoutés. Cette opération est répétée toutes les 15 minutes (10 additions au total). Après le dernier ajout, la suspension est gardée 30 min à 0 °C. Le produit est extrait trois fois au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, séché au MgSO<sub>4</sub> et évaporé sous vide. L'huile ainsi obtenue est dissoute dans du chloroforme et gardée au frigo 3 jours. Après évaporation du solvant le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant EtOAc : Cyclohexane, 35 : 65). On obtient ainsi le produit sous la forme d'une huile jaune (599 mg, 60 %).

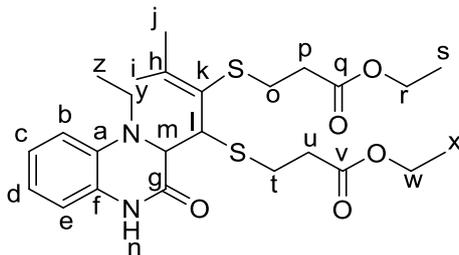
**IR (cm<sup>-1</sup>) :** 1732 (ν<sub>C=N</sub>), 1660 (ν<sub>C=O</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 12.65 (1H, H<sub>n</sub>), 7.99 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.53 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.36 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.30 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 5.90 (s, 1H, H<sub>l</sub>), 4.14 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, H<sub>r</sub>), 4.01 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, H<sub>w</sub>), 2.89 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H<sub>o</sub>), 2.77 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, H<sub>t</sub>), 2.68 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H<sub>p</sub>), 2.43 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, H<sub>u</sub>), 2.19 (s, 3H, H<sub>i</sub>), 2.18 (s, 3H, H<sub>j</sub>), 1.25 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, H<sub>s</sub>), 1.17 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, H<sub>x</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 171.94 (C<sub>q,v</sub>), 157.36 (C<sub>g</sub>), 155.69 (C<sub>m</sub>), 146.24 (C<sub>h</sub>), 132.64 (C<sub>f</sub>), 131.04 (C<sub>a</sub>), 130.38 (C<sub>Ar</sub>), 129.58 (C<sub>Ar</sub>), 124.83 (C<sub>k</sub>), 124.25 (C<sub>Ar</sub>), 115.49 (C<sub>Ar</sub>), 60.68 (C<sub>r</sub>), 60.42 (C<sub>w</sub>), 51.20 (C<sub>l</sub>), 34.81 (C<sub>p</sub>), 34.29 (C<sub>u</sub>), 30.78 (C<sub>l</sub>), 26.61 (C<sub>o</sub>), 24.68 (C<sub>j</sub>), 22.09 (C<sub>i</sub>), 14.18 (C<sub>x,s</sub>).

**HRMS :** *m/z* calc. pour C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup> : 479,1674 ; exp : 479,1668.

**diethyl 3,3'-((1-(1-ethyl-3-oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalin-2-yl)-3-methylbut-2-ene-1,2-diyl)bis(sulfanediyl))dipropionate (70)**



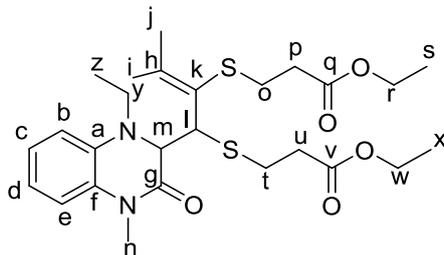
Sous argon **67** est dissout (712 mg, 1,49 mmol) dans 15 mL d'acide acétique puis refroidi à 10 °C à l'aide d'un bain d'eau. Du NaBH<sub>4</sub> (248 mg, 5,96 mmol) est ajouté et la solution est gardée sous agitation 30 min. Toujours à 10 °C, de l'acétaldehyde (940 µL, 15 mmol) et du NaBH<sub>3</sub>CN (507 mg, 7.5 mmol) sont ajoutés et l'agitation est maintenue 30 min. La solution est quenchée par l'addition d'une solution saturée en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et traitée avec une extraction au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour donner une huile jaune. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant EtOAc : Cyclohexane, 5 : 95) pour donner une huile jaune (522 mg, 69 %). Les cristaux de **70** ont été obtenus par diffusion lente de cyclohexane dans une solution d'EtOAc contenant **70**.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8.37 (br, 1H, H<sub>n</sub>), 7.00 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.94 – 6.79 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.71 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 4.28 (d, J = 9.9 Hz, 1H, H<sub>l</sub>), 4.17 (q, J = 7.2 Hz, 2H, H<sub>w</sub>), 4.10 (q, J = 7.2 Hz, 2H, H<sub>r</sub>), 3.95 (d, J = 9.9 Hz, 1H, H<sub>m</sub>), 3.45 (dq, J = 13.7, 6.8 Hz, 1H, H<sub>y</sub>), 3.16 – 2.92 (m, 3H, H<sub>t,y</sub>), 2.71 – 2.54 (m, 4H, H<sub>o,u</sub>), 2.49 – 2.40 (m, 2H, H<sub>p</sub>), 2.08 (s, 3H, H<sub>i</sub>), 1.31 (s, 3H, H<sub>j</sub>), 1.29 (t, J = 7.2 Hz, 3H, H<sub>s</sub>), 1.24 (t, J = 7.2 Hz, 3H, H<sub>x</sub>), 1.11 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H<sub>z</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 172.00 (C<sub>q</sub>), 171.60 (C<sub>v</sub>), 164.83 (C<sub>g</sub>), 145.90 (C<sub>h</sub>), 132.87 (C<sub>a</sub>), 127.39 (C<sub>f</sub>), 126.82 (C<sub>k</sub>), 123.99 (C<sub>Ar</sub>), 119.63 (C<sub>Ar</sub>), 115.83 (C<sub>Ar</sub>), 115.43 (C<sub>Ar</sub>), 64.50 (C<sub>m</sub>), 60.64 (C<sub>r,w</sub>), 48.24 (C<sub>l</sub>), 46.14 (C<sub>y</sub>), 34.52 (C<sub>o</sub>), 34.38 (C<sub>u</sub>), 32.26 (C<sub>t</sub>), 26.78 (C<sub>p</sub>), 24.69 (C<sub>i</sub>), 20.71 (C<sub>j</sub>), 14.16 (C<sub>x,s</sub>), 13.42 (C<sub>z</sub>).

**HRMS :** *m/z* calc. pour C<sub>25</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 509,2144 ; exp : 509,2143.

**diethyl 3,3'-((1-(1-ethyl-4-methyl-3-oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalin-2-yl)-3-methylbut-2-ene-1,2-diyl)bis(sulfanediyl))dipropionate (**79**)**

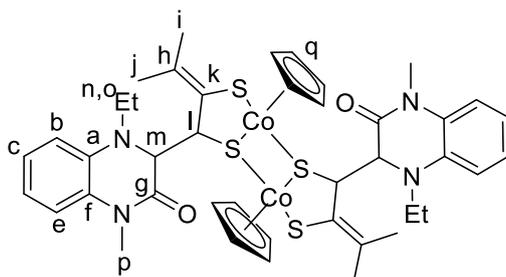


Sous Ar et à 0 °C, on ajoute du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (310 mg, 0,951 mmol) et MeI (120 μL, 1,9 mmol) à une solution de **70** (322 mg, 0,634 mmol) dans le DMF anhydre (4mL). Après 3 h 30 sous agitation, on ajoute 30 mL d'Et<sub>2</sub>O au mélange qu'on lave avec de l'eau (3 \* 5 mL). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée sous vide. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant EtOAc : Cyclohexane, 10 : 90) pour donner **79** avec un rendement de 86 % (280 mg).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7.08 – 6.96 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.91 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.69 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 4.35 (d, J = 9.9 Hz, 1H, H<sub>l</sub>), 4.23 (q, J = 7.0 Hz, 2H, H<sub>r</sub>), 4.04 (q, J = 7.0 Hz, 2H, H<sub>w</sub>), 3.87 (d, J = 9.9 Hz, 1H, H<sub>m</sub>), 3.43 (s, 3H, H<sub>n</sub>), 3.49 (m, 1H, H<sub>y</sub>), 3.13 – 2.93 (m, 3H, H<sub>o,y</sub>), 2.68 – 2.60 (m, 2H, H<sub>p</sub>), 2.56 – 2.46 (m, 2H, H<sub>t</sub>), 2.46 – 2.36 (m, 2H, H<sub>u</sub>), 2.06 (s, 3H, H<sub>i</sub>), 1.32 – 1.19 (m, 9H, H<sub>j,s,x</sub>), 1.11 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H<sub>z</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 172.00 (C<sub>q</sub>), 171.55 (C<sub>v</sub>), 163.97 (C<sub>g</sub>), 145.65 (C<sub>h</sub>), 134.18 (C<sub>a</sub>), 130.89 (C<sub>f</sub>), 126.91 (C<sub>k</sub>), 123.58 (C<sub>Ar</sub>), 119.46 (C<sub>Ar</sub>), 115.10 (C<sub>Ar</sub>), 114.98 (C<sub>Ar</sub>), 64.51 (C<sub>m</sub>), 60.62 (C<sub>r,w</sub>), 47.81 (C<sub>l</sub>), 45.65 (C<sub>y</sub>), 34.58 (C<sub>t</sub>), 34.36 (C<sub>p</sub>), 32.20 (C<sub>o</sub>), 29.66 (C<sub>n</sub>), 26.62 (C<sub>u</sub>), 24.65 (C<sub>i</sub>), 20.64 (C<sub>j</sub>), 14.19 (C<sub>s,x</sub>), 13.38 (C<sub>z</sub>).

**HRMS :** *m/z* calc. pour C<sub>26</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 523.2300 ; exp: 523.2295.

Synthèse de **80**.

Cette réaction a été réalisée sous Ar à l'aide de tubes Schlenk et les solutions utilisées étaient préalablement dégazées. A 0 °C, 234 mg de *t*BuOK (234 mg, 2,08 mmol) sont ajoutés à une solution de **79** (272 mg, 0,521 mmol) dissout dans 5 mL de THF anhydre. La réaction est alors laissée à température ambiante pour 30 min puis 212 mg de [Co<sup>III</sup>CpI<sub>2</sub>(CO)] (0,522 mmol) dissout dans 15 mL sont ajoutés *via* une canule. La suspension orange devient alors immédiatement noire. Après 1 h 30 on introduit 30 mL d'eau et le produit est extrait au dichlorométhane. Les phases organiques sont regroupées, séchées au Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporées sous vide. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice en éluant avec du dichlorométhane. On obtient alors 74 mg de **80** sous la forme d'un solide marron foncé (31 %). Les cristaux analysés en DRX ont été obtenus en déposant à température ambiante une solution de pentane sur une solution de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contenant le complexe.

**UV-Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$  M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) : 402 (2900), 310 (7600), 285 (8500).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) : 7.07 – 6.99 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.85 (t, J = 7.3 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.74 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 4.98 (s, 5H, H<sub>q</sub>), 4.01 (d, J = 9.8 Hz, 1H, H<sub>m</sub>), 3.61 (td, J = 14.1, 7.1 Hz, 1H, H<sub>o</sub>), 3.47 (s, 3H, H<sub>p</sub>), 3.44 – 3.36 (m, 1H, H<sub>o</sub>), 2.98 (d, J = 9.8 Hz, 1H, H<sub>l</sub>), 2.27 (s, 3H, H<sub>i</sub>), 1.34 (s, 3H, H<sub>j</sub>), 1.14 (t, J = 7.1 Hz, 3H, H<sub>n</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) : 162.38 (C<sub>g</sub>), 140.03 (C<sub>h</sub>), 134.28 (C<sub>a</sub>), 129.25 (C<sub>f</sub>), 128.67 (C<sub>k</sub>), 123.53 (C<sub>Ar</sub>), 118.00 (C<sub>Ar</sub>), 115.43 (C<sub>Ar</sub>), 113.24 (C<sub>Ar</sub>), 85.03 (C<sub>q</sub>), 64.90 (C<sub>m</sub>), 53.95 (C<sub>i</sub>), 44.77 (C<sub>o</sub>), 30.66 (C<sub>p</sub>), 25.38 (C<sub>i</sub>), 23.91 (C<sub>j</sub>), 13.31 (C<sub>n</sub>).

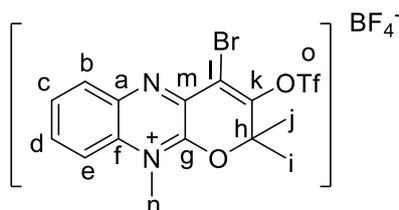
**MS** : (electrospray, mode positif, MeOH),  $m/z$  : 889 [M + H]<sup>+</sup>.

**Analyse élémentaire** : Calc. pour C<sub>43</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (**80**.CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 972,1014) C 53,03, H 5,38, N 5,75, S 13,17 ; Exp : C 52,87, H 5,35, N 5,70, S 12,93.

2.4 Synthèses de 2H-qpdt(R<sub>2</sub>) (74) et 4H-qpdt(R<sub>2</sub>) (78)

L'obtention de **59** est décrite précédemment<sup>[7-9]</sup>.

**4-bromo-2,2,10-trimethyl-3-(((trifluorométhyl)sulfonyl)oxy)-2H-pyrano[2,3-b]quinoxalin-10-ium tetrafluoroborate (71)**



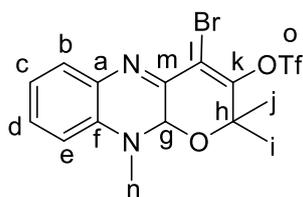
**59** (593 mg, 1,35 mmol) est dissout dans 6 mL de dichlorométhane distillé. La solution est dégazée sous Ar puis ajoutée à 600 mg de trimethyloxonium tetrafluoroborate (4.05 mmol). La suspension est alors portée à reflux et la réaction est laissée sur la nuit. Après retour à t.a 1 mL d'eau est ajouté et les produits sont extraits au DCM (3 à 5 fois). Les phases organiques sont regroupées, séchées au MgSO<sub>4</sub> puis évaporée sous vide. Le solide ainsi obtenu est lavé avec une solution à 10 % CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane pour enlever les éventuels réactifs de départ. On obtient **71** (700 mg, 96 %) sous la forme d'une poudre marron-orange.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, MeOD) δ (ppm) :** 8.39 (dd, *J* = 8.1, 1.2 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 8.31 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 8.22 – 8.15 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 8.09 – 8.01 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 4.33 (s, 3H, H<sub>n</sub>), 2.06 (s, 6H, H<sub>i,j</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, MeOD) δ (ppm) :** 151.54 (C<sub>k</sub>), 150.42 (C<sub>g</sub>), 138.50 (C<sub>a</sub>), 138.10 (C<sub>m</sub>), 135.50 (C<sub>Ar</sub>), 131.20 (C<sub>Ar</sub>), 130.55 (C<sub>Ar</sub>), 130.26 (C<sub>f</sub>), 118.54 (d, *J* = 321Hz, C<sub>o</sub>), 117.45 (C<sub>Ar</sub>), 113.60 (C<sub>i</sub>), 90.91 (C<sub>h</sub>), 33.75 (C<sub>n</sub>), 25.89 (C<sub>i,j</sub>).

**HRMS :** *m/z* calc. pour C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>BrF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sup>+</sup> [M]<sup>+</sup>: 452.9731 ; exp: 452.9746.

**4-bromo-2,2,10-trimethyl-10,10a-dihydro-2H-pyrano[2,3-b]quinoxalin-3-yl trifluoromethanesulfonate (72)**



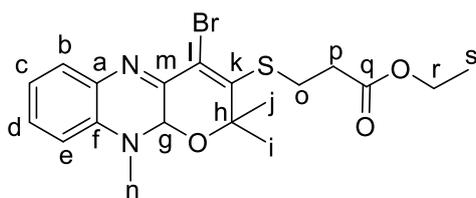
On prépare deux solutions : **71** (4 g, 1,85 mmol) est dissout dans 400 mL de dichloromethane (solution 1) tandis que 3 g de  $\text{Me}_4\text{NBH}(\text{OAc})_3$  sont dissout dans 300 mL de dichloromethane (solution 2). Les deux solutions sont dégazées sous Ar puis la solution 2 est canulée au goutte-à-goutte sur la solution 1. Après addition l'avancement de la réaction est vérifié par RMN d'un échantillon prélevé. 780 mg de  $\text{Me}_4\text{NBH}(\text{OAc})_3$  dissout dans 40 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont alors ajoutés *via* canule pour compléter la réaction. On ajoute ensuite 150 mL d'une solution saturée en  $\text{NaHCO}_3$  puis on extrait au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Les phases organiques sont regroupées, séchées sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporée. Le solide ainsi obtenu est traité avec environ 150 mL d'une solution dichloromethane/cyclohexane (30/70) puis le mélange huileux est filtré. Le filtrat est récupéré et évaporé sous vide pour donner 2,6 g d'une poudre jaune. **72** étant instable, il n'est pas purifié et utilisé comme tel dans l'étape suivante.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :**  $\delta$  7.48 (d,  $J = 8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.23 (t,  $J = 7$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.83 (t,  $J = 7$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.72 (d,  $J = 8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 5.50 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{g}}$ ), 3.03 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{n}}$ ), 1.67 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{i}}$ ), 1.50 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{j}}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 155.05 ( $\text{C}_{\text{k}}$ ), 146.31 ( $\text{C}_{\text{m}}$ ), 136.14 ( $\text{C}_{\text{f}}$ ), 130.88 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.26 ( $\text{C}_{\text{a}}$ ), 129.81 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 118.57 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 118.54 (d,  $J = 321.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{o}}$ ), 114.11 ( $\text{C}_{\text{i}}$ ), 110.04 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 78.36 ( $\text{C}_{\text{h}}$ ), 76.91 ( $\text{C}_{\text{g}}$ ), 34.05 ( $\text{C}_{\text{n}}$ ), 27.14 ( $\text{C}_{\text{i}}$ ), 23.11 ( $\text{C}_{\text{j}}$ ).

**HRMS :**  $m/z$  calc. pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 454.9888 ; exp: 454.9877.

**ethyl 3-((4-bromo-2,2,10-trimethyl-10,10a-dihydro-2H-pyrano[2,3-b]quinoxalin-3-yl)thio)propanoate (73)**



Dans un schlenk de 500 mL, 1.3 g de **72** (2.81 mmol) sont dissouts dans 25 mL de dioxane sec puis la solution est dégazée sous Ar pour 45 min. On ajoute du Xantphos (163 mg, 0,281 mmol) puis  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (161 mg, 0,281 mmol) et on dégaze pour 20 min supplémentaires. On ajoute alors 760  $\mu\text{L}$  de DIPEA (4,2 mmol) puis 392  $\mu\text{l}$  de 3-mercaptopropanoate d'éthyle (3,02 mmol) et l'on dégaze 10 min sous Ar. On met en place un montage à reflux puis on chauffe à  $110^\circ\text{C}$  pour 3h30. A la fin de la réaction on évapore sous vide la solution puis on extrait trois fois au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , on sèche avec  $\text{MgSO}_4$  puis on évapore. Le produit est purifié en

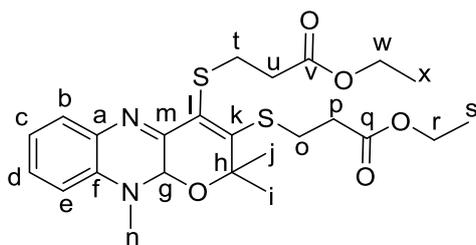
faisant une chromatographie sur colonne de silice (5 % AcOEt/cyclohexane) pour obtenir le produit sous forme d'une huile orange (400 mg, 31 % de rendement pour les deux étapes).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7.38 (dd,  $J = 7.7, 1.4$  Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.09 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.72 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.58 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 5.20 (s, 1H, H<sub>g</sub>), 4.12 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H, H<sub>r</sub>), 3.42 – 3.19 (m, 2H, C<sub>o</sub>), 2.89 (s, 3H, H<sub>n</sub>), 2.61 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H, C<sub>p</sub>), 1.59 (s, 3H, H<sub>i</sub>), 1.39 (s, 3H, H<sub>j</sub>), 1.23 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, H<sub>s</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 171.13 (C<sub>q</sub>), 152.25 (C<sub>k</sub>), 148.24 (C<sub>m</sub>), 136.40 (C<sub>f</sub>), 130.35 (C<sub>a</sub>), 129.91 (C<sub>Ar</sub>), 129.42 (C<sub>Ar</sub>), 124.93 (C<sub>l</sub>), 118.09 (C<sub>Ar</sub>), 109.74 (C<sub>Ar</sub>), 81.20 (C<sub>h</sub>), 77.94 (C<sub>g</sub>), 60.85 (C<sub>r</sub>), 34.29 (C<sub>p</sub>), 33.79 (C<sub>n</sub>), 30.58 (C<sub>o</sub>), 28.23 (C<sub>i</sub>), 24.73 (C<sub>j</sub>), 14.26 (C<sub>s</sub>).

**HRMS :**  $m/z$  calc. pour C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup>: 439,0691 ; exp: 439,0682.

**diethyl 3,3'-((2,2,10-trimethyl-10,10a-dihydro-2H-pyrano[2,3-b]quinoxaline-3,4-diyl)bis(sulfanediyl))dipropionate (74)**



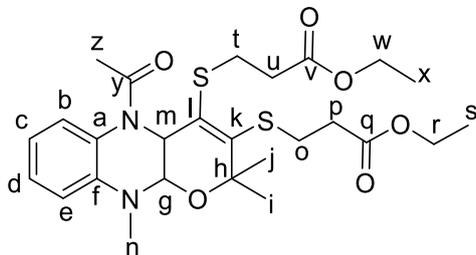
**74** a été obtenu de la même manière que **73** en utilisant **73** (1,8 g, 3,96 mmol), Xantphos (648 mg, 1,12 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (513 mg, 0,561 mmol), ethyl 3-mercaptopropanoate (0,712 mL, 5,62 mmol) et DIPEA (2 mL, 11,2 mmol). Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant EtOAc : Cyclohexane, 10 : 90) pour donner **74** avec un rendement de 80 % (1,7 g).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7.45 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.18 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.80 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.71 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 5.40 (s, 1H, H<sub>g</sub>), 4.17 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H, H<sub>r ou w</sub>), 4.11 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H, H<sub>r ou w</sub>), 3.50 – 3.35 (m, 2H, H<sub>o ou t</sub>), 3.33 – 3.19 (m, 2H, H<sub>o ou t</sub>), 3.08 (s, 3H, H<sub>n</sub>), 2.71 – 2.60 (m, 4H, H<sub>p,u</sub>), 1.66 (s, 3H, H<sub>i</sub>), 1.43 (s, 3H, H<sub>j</sub>), 1.28 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, H<sub>s ou x</sub>), 1.23 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, H<sub>s ou x</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 171.76 (C<sub>q ou v</sub>), 171.42 (C<sub>q ou v</sub>), 151.90 (C<sub>k</sub>), 149.46 (C<sub>m</sub>), 135.97 (C<sub>f</sub>), 135.31 (C<sub>l</sub>), 130.32 (C<sub>a</sub>), 129.52 (C<sub>Ar</sub>), 129.44 (C<sub>Ar</sub>), 118.08 (C<sub>Ar</sub>), 109.62 (C<sub>Ar</sub>), 80.91 (C<sub>h</sub>), 77.61 (C<sub>g</sub>), 60.81 (C<sub>r ou w</sub>), 60.65 (C<sub>r ou w</sub>), 35.09 (C<sub>p</sub>), 34.33 (C<sub>u</sub>), 34.19 (C<sub>n</sub>), 30.70 (C<sub>o</sub>), 28.98 (C<sub>i</sub>), 27.88 (C<sub>t</sub>), 24.50 (C<sub>j</sub>), 14.22 (C<sub>s ou x</sub>), 14.16 (C<sub>s ou x</sub>).

**HRMS** :  $m/z$  calc. pour  $C_{24}H_{33}N_2O_5S_2^+$   $[M+H]^+$ : 493,1831 ; exp: 493,1823.

**diethyl 3,3'-((5-acetyl-2,2,10-trimethyl-4a,5,10,10a-tetrahydro-2H-pyrano[2,3-b]quinoxaline-3,4-diyl)bis(sulfanediyl))dipropionate (78)**



**74** (1,03 g, 2,07 mmol) est dissout dans 40 mL de  $CH_3CN$  anhydre et la solution est refroidie à  $0^\circ C$ . On ajoute alors AcOH (177  $\mu L$ , 3,1 mmol) et  $NaBH_3CN$  (260 mg, 4,13 mmol). Après 30 min la suspension jaune est traitée avec une solution saturée en  $NaHCO_3$  et extraite au  $CH_2Cl_2$ . Les phases organiques combinées sont séchées sur  $Na_2SO_4$ , les solvants sont évaporés et le produit est séché sous vide sur la nuit. L'huile jaune ainsi obtenue est dissoute dans du  $CH_2Cl_2$  anhydre et la solution est refroidie à  $-10^\circ C$ . Une solution de AcCl à 1 M dans le  $CH_2Cl_2$  (7,25 mL, 7,25 mmol) puis du DIPEA (1,440 mL, 8,26 mmol) sont alors ajoutés au goutte-à-goutte à l'aide d'une seringue. On laisse alors la solution remonter progressivement à t.a sur une période de 4 h 30 puis on quench la réaction par un ajout d'eau. On extrait au  $CH_2Cl_2$ , on sèche les phases organiques sur  $Na_2SO_4$  et l'on évapore sous vide. Le produit est purifié en faisant une chromatographie sur colonne de silice (15 % AcOEt/cyclohexane) pour obtenir le produit sous forme d'une huile jaune (940 mg, 85 %).

**RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm)** : 7.12 – 7.01 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 6.73 – 6.61 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 5.91 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H,  $H_m$ ), 5.25 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H,  $H_g$ ), 4.15 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H,  $H_r$  ou  $w$ ), 4.07 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H,  $H_r$  ou  $w$ ), 3.17 – 3.09 (m, 2H,  $H_o$  ou  $t$ ), 2.97 (s, 3H,  $H_n$ ), 2.75 – 2.42 (m, 4H,  $H_{p,u}$ ), 2.14 (s, 3H,  $H_z$ ), 1.78 (m, 2H,  $H_o$  ou  $t$ ), 1.37 (s, 3H,  $H_i$ ), 1.29 (s, 3H,  $H_j$ ), 1.27 – 1.18 (m, 6H,  $H_{s-x}$ ).

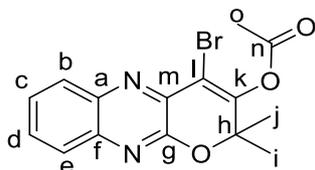
**RMN  $^{13}C$  (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm)** : 171.62 ( $C_{q,v}$ ), 169.84 ( $C_y$ ), 146.59 ( $C_k$ ), 140.90 ( $C_f$ ), 132.08 ( $C_l$ ), 127.55 ( $C_{Ar}$ ), 125.91 ( $C_{Ar}$ ), 125.42 ( $C_a$ ), 117.82 ( $C_{Ar}$ ), 112.96 ( $C_{Ar}$ ), 83.20 ( $C_g$ ), 76.18 ( $C_h$ ), 60.69 ( $C_r$  ou  $w$ ), 60.38 ( $C_r$  ou  $w$ ), 50.80 ( $C_m$ ), 35.02 ( $C_n$ ), 34.31 ( $C_t$ ), 33.34 ( $C_u$ ), 30.22 ( $C_o$ ), 29.83 ( $C_i$ ), 27.24 ( $C_j$ ), 26.73 ( $C_p$ ), 22.03 ( $C_z$ ), 14.23 ( $C_s$  ou  $x$ ), 14.19 ( $C_s$  ou  $x$ ).

**HRMS** :  $m/z$  calc. pour  $C_{26}H_{37}N_2O_6S_2^+$   $[M+H]^+$ : 537,2093 ; exp: 537,2094.

## 2.5 Essai de synthèse alternative pour l'obtention de 72

L'obtention de **58** est décrite précédemment<sup>[7-9]</sup>.

### 4-bromo-2,2-diméthyl-2H-pyrano[2,3-b]quinoxalin-3-yl acetate (**75**)

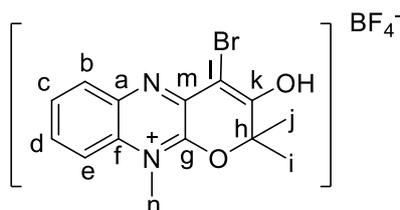


**58** (555 mg, 1,81 mmol) est dissout dans 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre. La suspension jaune obtenue est dégazée sous Ar puis refroidi à 0 °C. L'ajout de DIPEA (475 µL, 2,72 mmol) entraîne la solubilisation du produit. Une solution de AcCl à 1 M dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2,35 mL, 2,35 mmol) est alors ajoutée au goutte-à-goutte à l'aide d'une seringue. Après 30 min la réaction est finie (critère CCM) et on ajoute alors de l'eau pour quencher les réactifs en excès. On extrait au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, on sèche les phases organiques sur MgSO<sub>4</sub> et l'on évapore sous vide. Le produit est purifié en faisant une chromatographie sur colonne de silice (5 % AcOEt/cyclohexane) pour obtenir le produit sous forme d'un solide jaune (381 mg, 51 %).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8.10 (br, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.84 (br, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.66 (br, 2H, H<sub>Ar</sub>), 2.39 (s, 3H, H<sub>o</sub>), 1.71 (s, 6H, H<sub>i-j</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 165.97 (C<sub>n</sub>), 154.85 (C<sub>k</sub>), 152.29 (C<sub>g</sub>), 140.90 (C<sub>a ou f</sub>), 139.79 (C<sub>a ou f</sub>), 136.59 (C<sub>m</sub>), 130.67 (C<sub>Ar</sub>), 128.95 (C<sub>Ar</sub>), 127.76 (C<sub>Ar</sub>), 127.16 (C<sub>Ar</sub>), 110.28 (C<sub>l</sub>), 82.31 (C<sub>h</sub>), 26.87 (C<sub>i-j</sub>), 20.75 (C<sub>o</sub>).

### 4-bromo-3-hydroxy-2,2,10-triméthyl-2H-pyrano[2,3-b]quinoxalin-10-ium tetrafluoroborate (**76**)

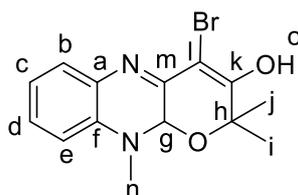


**75** (275 mg, 0,788 mmol) est dissout dans 10 mL de dichlorométhane distillé. La solution est dégazée sous Ar puis ajoutée à 148 mg de triméthylxonium tétrafluoroborate (2,36 mmol). La suspension est alors portée à reflux et la réaction est laissée sur la nuit. Après retour à t.a 5 mL d'eau sont ajoutés et les produits sont extraits au DCM (3 à 5 fois). Les phases organiques sont regroupées, séchées au MgSO<sub>4</sub> puis évaporée sous vide. Le solide ainsi obtenu est lavé avec une solution à 10 % CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane pour enlever les éventuels réactifs de départ. On obtient **76** (260 mg, 80 %) sous la forme d'une poudre rouge-orange.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7.81 (br, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.60 (br, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.49 (br, 1H, H<sub>Ar</sub>), 4.04 (s, 3H, H<sub>n</sub>), 1.85 (s, 6H, H<sub>i-j</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 184.75 (C<sub>k</sub>), 157.69 (C<sub>g</sub>), 143.14 (C<sub>m</sub>), 138.35 (C<sub>a</sub>), 133.36 (C<sub>Ar</sub>), 129.83 (C<sub>Ar</sub>), 129.33 (C<sub>f</sub>), 128.22 (C<sub>l</sub>), 125.67 (C<sub>Ar</sub>), 120.87 (C<sub>Ar</sub>), 99.12 (C<sub>h</sub>), 36.70 (C<sub>n</sub>), 30.23 (C<sub>i-j</sub>).

#### 4-bromo-2,2,10-triméthyl-10,10a-dihydro-2H-pyrano[2,3-b]quinoxalin-3-ol (**77**)

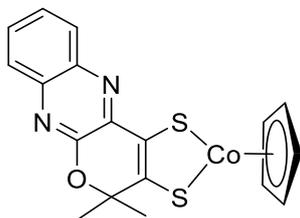


**76** (44 mg, 0,108 mmol) est dissout dans 5 mL de CH<sub>3</sub>CN anhydre. La solution est dégazée puis refroidi à -10 °C. On ajoute alors NaBH<sub>3</sub>CN (7 mg, 0,108 mmol). La solution est laissée sous agitation une nuit pendant laquelle la température remonte à t.a. La réaction est traitée avec une solution saturée en NaHCO<sub>3</sub> et extraite au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Après séchage sur MgSO<sub>4</sub> et évaporation des solvants, on récupère **77** (39 mg, 90 %) sous forme d'une poudre jaune.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7.49 (br, 1H, échangeable avec D<sub>2</sub>O, H<sub>o</sub>), 7.04 (t, J = 7.3 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.91 (d, J = 7.3 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.83 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 5.33 (s, 1H, H<sub>g</sub>), 2.97 (s, 3H, H<sub>n</sub>), 1.53 (s, 3H, H<sub>i ou j</sub>), 1.50 (s, 3H, H<sub>i ou j</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 189.24 (C<sub>k</sub>), 148.26 (C<sub>f</sub>), 134.17 (C<sub>m</sub>), 124.77 (C<sub>Ar</sub>), 124.63 (C<sub>a</sub>), 120.00 (C<sub>Ar</sub>), 115.68 (C<sub>Ar</sub>), 113.27 (C<sub>Ar</sub>), 92.03 (C<sub>l</sub>), 81.54 (C<sub>h</sub>), 78.81 (C<sub>g</sub>), 32.12 (C<sub>n</sub>), 26.62 (C<sub>i ou j</sub>), 22.28 (C<sub>i ou j</sub>).

## 2.6 Complexes CoCp(dithiolènes) et réactions à partir de ces complexes

Synthèse de [Co<sup>III</sup>Cp(qpdt)] (**81**).

Cette réaction a été réalisée sous Ar à l'aide de tubes Schlenk et les solutions utilisées étaient préalablement dégazées. A 0 °C, 234 mg de *t*BuOK (94 mg, 0,840 mmol) sont ajoutés à une solution de **61** (100 mg, 0,211 mmol) dissout dans 3 mL de THF anhydre. La réaction est alors laissée à température ambiante pour 30 min puis 86 mg de [Co<sup>III</sup>CpI<sub>2</sub>(CO)] (0,211 mmol) dissout dans 5 mL de THF sont ajoutés *via* une canule. La suspension rouge-bordeaux devient alors immédiatement bleue foncée. Après 1 h 30 on introduit 30 mL d'eau et le produit est extrait au dichlorométhane. Les phases organiques sont regroupées, séchées au Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporées sous vide. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice en éluant avec du dichlorométhane. On obtient alors 67 mg de **81** sous la forme d'un solide bleu-vert foncé (80%). Les cristaux analysés en DRX ont été obtenus en déposant une solution de CH<sub>3</sub>CN contenant le complexe sur une solution de H<sub>2</sub>O.

**UV-Vis** (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) : 747 (1000), 623 (12800), 401 (13880), 367 (15600), 290 (27550).

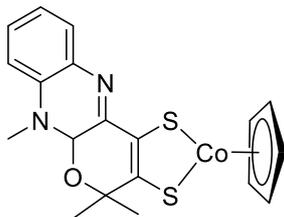
**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) : 8,17 (dd,  $J = 8,2, 1,0$  Hz, 1H), 7,78 (dd,  $J = 8,2, 1,0$  Hz, 1H), 7,67 (dt,  $J = 7,6, 1,3$ , 1H), 7,57 (dt,  $J = 7,6, 1,3$ , 1H), 5,49 (s, 5H), 1,89 (s, 6H).

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) : 178,09 (C), 154,39 (C), 153,10 (C), 141,42 (C), 140,79 (C), 140,42 (C), 129,26 (CH), 129,00 (CH), 127,48 (CH), 127,41 (CH), 86,19 (C), 79,91 (5 x CH), 30,85 (2 x CH<sub>3</sub>).

**MS** : (electrospray, mode positif, MeOH),  $m/z$  : 399 [M + H]<sup>+</sup>.

**CV** (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :  $E_{\text{rev}}(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$  : -0.53 V (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>)

**Analyse élémentaire** : Calc. pour C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>CoN<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> (398.3842): C 54,27, H 3,80, N 7,03, S 16,10 ; Exp. : C 54,4, H 4,03, N 6,65, S 15,38.

Synthèse du complexe [Co<sup>III</sup>Cp(2H-qpdt)] (**82**).

Ce complexe a été obtenu de la même manière que le complexe **81** à partir de *t*BuOK (50 mg, 0,438 mmol), **74** (54 mg, 0,110 mmol) and [Co<sup>III</sup>CpI<sub>2</sub>(CO)] (45 mg, 0,110 mmol). Après chromatographie sur gel de silice en éluant au dichlorométhane, le produit est recristallisé par ajout de pentane dans une solution de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour donner **81** sous la forme d'un solide vert (30 mg, 66 %). Les cristaux analysés en DRX ont été obtenus par diffusion lente à température ambiante de Et<sub>2</sub>O dans une solution de DMF contenant le complexe.

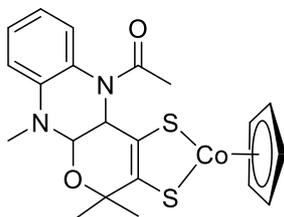
**UV-Vis** (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) : 765 (sh), 629 (8300), 399 (12100), 295 (26800).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) : 7.58 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H, Ar), 7.18 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H, Ar), 6.80 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H, Ar), 6.69 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H, Ar), 5.60 (s, 1H, CH), 5.43 (s, 5H, Cp), 3.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**MS** : (electrospray, mode positif, MeOH),  $m/z$  : 415 [M + H]<sup>+</sup>.

**CV** (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :  $E_{\text{rev}}(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$  : -0.59 V (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>).

**Analyse élémentaire** : Calc. pour C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>CoN<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> (414,0271): C 55,07; H 4,62; N 6,76; S 15,47 ; Exp. : C 54,5; H 4,35; N 6,63; S 14,9.

Synthèse du complexe [Co<sup>III</sup>Cp(4H-qpdt)] (**83**).

Ce complexe a été obtenu de la même manière que le complexe **81** à partir de *t*BuOK (50 mg, 0,438 mmol), **78** (54 mg, 0,110 mmol) and [Co<sup>III</sup>CpI<sub>2</sub>(CO)] (45 mg, 0,110 mmol). Après chromatographie sur gel de silice en éluant au dichlorométhane, le produit est recristallisé par ajout de pentane dans une solution de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour donner **83** sous la forme d'un solide violet

(30 mg, 66 %). Les cristaux analysés en DRX ont été obtenus par diffusion lente à température ambiante de Et<sub>2</sub>O dans une solution de DMF contenant le complexe.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) :** 745 (320), 577 (4300), 424 (sh), 341 (6500), 290 (15000), 265 (17100).

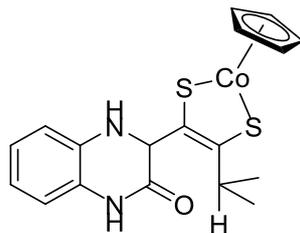
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) :**  $\delta$  7.13 (br, 1H), 6.93 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 6.63 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 6.47 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 5.94 (br, 1H), 5.26 (s, 5H), 5.23 (s, 1H), 2.94 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.55 (s, 3H).

**MS :** (electrospray, mode positif, MeOH),  $m/z$  : 459 [M + H]<sup>+</sup>.

**CV (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :**  $E_{\text{rev}}(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$  : -0.72 V (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>).

**Analyse élémentaire :** Calc. pour C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (458,0533): C 55,01; H 5,06; N 6,11; S 13,99 ; Exp. C 55,14; H 5,11; N 6,15; S 13,87.

#### Synthèse du complexe **84** : Réduction électrochimique de [Co<sup>III</sup>Cp(qpdt)].



**81** (19 mg, 0,048 mmol) est dissout dans une solution de CH<sub>3</sub>CN anhydre contenant 0,1 M de TBAP (11 mL). 140  $\mu$ L (2,45 mmol) d'AcOH sont alors ajoutés puis la solution est purgée avec N<sub>2</sub> pendant 30 min. Ensuite une électrolyse à -1,1 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>(sat)</sub> sur une électrode de carbone vitreux ( $\phi = 10$  mm) est réalisée pendant 2 h. De l'eau est alors ajoutée au milieu et les produits extraits au dichlorométhane. Les phases organiques sont séchées sur sulfate de sodium et évaporées sous vide. Le produit brut ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant AcOEt : cyclohexane, 1 : 9) pour donner **84** sous la forme d'un solide violet (6 mg, 32 %). Les cristaux analysés en DRX ont été obtenus en déposant une solution de CH<sub>3</sub>CN contenant le complexe sur une solution de H<sub>2</sub>O.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) :** 573 (3600), 287 (11800).

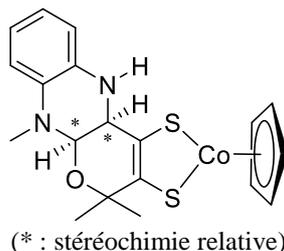
**IR (cm<sup>-1</sup>) :** 1680 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7,72 (br, 1H), 6,92 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 6,80 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 6,73 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 6,61 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 5,51 (s, 1H), 5,26 (s, 5H), 3,49 (m, 1H), 1,41 (d, J = 7,0 Hz, 3H), 1,39 (d, J = 7,0 Hz, 3H).

**MS :** (ionisation électronique, mode positif, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) *m/z*: 402. [M•]<sup>+</sup>.

**CV (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :** E<sub>rev</sub>(Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup>) : -0.80 V (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>).

### Synthèse du complexe 88 : Réduction chimique de [Co<sup>III</sup>Cp(2H-qpdt)] (82).



**82** (22,5 mg, 0,054 mmol) est dissout dans 6 mL d'un mélange 50 :50 de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>CN anhydre. La solution est dégazée puis refroidi à 0 °C. On ajoute alors AcOH (10 μL, 0,163 mmol) et NaBH<sub>3</sub>CN (7 mg, 0,108 mmol). La solution est laissée sous agitation une nuit pendant laquelle la température remonte à t.a. On observe un changement progressif de la couleur de bleu-vert vers violet. La réaction est traitée avec une solution saturée en NaHCO<sub>3</sub> et extraite au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Après séchage sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporation des solvants, le produit est récupéré sans purification supplémentaire.

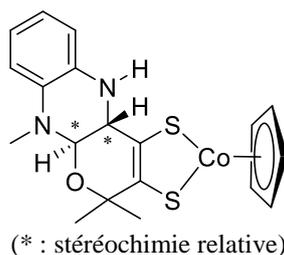
**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN), λ<sub>max</sub> nm (ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) :** 720 (500), 569 (7600), 414 (1600), 283 (22000).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 6.76 – 6.68 (m, 1H), 6.60 (m, 2H), 6.52 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 5.37 (s, 5H), 4.83 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 4.40 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 3.02 (s, 3H), 1.67 (d, J = 7.5 Hz, 6H).

**MS :** (electrospray, mode positif, MeOH), *m/z* : 417 [M + H]<sup>+</sup>.

**CV (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :** E<sub>rev</sub>(Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup>) : -0,72 V (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>).

### Synthèse du complexe 89 : Réduction électrochimique de [Co<sup>III</sup>Cp(2H-qpdt)] (82).



**82** (9,5 mg, 0,023 mmol) est dissout dans une solution de CH<sub>3</sub>CN anhydre contenant 0,1 M de TBAP (11 mL). 1,58 mL (22 mmol) de TFEH sont alors ajoutés puis la solution est purgée avec CO<sub>2</sub> pendant 30 min. Ensuite, une électrolyse à -2,0 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>(sat)</sub> sur une électrode de mercure ( $\phi = 10$  mm) est réalisée. L'avancement de la réaction est suivi par CV, lorsque la vague réversible du complexe **82** n'est plus visible, on arrête l'électrolyse. L'acétonitrile est évaporé et le produit brut est repris dans une solution d'Et<sub>2</sub>O. La suspension obtenue est centrifugée et le surnageant contenant le produit évaporé (le précipité correspond essentiellement à l'excès de sels de TBAP). Le produit brut ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur alumine (éluant AcOEt : cyclohexane, 1 : 9) pour donner **89** sous la forme d'un solide bleu foncé (4 mg, 42 %).

**UV-Vis** (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) : 730 (500), 581 (5800), 407 (1600), 283 (17000).

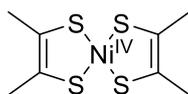
**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) : 6.82 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 6.79 – 6.71 (m, 2H), 6.71 – 6.64 (m, 1H), 5.48 (s, 5H), 5.04 (s, 1H), 4.18 (d,  $J = 6.9$  Hz, 1H), 3.54 (dd,  $J = 6.9, 1.4$  Hz, 1H), 2.89 (s, 3H), 1.74 (s, 3H), 1.67 (s, 3H).

**MS** : (electrospray, mode positif, MeOH),  $m/z$  : 417 [M + H]<sup>+</sup>.

**CV** (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :  $E_{\text{rev}}(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$  : -0.69 V (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>(sat)</sub>).

## 2.7 Variation du ligand axial sur les complexes Mo/W de type [ML(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)]

### Synthèse du complexe [Ni<sup>IV</sup>(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)]<sup>0</sup> (**91**)

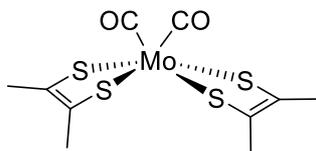


Ce complexe est synthétisé selon une procédure de la littérature<sup>[10]</sup>.

25 g d'acétoïne (240 mmol) sont dissout dans 700 mL de dioxane. 88,4 g de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (398 mmol) sont ajoutés et le mélange est porté à reflux 2 h. La réaction est refroidie et 40,5 g (170 mmol) de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dissout dans 160 mL d'eau sont ajoutés. On porte le mélange à reflux pendant 2 h supplémentaires. Après refroidissement **91** précipite et est récupéré par filtration puis lavé à l'eau. Après séchage sous vide on récupère le produit par extraction avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Après évaporation on récupère 14 g (20 %) de **91** sous forme d'un solide vert foncé.

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) : 2.52 (s, 12H).

### Synthèse du complexe $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)]^0$ (**93**)

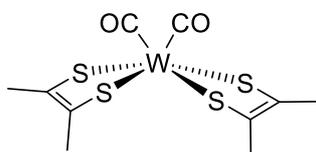


Ce complexe est synthétisé selon une procédure de la littérature<sup>[11]</sup>.

5,25 g (17,8 mmol) de **91** sont dissout dans 800 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre. La solution est dégazée 30 min puis 1,4 g (4,45 mmol) de  $[\text{Mo}^0(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$  préalablement synthétisés (*vide supra*) sont ajoutés. La réaction est laissée sous Ar et sous agitation pendant 3 jours. La suspension violette obtenue est filtrée sur célite et le filtrat évaporé. Le produit est purifié par 2 chromatographies sur silice (éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : cyclohexane, 1 : 9) pour donner après évaporation des solvants **93** (719 mg , 40 %) sous forme d'un solide violet.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 2,84 (s, 12 H).

### Synthèse du complexe $[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)]^0$ (**92**)

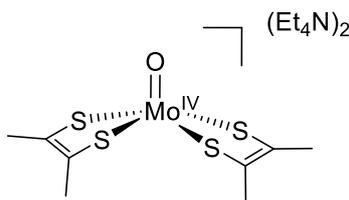


Ce complexe est synthétisé selon une procédure de la littérature<sup>[12]</sup>.

**93** est synthétisé de la même manière que **93** en utilisant 7,55 g (25,6 mmol) de **91** et 2,5 g de  $[\text{W}^0(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$  (6,4 mmol) dissout dans 1000 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre Le produit est purifié par chromatographie sur silice (éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : cyclohexane, 1 : 9) pour donner après évaporation des solvants **92** (1,1 g , 37 %) sous forme d'un solide violet.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 2,82 (s, 12 H).

### Synthèse du complexe $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)]$ (**95**)

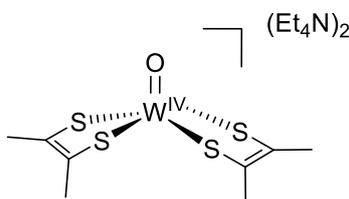


Ce complexe est synthétisé selon une procédure de la littérature<sup>[11]</sup>.

La synthèse est réalisée en BAG. 200 mg de **93** (0,514 mmol) sont dissout dans 8 mL de THF. 690  $\mu\text{L}$  (1,028 mmol) d'une solution de  $\text{Et}_4\text{NOH}$  à 25 % dans le méthanol sont alors ajoutés. On observe un dégagement gazeux immédiat. La réaction est laissée sous agitation une nuit et le précipité obtenu est récupéré par filtration. Le solide obtenu est redissout dans un minimum de  $\text{CH}_3\text{CN}$  puis recristallisé par diffusion d' $\text{Et}_2\text{O}$  dans la solution. On obtient le produit sous forme de cristaux orange légèrement contaminés par des petites aiguilles bleues. Les cristaux sont récupérés par filtration, un lavage avec le minimum de  $\text{CH}_3\text{CN}$  permet d'enlever les impuretés bleues. Le solide orange est de nouveau recristallisé dans le système  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$  pour donner **95** sous forme de cristaux orange (125 mg, 40 %).

**CV** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , **TBAP** 0,1 M) :  $E_{\text{rev}}(\text{Mo}^{\text{IV}}/\text{Mo}^{\text{V}}) = -0,66 \text{ V}$ ,  $E_{\text{rev}}(\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}) = 0,10 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ )

### Synthèse du complexe $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}^{\text{IV}}\text{O}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)]$ (**94**)



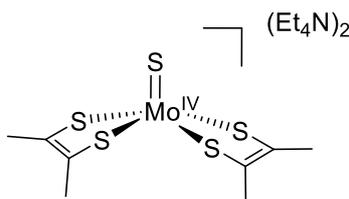
Ce complexe est synthétisé selon une procédure de la littérature<sup>[12]</sup>.

La synthèse est réalisée en BAG. 200 mg de **92** (0,420 mmol) sont dissout dans 12 mL de THF. 560  $\mu\text{L}$  (0,840 mmol) d'une solution de  $\text{Et}_4\text{NOH}$  à 25 % dans le méthanol sont alors ajoutés. On observe un dégagement gazeux immédiat et le produit précipite immédiatement.

Le solide est récupéré par filtration, lavé avec du THF puis recristallisé dans le système CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O. On obtient **94** sous la forme d'un solide marron (176 mg, 60 %).

**CV (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :**  $E_{\text{rev}}(\text{W}^{\text{IV}}/\text{W}^{\text{V}}) = -0,85 \text{ V}$ ,  $E_{\text{rev}}(\text{W}^{\text{V}}/\text{W}^{\text{VI}}) = 0 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>)

### Synthèse du complexe (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sup>IV</sup>S(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)] (**97**)

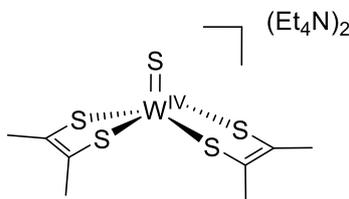


Ce complexe est synthétisé selon une procédure de la littérature<sup>[13]</sup>.

La synthèse est réalisée en BAG. 160 mg de **93** (0,41 mmol) sont dissout dans 6 mL de THF. On ajoute alors 2 mL d'une solution de CH<sub>3</sub>CN contenant 135 mg de Et<sub>4</sub>NSH (0,82 mmol). On observe un dégagement gazeux immédiat. La réaction est laissée sous agitation 1 h et solvants sont évaporés. Le solide obtenu est redissout dans un minimum de CH<sub>3</sub>CN puis recristallisé en recouvrant la solution par du THF. On obtient le produit sous forme de cristaux marron qui sont filtrés, lavés par du THF et séchés sous vide. On obtient 150 mg de **97** (63 %).

**CV (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :**  $E_{\text{rev}}(\text{Mo}^{\text{IV}}/\text{Mo}^{\text{V}}) = -0,69 \text{ V}$ ,  $E_{\text{irrev}}(\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}) = 0,01 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>)

### Synthèse du complexe (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sup>IV</sup>S(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)] (**96**)



Ce complexe est synthétisé selon une procédure de la littérature<sup>[14]</sup>.

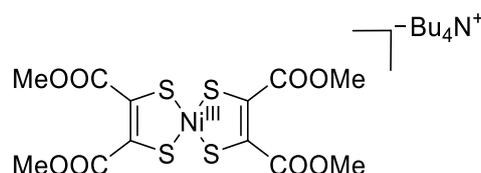
La synthèse est réalisée de la même manière que pour **97**, en utilisant 180 mg de **92** (0,38 mmol) et 124 mg de Et<sub>4</sub>SH (0,76 mmol). On obtient **96** sous la forme d'un solide marron (150

mg , 58 %).

**CV (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :**  $E_{\text{rev}}(\text{W}^{\text{IV}}/\text{W}^{\text{V}}) = -0,84 \text{ V}$ ,  $E_{\text{quasi-rev}}(\text{W}^{\text{V}}/\text{W}^{\text{VI}}) = -0,09 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>)

## 2.8 Synthèse du complexe [W<sup>VI</sup>(dcmedt)<sub>3</sub>]<sup>0</sup>

### Synthèse du complexe (Bu<sub>4</sub>N)[Ni<sup>III</sup>(dcmedt)<sub>2</sub>] (**99**)



Ce complexe est synthétisé selon une procédure adaptée de la littérature<sup>[15,16]</sup>.

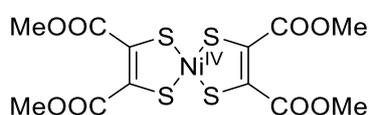
4.2 g de 4,5-dicarbomethoxy-1,3-dithiol-2-one (17.7 mmol) sont dissouts dans 100 mL de methanol et la solution est dégazée 45 min sous Ar. On ajoute alors 1,4 g de NaOH (36 mmol). La solution devient alors immédiatement jaune vif et le NaOH se dissout progressivement. On laisse l'agitation 30 min. Pendant ce temps, on dissout 2,1 g de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (8,9 mmol) dans 40 mL de MeOH et on dégaze la solution. On ajoute alors le sel de Ni *via* canule. La solution devient immédiatement rouge foncée. La réaction est finie après 4 h (critère UV-Vis). On ouvre alors la réaction à l'air, on ajoute alors 5,7 g (18 mmol) de Bu<sub>4</sub>NBr et on laisse l'agitation sur la nuit. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par chromatographie sur silice (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) puis par précipitation dans le système acétone/Et<sub>2</sub>O. On obtient **99** sous forme d'une poudre marron foncée (4,4 g, 69 %).

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN), λ<sub>max</sub> nm (ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) :** 853 nm (9200), 520 nm (1300), 463 nm (2300).

**IR (cm<sup>-1</sup>) :** 1719 (ν<sub>C=O</sub>), 1219 (ν<sub>C-O</sub>).

**CV (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :**  $E_{\text{rev}}(\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}) = -0,36 \text{ V}$ ,  $E_{\text{quasi-rev}}(\text{Ni}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{III}}) = +0,65 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>)

### Synthèse du complexe [Ni<sup>IV</sup>(dcmedt)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> (**100**)



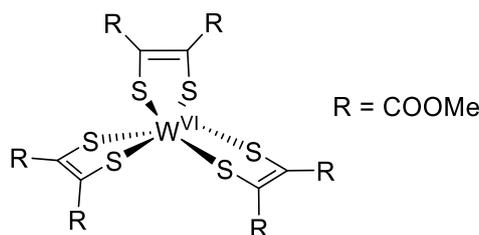
1,1 g de **99** (1,5 mmol) sont dissouts dans 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis 955 mg (3,8 mmol) de I<sub>2</sub> sont ajoutés. Après 1 h 30 la réaction est finie (critère UV-Vis) et le solvant est évaporé. Le produit est repris dans du MeOH froid, filtré et lavé avec du MeOH froid. L'excès de I<sub>2</sub> restant est enlevé en lavant avec du Et<sub>2</sub>O. Finalement, le produit est dissout dans le minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité par ajout de pentane. Après filtration, le produit est lavé avec du pentane et séché sous vide. On obtient **100** sous la forme d'une poudre bleue foncée (456 mg, 64 %).

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN), λ<sub>max</sub> nm (ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) :** 751 nm (22000), 584 nm (1700), 430 nm (1100), 306 nm (48000).

**IR (cm<sup>-1</sup>) :** 1717 (ν<sub>C=O</sub>), 1214 (ν<sub>C-O</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 4,06 (s, 12H)

#### Synthèse du complexe [W<sup>VI</sup>(dcmedt)<sub>3</sub>]<sup>0</sup> (**101**)



108 mg de **100** (0,23 mmol) sont dissout dans 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et 47,5 mg (0,1 mmol) de [W(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>] sont ajoutés. La couleur de la solution passe de bleue foncée à marron. Après 3 jours d'agitation le solvant est évaporé et traité avec une solution CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Et<sub>2</sub>O (1:9) puis filtré sur fritté. Le solide est lavé avec cette solution, puis le produit est extrait du mélange par dissolution dans une solution CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Et<sub>2</sub>O (2:8). La solution est évaporée et le produit est dissout dans dans le minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité par ajout de pentane. Après filtration, le produit est lavé avec du pentane et séché sous vide. On obtient **101** sous la forme d'une poudre violette (44 mg, 30 %). Les cristaux analysés en DRX sont obtenus en déposant une solution de Et<sub>2</sub>O sur une solution de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contenant le complexe.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN), λ<sub>max</sub> nm (ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) :** 753 nm (2500), 570 nm (20000), 405 nm (11100), 356 nm (14200).

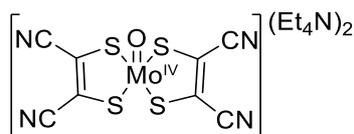
**IR (cm<sup>-1</sup>) :** 1717 (ν<sub>C=O</sub>), 1218 (ν<sub>C-O</sub>).

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 3,94 (s, 12H).

**CV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , TBAP 0,1 M) :**  $E_{\text{rev}}(\text{W}^{\text{V}}/\text{W}^{\text{VI}}) = 0,48 \text{ V}$ ,  $E_{\text{rev}}(\text{W}^{\text{IV}}/\text{W}^{\text{V}}) = -0,01 \text{ V}$ , (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>)

## 2.9 Procédure générale pour la synthèse de complexe $[\text{MO}(\text{dithiolène})]^{2-}$ (M = Mo, W)

### Synthèse du complexe $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{MoO}(\text{mnt})_2]$ (**102**)



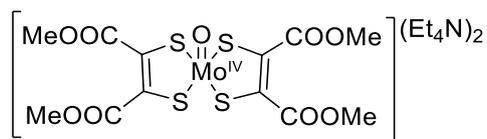
Cette procédure a été adaptée de la littérature<sup>[17]</sup>. Cette synthèse est réalisée en BAG.

$\text{Na}_2\text{mnt}$  (42 mg, 0,225 mmol) est dissout dans 3 mL de MeOH puis 24 mg de  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  (0,147 mmol) sont ajoutés. Au fur et à mesure que le précurseur métalliques se dissout la solution jaune devient marron-verte. Après 2 h 30  $\text{Et}_4\text{NCl}$  (56 mg, 0,34 mmol) est ajoutés et l'agitation est maintenue 2 h supplémentaires. On ajoute alors  $\text{NaHSO}_3$  (70 mg, 0.675 mmol) dissout dans 0.75 mL d'eau. Le traitement de la réaction est ensuite réalisé hors de la boîte à gants. La solution est filtrée pour enlever les sels qui se sont formés en cours de réaction puis les solvants sont évaporés sous vide. Le solide obtenu est lavé avec  $\text{H}_2\text{O}$  et filtré sur fritté. On lave alors à l'aide d'*i*-PrOH puis d' $\text{Et}_2\text{O}$  avant de sécher sous vide le solide vert foncé obtenue. Le produit est recristallisé par diffusion vapeur de *t*BuOMe dans une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}$  contenant le complexe. On obtient **102** sous forme d'aiguilles vertes foncées (53 mg, 74%). Les données spectroscopiques de ce complexe sont comparables à celles obtenues dans la littérature<sup>[17]</sup>.

**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) :** 293 (15000), 331 (5200), 364 (12700), 392 (sh), 491 (161), 601 (80).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, MeOD)  $\delta$  (ppm) :** 132.78 (mnt), 120.08 (mnt), 53.38 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 7.64 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ).

**Analyse élémentaire :** Calc. pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{MoN}_6\text{OS}_4$  (654,1201): C, 44,16; H, 6,18; N, 12,87; S, 19,64 Exp. C 44,17; H 6,04; N 12,85; S 19,36.

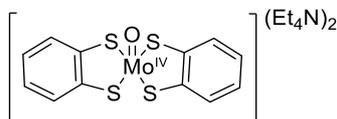
**Synthèse du complexe (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[MoO(dcmdt)<sub>2</sub>] (104)**

Ce complexe est obtenu de la même manière que (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[MoO(mnt)<sub>2</sub>]. Le ligand 4,5-dicarbométhoxy-1,3-dithiol-2-one (361,5 mg, 1,5 mmol) est déprotégé par l'addition de NaOH (123 mg, 3,1 mmol) dans 6 mL de MeOH. H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (127,4 mg, 0,8 mmol), Et<sub>4</sub>NCl (320,2 mg, 1,9 mmol) et NaHSO<sub>3</sub> (501 mg, 4,8 mmol) ont été utilisés. La solution brute est traitée par ajout de 15 mL d'Et<sub>2</sub>O pour donner une huile rouge qui se dépose au fond du ballon. La solution est enlevée, l'huile est redissoute dans 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis lavée trois fois avec 3 mL d'eau. La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis évaporée sous vide. Le complexe est ensuite recristallisé par diffusion de THF dans une solution de CH<sub>3</sub>CN pour donner **X** sous forme de cristaux rouge (393 mg, 65 %). Les données spectroscopiques de ce complexe sont comparables à celles obtenues dans la littérature<sup>[18]</sup>.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN), λ<sub>max</sub> nm (ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) :** 376 (2511), 311 (5320), 257 (9650)

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 3.69 (s, 12H), 3.06 (q, *J* = 7.3 Hz, 16 H), 1.20 (t, *J* = 7.3 Hz, 24 H)

**Analyse élémentaire :** Calc. pour C<sub>28</sub>H<sub>52</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>9</sub>S<sub>4</sub> (786,1610): C, 42,85; H, 6,68; N, 3,57; S, 16,34 ; Exp. C 42,51; H 6,50; N 3,46; S 16,72.

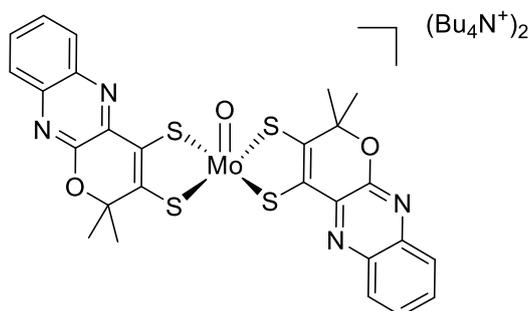
**Synthèse du complexe (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[MoO(bdt)<sub>2</sub>] (105)**

Ce complexe est obtenu de la même manière que (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[MoO(mnt)<sub>2</sub>]. Le ligand benzènedithiolène (27 mg, 0.189 mmol) est déprotégé par l'addition de *t*BuOK (46 mg, 0,380 mmol) dans 3 mL de MeOH. H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (15 mg, 0,094 mmol), Et<sub>4</sub>NCl (47 mg, 0,283 mmol) et NaHSO<sub>3</sub> (59 mg, 0,567 mmol) ont été utilisés. Après l'ajout du bisulfite on observe la formation d'un précipité bleu attribué à la formation de (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo(bdt)<sub>3</sub>]. La solution est

filtrée sur coton puis le MeOH est évaporée du filtrat pour donner **105** sous forme d'une poudre fine orange. Le complexe est recristallisé par diffusion lente de *t*BuOMe dans une solution de DMF contenant le complexe (13 mg, 22 %). Les données spectroscopiques de ce complexe sont comparables à celles obtenues dans la littérature<sup>[19]</sup>.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) :** 328 (11 000), 380 (sh), 456 (400).

### Synthèse du complexe (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[MoO(qdt)] (**106**)



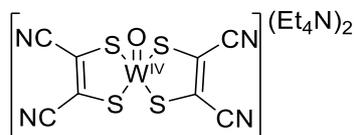
Ce complexe est obtenu de la même manière que (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[MoO(mnt)<sub>2</sub>]. Le ligand qpdt(R<sub>2</sub>) (88 mg, 0.185 mmol) est déprotégé par l'addition de *t*BuOK (83 mg, 0,74 mmol) dans 3 mL de THF. Après 30 min de réaction le solvant est évaporé puis le brut de réaction est redissout dans 3 mL de MeOH. H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (15 mg, 0,094 mmol), Bu<sub>4</sub>NBr (90 mg, 0,277 mmol) et NaHSO<sub>3</sub> (58 mg, 0,555 mmol) ont été utilisés. Après réaction, la solution est filtrée sur coton pour enlever les sels formés puis le MeOH est évaporé du filtrat pour donner **106** sous forme d'un solide huileux qui lavé à l'eau. Le complexe est redissout dans le THF et précipité par ajout d'Et<sub>2</sub>O, filtré et séché à l'air (66 mg, 62 %). Les données spectroscopiques de ce complexe sont comparables à celles obtenues dans la littérature<sup>[8]</sup>.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) :** 615 (1200), 472 (30300), 371 (15300), 322 (17400).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) :** 7.96 (m, 2H<sub>Ar</sub>), 7.69 (m, 2H<sub>Ar</sub>), 7.41 (m, 4H<sub>Ar</sub>), 3.14 – 2.85 (m, 16H, H<sub>Bu4N</sub>), 2.05 – 1.80 (m, 12H, H<sub>Bu4N</sub>), 1.50 – 1.15 (m, 36H, H<sub>Bu4N</sub>), 0.79 (t, 24H, CH<sub>3</sub>).

**Analyse élémentaire :** Calc. pour C<sub>58</sub>H<sub>92</sub>MoN<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (1190,5783): C, 60,81; H, 8,09; N, 7,34; S, 11,19 ; Exp. C 60,45; H 8,33 ; N 6,93; S 10,80.

### Synthèse du complexe $(Et_4N)_2[WO(mnt)_2]$ (**103**)



Cette procédure a été adaptée de la littérature<sup>[20]</sup>. Cette synthèse est réalisée en BAG.

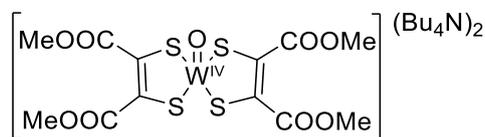
$Na_2mnt$  (34 mg, 0,182 mmol) est dissout dans 3 mL d'eau, 33 mg de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (0,100 mmol) 17,1  $\mu L$  d'AcOH (0,3 mmol) puis sont ajoutés. Après 30 min de réaction  $Na_2S_2O_4$  (158 mg, 0,908 mmol) puis 17,1  $\mu L$  d'AcOH (0,3 mmol) sont ajoutés. Après 1 h de réaction on ajoute  $Et_4NCl$  (45 mg, 0,273 mmol) et un précipité violet se forme immédiatement. Le solide est filtré et lavé avec de l'eau. Le produit est recristallisé par diffusion vapeur d' $Et_2O$  dans une solution de  $CH_3CN$  contenant le complexe. On obtient **103** sous forme d'aiguilles violettes foncées (34 mg, 51 %). Les données spectroscopiques de ce complexe sont comparables à celles obtenues dans la littérature<sup>[20]</sup>.

**UV-Vis** ( $CH_3CN$ ),  $\lambda_{max}$  nm ( $\epsilon$ ,  $M^{-1} cm^{-1}$ ) : 340 (sh), 356, 385 (sh), 518, 652.

**RMN  $^{13}C$**  (75 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  (ppm) : 140.89 (mnt), 119.16 (mnt), 52.11 ( $Et_4N$ ), 6.71 ( $Et_4N$ ).

**Analyse élémentaire** : Calc. pour  $C_{24}H_{40}WN_6OS_4$  (740,1656): C, 38,92; H, 5,44; N, 11,35; S, 17,31 ; Exp. C 38,76; H 5,10; N 11,36; S 17,50.

### Synthèse du complexe $(Bu_4N)_2[WO(dcmdt)_2]$ (**98**)



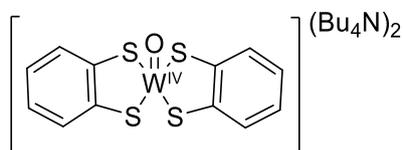
Ce complexe est obtenu de la même manière que  $(Et_4N)_2[W(mnt)_2]$ . Le ligand 4,5-dicarbomethoxy-1,3-dithiol-2-one (31 mg, 0,136 mmol) est déprotégé par l'addition de NaOH (11 mg, 0,272 mmol) dans 2 mL de MeOH. Le méthanol est évaporé et le produit redissout dans 2 mL d'eau.  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (25 mg, 0,075 mmol),  $Bu_4NBr$  (66 mg, 0,204 mmol),  $Na_2S_2O_4$  (118 mg, 0,68 mmol) AcOH(19,3  $\mu L$ , 0,330 mmol) ont été utilisés. Après ajout du

contre-ion un précipité se forme immédiatement. Le solide est filtré et lavé avec de l'eau. Le produit est recristallisé par diffusion vapeur d'Et<sub>2</sub>O dans une solution de CH<sub>3</sub>CN contenant le complexe (29 mg, 49 %). Les données spectroscopiques de ce complexe sont comparables à celles obtenues dans la littérature<sup>[21]</sup>.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) :** 376 (2511), 311 (5320), 257 (9650)

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) :** 3.74 (s, 12 H), 3.16 – 3.04 (m, 16 H), 1.69 – 1.54 (m, 16 H), 1.38 (dq, J = 14.5, 7.3 Hz, 16 H), 0.99 (t, J = 7.3 Hz, 24 H).

### Synthèse du complexe (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[WO(bdt)<sub>2</sub>] (107)



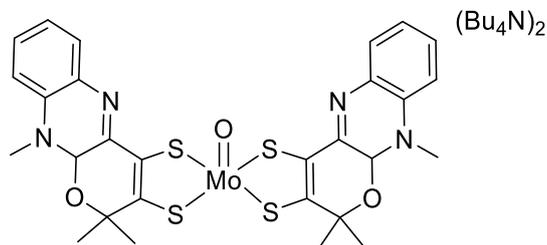
Ce complexe est obtenu de la même manière que (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[WO(mnt)<sub>2</sub>]. Le ligand benzènedithiolène (37 mg, 0,260 mmol) est déprotégé par l'addition de *t*BuOK (58 mg, 0,520 mmol) dans 2 mL de MeOH. Le méthanol est évaporé et le produit redissout dans 3 mL d'eau. Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (48 mg, 0,143 mmol), Bu<sub>4</sub>NBr (126 mg, 0,39 mmol), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (227 mg, 1,3 mmol) AcOH (29,7  $\mu$ L, 0,520 mmol) ont été utilisés. Après ajout du contre-ion un précipité se forme immédiatement. Le solide est filtré et lavé avec de l'eau. Le produit est recristallisé par diffusion vapeur d'Et<sub>2</sub>O dans une solution de MeOH contenant le complexe (92 mg, 80 %). Les données spectroscopiques de ce complexe sont comparables à celles obtenues dans la littérature<sup>[22]</sup>.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$  nm :** 323, 350 (sh), 390, 460, 550.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) (en présence de colbatocène) :** 7.75 – 7.60 (m, 4H), 6.85 – 6.64 (m, 4H), 2.99 (dd, J = 9.9, 7.0 Hz, 16H), 1.49 (m, 16H), 1.37 – 1.21 (m, 16H), 0.92 (t, J = 7.3 Hz, 24H).

## 2.10 Complexes $[\text{MoO}(\text{dithiolène})_2]^{n-}$ à partir des ligands bioinspirés

### Synthèse du complexe $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{MoO}(\text{2H-qpdt})_2]$ (**108b**)



#### Méthode 1 :

Cette réaction a été réalisée sous Ar à l'aide de tubes Schlenk et les solutions utilisées étaient préalablement dégazées. Le traitement de la réaction est réalisé en BAG. A 0 °C, 46 mg de *t*BuOK (94 mg, 0,840 mmol) sont ajoutés à une solution de **74** (50mg, 0,101 mmol) dissout dans 2 mL de THF anhydre. La réaction est alors laissée à température ambiante pendant 30 min. Pendant ce temps, 24 mg de  $\text{K}_3\text{Na}[\text{MoO}_2(\text{CN})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[7]}$  (0,051 mmol) et 85 mg de NaOH (2,12 mmol) sont dissout dans 2 mL d'eau dégazée et la solution est redégazée. Cette solution est ajoutée au goutte-à-goutte via canule, la suspension jaune-orange devient alors marron claire. On chauffe la réaction à 45 °C pendant 30 min puis après retour à t.a on ajoute 35 mg (0,105 mmol) sont ajoutés sous flux d'Ar. On laisse l'agitation 1 h 30 et on rentre la suspension obtenue en BAG. On filtre sur fritté et le solide est lavé avec  $\text{H}_2\text{O}$  puis séché sous vide. Le produit est dissout dans le minimum d'acétone et recristallisé par diffusion d' $\text{Et}_2\text{O}$  dans la solution. On obtient **108b** sous forme d'un solide marron (33 mg, 53 %). Avec ce complexe des cristaux ont été obtenus par diffusion d' $\text{Et}_2\text{O}$  dans une solution d'acétone contenant le complexe.

#### Méthode 2 :

On emploie la même méthode que pour l'obtention de  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{MoO}(\text{mnt})_2]$  (**102**). La synthèse est réalisée en BAG. Le ligand 2H-qpdt( $\text{R}_2$ ) (**74**) (108 mg, 0,219 mmol) est déprotégé par l'addition de *t*BuOK (98 mg, 0,88 mmol) dans 3 mL de THF. Après 30 min de réaction le solvant est évaporé puis le brut de réaction est redissout dans 3 mL de MeOH.  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  (23 mg, 0,142 mmol),  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (106 mg, 0,328 mmol) et  $\text{NaHSO}_3$  (69 mg, 0,660 mmol) ont été utilisés. Après réaction, la solution est filtrée sur coton pour enlever les sels

formés puis le MeOH est évaporé du filtrat pour donner **108b** sous forme d'un solide huileux qui lavé à l'eau. Le complexe est redissout dans le minimum d'acétone et recristallisé par diffusion d'Et<sub>2</sub>O dans la solution. Le solide obtenu est filtré et séché à l'air (80 mg, 61 %).

Remarques :

- Le complexe **(Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[MoO(2H-qpdt)<sub>2</sub>]** est obtenu selon la méthode 1 en employant Et<sub>4</sub>NCl à la place du Bu<sub>4</sub>NBr. Des cristaux sont obtenus par diffusion d'Et<sub>2</sub>O dans une solution d'acétone contenant le complexe.

- Le complexe **(PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[MoO(2H-qpdt)<sub>2</sub>]** est obtenu selon la méthode 1 en employant PPh<sub>4</sub>Cl à la place du Bu<sub>4</sub>NBr.

- Le complexe **(K)<sub>2</sub>[MoO(2H-qpdt)<sub>2</sub>]** est obtenu selon la méthode 1. Dans ce cas aucun contre-ions supplémentaire n'est ajouté. Le brut de réaction est évaporé, et le produit est extrait par dissolutions successives dans le MeOH puis dans CH<sub>3</sub>CN. **Les cristaux analysés en DRX sont obtenus en déposant une solution d'Et<sub>2</sub>O sur une solution d'acétone contenant le complexe.**

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN), λ<sub>max</sub> nm (ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) :** 590 (400), 410 (10000), 290 (7000).

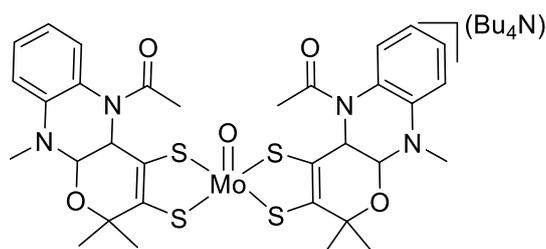
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) (anion) :** 7.25 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 7.02 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 6.72 (t, J = 6.8 Hz, 4H), 5.53 (s, 1H), 5.40 (s, 1H), 2.99 (s, 3H), 2.97 (s, 3H), 1.66 (m, 12H).

**MS :** (electrospray, mode négatif, CH<sub>3</sub>CN), *m/z* : 694.0 ([MoO(2H-qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>)

**CV (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :** E<sub>rev</sub>(Mo<sup>IV</sup>/Mo<sup>V</sup>) = -0,34 V, E<sub>irrev</sub>(Mo<sup>V</sup>/Mo<sup>VI</sup>) = 0,4 V (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>).

**IR :** 901 cm<sup>-1</sup>.

### Synthèse du complexe **(Bu<sub>4</sub>N)[MoO(4H-qpdt)<sub>2</sub>]** (**110b**)



**Méthode 1 :**

On emploie la même méthode (méthode 1) que pour l'obtention de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{MoO}(\text{2H-qpdt})_2]$  (**108b**).

On utilise le ligand 4H-qpdt( $\text{R}_2$ ) (**78**) (100 mg, 0,186 mmol), *t*BuOK (84 mg, 0,74 mmol), 45 mg de  $\text{K}_3\text{Na}[\text{MoO}_2(\text{CN})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup> (0,093 mmol), 78 mg de NaOH (1,95 mmol) et 90 mg de  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (0,280 mmol).

Le complexe est redissout dans le minimum de THF et recristallisé par diffusion d' $\text{Et}_2\text{O}$  dans la solution. Le solide obtenu est filtré et séché (45 mg, 44 %).

**Méthode 2 :**

On emploie la même méthode (méthode 2) que pour l'obtention de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{MoO}(\text{2H-qpdt})_2]$  (**108b**).

On utilise le ligand 4H-qpdt( $\text{R}_2$ ) (**78**) (98 mg, 0,186 mmol), *t*BuOK (84 mg, 0,74 mmol),  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  (23 mg, 0,142 mmol),  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (90 mg, 0,280 mmol) et  $\text{NaHSO}_3$  (59 mg, 0,560 mmol).

Le complexe est recristallisé dans le système THF/ $\text{Et}_2\text{O}$ . Le solide obtenu est filtré et séché (40 mg, 39 %).

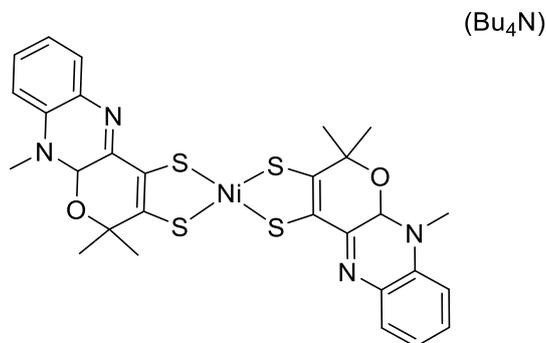
**UV-Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) : 806 (2000), 582 (600), 420 (sh), 360 (sh), 302 (13000).

**MS** : (electrospray, mode négatif,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $m/z$  : 782,1 ( $[\text{MoO}(\text{4H-qpdt})_2]^-$ )

**CV** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , TBAP 0,1 M) :  $E_{\text{rev}}(\text{Mo}^{\text{IV}}/\text{Mo}^{\text{V}}) = -0,51 \text{ V}$ ,  $E_{\text{rev}}(\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}) = 0,3 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl/ $\text{KCl}_{\text{sat}}$ ).

**IR** :  $925 \text{ cm}^{-1}$ .

**Analyse élémentaire** : Calc. pour **110b.(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>**  $\text{C}_{56}\text{H}_{92}\text{MoN}_5\text{O}_7\text{S}_4$  (1172,4934) : C, 57,41; H, 7,92; N, 5,98; S, 10,95 ; Exp : C, 57,4; H, 8,03; N, 5,9; S, 10,46.

2.11 Complexes  $[\text{Ni}(\text{dithiolène})_2]^-$  à partir des ligands bioinspirésSynthèse du complexe  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{2H-qpdt})_2]$  (**113b**)

Cette réaction a été réalisée sous Ar à l'aide de tubes Schlenk et les solutions utilisées étaient préalablement dégazées. Le traitement de la réaction est réalisé à l'air.

A 0 °C, 52 mg de *t*BuOK (0,46 mmol) sont ajoutés à une solution de **74** (57mg, 0,116 mmol) dissout dans 2 mL de THF anhydre. La réaction est alors laissée à température ambiante pendant 30 min. Pendant ce temps, 22 mg de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,058 mmol) sont dissout dans 2 mL de MeOH et la solution est dégazée. Cette solution est ajoutée au goutte-à-goutte via canule, la suspension jaune-orange devient alors marron-rouge. Après 2 h de réaction, on ouvre à l'air et 60 mg de  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (0,19 mmol) dissout dans 5 mL d'eau sont ajoutés. Le précipité ainsi obtenu est filtré sur fritté et lavé à  $\text{H}_2\text{O}$  puis séché sous vide. Le produit est dissout dans le minimum d'acétonitrile et recristallisé par diffusion d' $\text{Et}_2\text{O}$  dans la solution. On obtient **113b** sous forme d'un solide marron foncé (22 mg, 43 %). Avec ce complexe des cristaux ont été obtenus par diffusion d' $\text{Et}_2\text{O}$  dans une solution d'acétonitrile contenant le complexe.

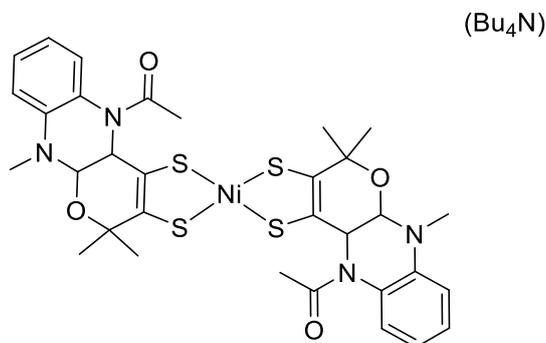
Le complexe  $(\text{PPh}_4)[\text{Ni}(\text{dithiolène})_2]$  est obtenu en employant  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  à la place du  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ . Le rendement est de 52 %. **Les cristaux analysés en DRX sont obtenus en déposant une solution de pentane sur une solution de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  contenant le complexe.**

**UV-Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) : 955 (12000), 567 (3000), 480 (3300), 382 (27000), 312 (26800).

**MS** : (electrospray, mode négatif,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $m/z$  : 638 ( $[\text{Ni}(\text{2H-qpdt})_2]^-$ )

**CV (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :**  $E_{\text{rev}}([\text{Ni}(\text{2H-qpdt})_2]^- / [\text{Ni}(\text{2H-qpdt})_2]^{2-}) = -0,53 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>).

### Synthèse du complexe (Bu<sub>4</sub>N)[Ni(4H-qpdt)<sub>2</sub>] (114)



Ce complexe est obtenu de la même manière que **113b**.

On utilise 116 mg de *t*BuOK (0,46 mmol) sont ajoutés à une solution de **78** (139 mg, 0,259 mmol), 48 mg de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,130 mmol) et 84 mg Bu<sub>4</sub>NBr (0,26 mmol).

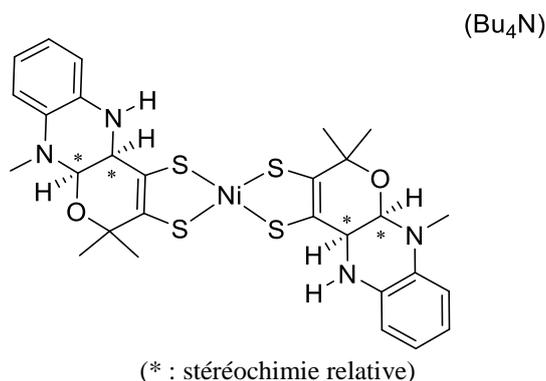
Le précipité violet obtenu est filtré sur fritté et lavé à H<sub>2</sub>O puis séché sous vide. En raison de l'oxydation lente du Ni<sup>III</sup> en Ni<sup>IV</sup> pour ce complexe, le produit est stocké en BAG. Le produit est dissout dans le minimum d'acétonitrile et recristallisé par diffusion d'Et<sub>2</sub>O dans la solution. On obtient **114** sous forme d'un solide violet clair (56 mg, 45 %).

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN), λ<sub>max</sub> nm (ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) :** 896 (9700), 536 (1300), 355 (5000), 307 (22400).

**MS :** (electrospray, mode négatif, CH<sub>3</sub>CN), *m/z* : 726 ([Ni(4H-qpdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>)

**CV (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :**  $E_{\text{rev}}([\text{Ni}(\text{4H-qpdt})_2]^- / [\text{Ni}(\text{4H-qpdt})_2]^{2-}) = -0,76 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>).

---

**Synthèse du complexe 116 : Réduction chimique de (Bu<sub>4</sub>N)[Ni(2H-qpdt)] (116).**


**113b** (37 mg, 0,042 mmol) est dissout dans 5 mL de CH<sub>3</sub>CN anhydre. La solution est dégazée puis refroidi à 0 °C. On ajoute alors AcOH (7,2 μL, 0,126 mmol) et NaBH<sub>3</sub>CN (11mg, 0,167 mmol). La solution est laissée sous agitation une nuit pendant laquelle la température remonte à t.a. On observe un changement progressif de la couleur de marron vers violet. La réaction est traitée avec une solution saturée en NaHCO<sub>3</sub> et extraite au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Après séchage sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporation des solvants, le produit est redissout dans le minimum de CH<sub>3</sub>CN et précipité par l'ajout d'Et<sub>2</sub>O. Afin d'éviter toute réoxydation de l'amine le produit est stocké en BAG.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN), λ<sub>max</sub> nm (ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) :** 895 (8200), 633 (sh), 514 (1400), 366 (6900), 311 (25000).

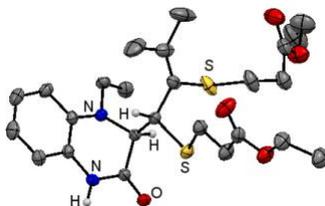
**MS :** (electrospray, mode négatif, CH<sub>3</sub>CN), *m/z* : 642

**CV (CH<sub>3</sub>CN, TBAP 0,1 M) :** E<sub>rev</sub>(Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup>) = -0,72 V, (vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>).

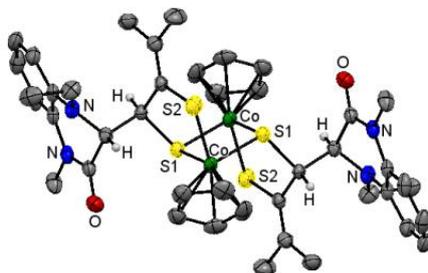
### 3. Données cristallographiques

diethyl 3,3'-((1-(1-ethyl-3-oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalin-2-yl)-3-methylbut-2-ene-1,2-diyl)bis(sulfanediy))dipropionate (70)

CCDC : 1523010

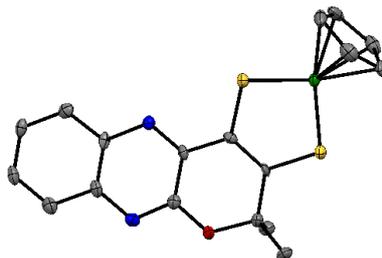


|   |  |
|---|--|
| Chemical formula  | C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> |
| MW  | 508.68   |
| Crystal system, space group   | Triclinic, <i>P</i> <sup>-</sup> 1   |
| Temperature (K)   | 200  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)  | 9.8222 (5), 11.7774 (6),<br>13.4213 (7)                                      |
| $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)   | 66.426 (2), 72.546 (2),<br>70.537 (2)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )  | 1316.50 (12)   |
| <i>Z</i>  | 2  |
| Radiation type  | Cu <i>K</i> $\alpha$   |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )   | 2.14   |
| Crystal size (mm)   | 0.31 × 0.09 × 0.06   |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>   | 0.631, 0.753   |
| No. of measured,<br>independent,<br>observed [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]<br>reflections                       | 27977, 4817, 4488  |
| <i>R</i> <sub>int</sub>   | 0.030  |
| ( <i>sin</i> $\theta$ / $\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )   | 0.607  |
| <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.033, 0.090, 1.04   |
| No. of reflections  | 4817   |
| No. of parameters   | 313  |
| No. of restraints   | 0  |
| $\Delta\rho$ <sub>max</sub> , $\Delta\rho$ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )  | 0.27, -0.43  |

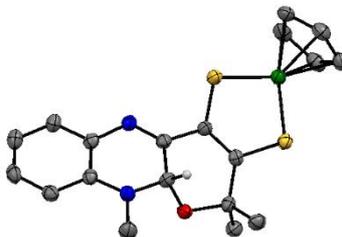
(80)  
CCDC : 1523011

|   |  |
|---|--|
| Chemical formula  | $C_{42}H_{50}Co_2N_4O_2S_4 \cdot 1.5(C_5H_{12})$ |
| MW  | 913.01   |
| Crystal system, space group   | Trigonal, $R\bar{3}$ :                           |
| Temperature (K)   | 200  |
| $a, b, c$ (Å)   | 32.4643 (17), 10.4380 (5)                        |
| $\alpha, \beta, \gamma$ (°)   |  |
| $V$ (Å <sup>3</sup> )   | 9527.1 (11)                                      |
| $Z$   | 9  |
| Radiation type  | Mo $K\alpha$                                     |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )   | 1.02   |
| Crystal size (mm)   | 0.17 × 0.09 × 0.08                               |
| $T_{\min}, T_{\max}$  | 0.691, 0.746                                     |
| No. of measured, independent, observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections | 23401, 6170, 4543                                |
| $R_{\text{int}}$  | 0.035  |
| $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )                 | 0.703  |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$                                     | 0.036, 0.102, 0.98                               |
| No. of reflections  | 6170   |
| No. of parameters   | 248  |
| No. of restraints   | 0  |
| $\Delta_{\text{max}}, \Delta_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )         | 0.45, -0.26                                      |

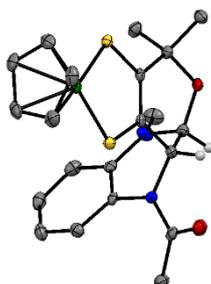
**CoCp(qpdt) (81)**  
**CCDC 1522379**



|   |   |
|---|---|
| Chemical formula  | C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> CoN <sub>2</sub> OS <sub>2</sub>                  |
| Formula weight  | 398.37  |
| Temperature (K)   | 173 (2)   |
| Wavelength (Å)  | 0.71073   |
| Crystal system, Space group                             | Monoclinic, P 2 <sub>1</sub> /n   |
| Unit cell dimensions<br>(Å, °)                          | a = 10.1653(2), α = 90<br>b = 19.6347(6), β = 95.169(2)<br>c = 16.9400(5), γ = 90 |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                                | 3367.36(16)   |
| Z   | 8   |
| Calc. Density (Mg/m <sup>-3</sup> )                     | 1.572   |
| Abs. coefficient (mm <sup>-1</sup> )                    | 1.274   |
| F(000)  | 1632  |
| Crystal size (mm)                                       | 0.30 x 0.24 x 0.14  |
| θ range for data coll. (°)                              | 3.649 to 30.742   |
| Limiting indices  | -14 ≤ h ≤ 14,<br>-28 ≤ k ≤ 27,<br>-21 ≤ l ≤ 24                                    |
| Refl. collected / unique<br>R(int)                      | 54264 / 9670<br>0.0286  |
| Completeness to θ <sub>full</sub> (%)                   | 99.64   |
| Absorption correction                                   | Semi-empirical from equivalents   |
| Max. and min. transmission                              | 1.00000 and 0.55077   |
| Refinement method                                       | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                       |
| Data / restraints / parameters                          | 9665 / 0 /<br>437   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>                       | 1.045   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]                             | R1 = 0.0242, wR2 = 0.0634   |
| R indices (all data)                                    | R1 = 0.0287, wR2 = 0.0652   |
| Largest Δ <sub>peak and hole</sub> (e.Å <sup>-3</sup> ) | 0.420 and -0.243  |

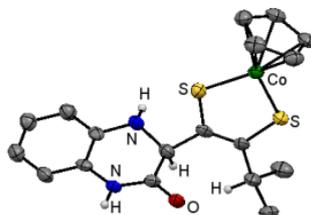
**CoCp(2H-qpdt) (82)**

|   |  |
|---|--|
| Empirical formula                           | C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> CoN <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> |
| Formula weight                              | 414.41   |
| Temperature/K                               | 200(2)   |
| Crystal system                              | monoclinic   |
| Space group                                 | P2 <sub>1</sub> /n   |
| a/Å   | 6.0981(2)  |
| b/Å   | 51.5117(14)  |
| c/Å   | 11.7058(3)   |
| α/°   | 90   |
| β/°   | 104.872(2)   |
| γ/°   | 90   |
| Volume/Å <sup>3</sup>                       | 3553.89(18)  |
| Z   | 8  |
| ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>          | 1.549  |
| μ/mm <sup>1</sup>                           | 9.839  |
| F(000)                                      | 1712.0   |
| Crystal size/mm <sup>3</sup>                | 0.38 × 0.04 × 0.01   |
| Radiation                                   | CuKα (λ = 1.54178)   |
| 2θ range for data collection/°              | 6.864 to 137.456   |
| Index ranges                                | -7 ≤ h ≤ 7, -61 ≤ k ≤ 37, -14 ≤ l ≤ 14                           |
| Reflections collected                       | 29875  |
| Independent reflections                     | 6450 [R <sub>int</sub> = 0.0988, R <sub>sigma</sub> = 0.1114]    |
| Data/restraints/parameters                  | 6450/0/457   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>           | 1.037  |
| Final R indexes [I >= 2σ (I)]               | R <sub>1</sub> = 0.0442, wR <sub>2</sub> = 0.1066                |
| Final R indexes [all data]                  | R <sub>1</sub> = 0.0623, wR <sub>2</sub> = 0.1160                |
| Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup> | 0.25/-0.32   |

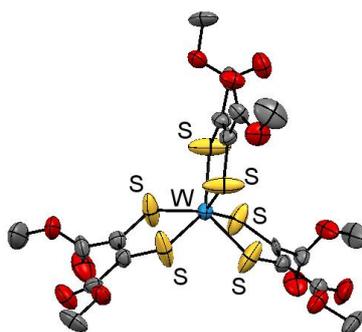
**CoCp(4H-qpdt) (83)**

|   |  |
|---|--|
| Empirical formula                           | C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> CoN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> |
| Formula weight                              | 458.46   |
| Temperature/K                               | 293  |
| Crystal system                              | triclinic  |
| Space group                                 | P-1  |
| a/Å   | 9.1093(7)  |
| b/Å   | 10.7421(8)   |
| c/Å   | 10.9237(8)   |
| α/°   | 94.062(9)  |
| β/°   | 103.663(9)   |
| γ/°   | 105.369(8)   |
| Volume/Å <sup>3</sup>                       | 991.32(14)   |
| Z   | 2  |
| ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>          | 1.536  |
| μ/mm <sup>1</sup>                           | 1.096  |
| F(000)                                      | 476.0  |
| Crystal size/mm <sup>3</sup>                | 0.2 × 0.2 × 0.2  |
| Radiation                                   | MoKα (λ = 0.71075)   |
| 2θ range for data collection/°              | 10.428 to 55.074   |
| Index ranges                                | -11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14                                       |
| Reflections collected                       | 17652  |
| Independent reflections                     | 4497 [R <sub>int</sub> = 0.0564, R <sub>sigma</sub> = 0.0447]                  |
| Data/restraints/parameters                  | 4497/0/257   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>           | 1.046  |
| Final R indexes [I >= 2σ (I)]               | R <sub>1</sub> = 0.0337, wR <sub>2</sub> = 0.0741                              |
| Final R indexes [all data]                  | R <sub>1</sub> = 0.0446, wR <sub>2</sub> = 0.0808                              |
| Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup> | 0.40/-0.36   |

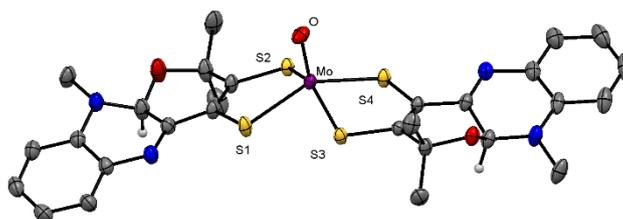
**Complexe 84**  
**CCDC : 1522380**



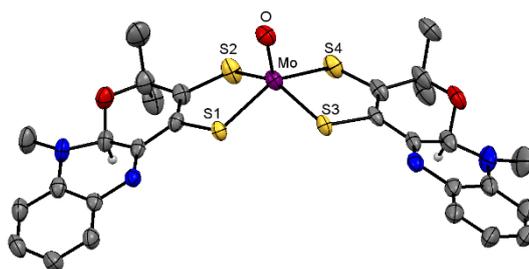
|   |  |
|---|--|
| Chemical formula  | C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> CoN <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> |
| Formula weight  | 402.40   |
| Temperature (K)   | 173(2)   |
| Wavelength (Å)  | 0.71073  |
| Crystal system, Space group                             | Monoclinic, P 2 <sub>1</sub> /n                                  |
| Unit cell dimensions                                    | a = 17.498(4), α = 90  |
| (Å, °)  | b = 5.5628(14), β = 98.08(2)                                     |
|   | c = 17.846(5), γ = 90  |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                                | 1719.9(7)  |
| Z   | 4  |
| Calc. Density (Mg/m <sup>-3</sup> )                     | 1.554  |
| Abs. coefficient (mm <sup>-1</sup> )                    | 1.248  |
| F(000)  | 832  |
| Crystal size (mm)                                       | 0.20 x 0.05 x 0.02   |
| θ range for data coll. (°)                              | 3.518 to 25.349  |
| Limiting indices  | -21 ≤ h ≤ 21,<br>-6 ≤ k ≤ 6,<br>-21 ≤ l ≤ 20                     |
| Refl. collected / unique<br>R(int)                      | 13572 / 3131<br>0.1247   |
| Completeness to θ <sub>full</sub> (%)                   | 99.1   |
| Absorption correction                                   | Semi-empirical from equivalents                                  |
| Max. and min. transmission                              | 1.689 and 0.740  |
| Refinement method                                       | Semi-empirical from equivalents                                  |
| Data / restraints / parameters                          | 3131 / 2 /<br>225  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>                       | 0.987  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]                             | R1 = 0.0542, wR2 = 0.1048  |
| R indices (all data)                                    | R1 = 0.0979, wR2 = 0.1189  |
| Largest Δ <sub>peak</sub> and hole (e.Å <sup>-3</sup> ) | 0.517 and -0.483   |

$[\text{W}^{\text{VI}}(\text{demedt})_3]^0$  (101)

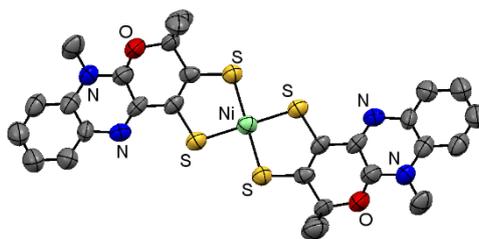
|   |                       |  |
|---|-----------------------|--|
| Empirical formula   |                       | $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{O}_{12} \text{S}_6 \text{W}$        |
| Formula weight  |                       | 802.53   |
| Temperature (K)   |                       | 293(2)   |
| Wavelength ( $\text{\AA}$ )                                   |                       | 1.54187  |
| Crystal system, space group                                   |                       | Monoclinic,<br>C 2/c   |
| Unit cell dimensions  | a ( $\text{\AA}$ )    | 22.5301(19)  |
|   | b                     | 12.2420(5)   |
|   | c                     | 20.1534(14)  |
|   | $\alpha$ ( $^\circ$ ) | 90   |
|   | $\beta$               | 100.317(9)   |
|   | $\gamma$              | 90   |
| Volume ( $\text{\AA}^3$ )                                     |                       | 5468.7(7)  |
| Z,  |                       | 8,   |
| Calculated density ( $\text{Mg/m}^3$ )                        |                       | 1.949  |
| Absorption coefficient ( $\text{mm}^{-1}$ )                   |                       | 12.639   |
| F(000)  |                       | 3136   |
| Crystal size (mm)   |                       | 0.58 x 0.22 x 0.18   |
| $\theta$ range for data collection ( $^\circ$ )               |                       | 3.989 to 68.358  |
| Limiting indices  |                       | $-27 \leq h \leq 26,$<br>$-14 \leq k \leq 14,$<br>$-13 \leq l \leq 24$ |
| Reflections collected / unique                                |                       | 25070 / 4888   |
| R(int)  |                       | 0.1071   |
| Completeness to $\theta_{\text{full}}$ (%)                    |                       | 97.2   |
| Absorption correction   |                       | Semi-empirical from<br>equivalents                                     |
| Max. and min. transmission                                    |                       | 1.000 and 0.418  |
| Refinement method   |                       | Full-matrix least-<br>squares on F                                     |
| Data / restraints / parameters                                |                       | 4888 / 0 / 344   |
| Goodness-of-fit on $F^2$                                      |                       | n/a  |
| Final R indices<br>[ $I > 2\sigma(I)$ ]                       | R1                    | 0.0721,  |
|   | wR2                   | 0.1018   |
| R indices (all<br>data)                                       | R1                    | 0.0855,  |
|   | wR2                   | 0.1120   |
| <del>Extinction coefficient</del>                             |                       | ?  |
| Largest $\Delta$ peak and hole ( $\text{e.}\text{\AA}^{-3}$ ) |                       | 2.51 and -2.82   |

**(K)<sub>2</sub>[Mo(2H-qpdt)<sub>2</sub>] (108e)**

|  |  |            |
|--|--|------------|
| Empirical formula                            | C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> Mo N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>2 (K <sup>1+</sup> ), H <sub>2</sub> O,<br>2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) |            |
| Formula weight                               | 906.10   |            |
| Temperature (K)                              | 173(2)   |            |
| Wavelength (Å)                               | 0.71073  |            |
| Crystal system,<br>Space group               | Monoclinic,<br>C2/c  |            |
| Unit cell dimensions                         | a (Å)  | 23.4787(7) |
|  | b  | 15.5560(5) |
|  | c  | 21.9523(7) |
|  | α (°)  | 90         |
|  | β  | 99.172(3)  |
|  | γ  | 90         |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                     | 7915.2(4)  |            |
| Z,   | 8,   |            |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )      | 1.521  |            |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )   | 0.800  |            |
| F(000)                                       | 3736   |            |
| Crystal size (mm)                            | 0.25 x 0.14 x 0.06   |            |
| θ range for data collection (°)              | 3.776 to 29.746  |            |
| Limiting indices                             | -32 ≤ h ≤ 31,<br>-21 ≤ k ≤ 21,<br>-29 ≤ l ≤ 29   |            |
| Reflections collected / unique<br>R(int)     | 49079 / 10222<br>0.0612  |            |
| Completeness to θ <sub>full</sub> (%)        | 99.5   |            |
| Absorption correction                        | Semi-empirical from<br>equivalents   |            |
| Max. and min. transmission                   | 1.000 and 0.66928  |            |
| Refinement method                            | Full-matrix least-squares<br>on F <sup>2</sup>   |            |
| Data / restraints / parameters               | 10212 / 8 / 482  |            |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>            | 1.029  |            |
| Final R indices [I > 2σ(I)]                  | R1   | 0.0480,    |
|  | wR2  | 0.1195     |
| R indices (all data)                         | R1   | 0.0664,    |
|  | wR2  | 0.1276     |
| Largest Δ peak and hole (e.Å <sup>-3</sup> ) | 1.232 and -1.094   |            |

**(K)<sub>2</sub>[Mo(2H-qpdt)<sub>2</sub>] (108e)**

|  |   |             |
|--|---|-------------|
| Empirical formula                            | C <sub>136</sub> H <sub>162</sub> K <sub>8</sub> Mo <sub>4</sub><br>N <sub>16</sub> O <sub>21</sub> S <sub>16</sub> |             |
| Formula weight                               | 3566.33   |             |
| Temperature (K)                              | 175(2)  |             |
| Wavelength (Å)                               | 0.71073   |             |
| Crystal system,<br>Space group               | Monoclinic,<br>P2/n   |             |
| Unit cell dimensions                         | a (Å)   | 16.6599(9)  |
|  | b   | 19.4376(8)  |
|  | c   | 25.1119(12) |
|  | α (°)   | 90          |
|  | β   | 93.346(5)   |
|  | γ   | 90          |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                     | 8118.1(7)   |             |
| Z,   | 2,  |             |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )      | 1.459   |             |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )   | 0.778   |             |
| F(000)                                       | 3668  |             |
| Crystal size (mm)                            | 0.48 x 0.09 x 0.06  |             |
| θ range for data collection (°)              | 3.488 to 25.350   |             |
| Limiting indices                             | -20 ≤ h ≤ 20,<br>-23 ≤ k ≤ 23,<br>-30 ≤ l ≤ 30  |             |
| Reflections collected / unique<br>R(int)     | 43363 / 14383<br>0.0762   |             |
| Completeness to θ <sub>full</sub> (%)        | 96.7  |             |
| Absorption correction                        | Semi-empirical<br>from equivalents  |             |
| Max. and min. transmission                   | 1.0000 and<br>0.38233   |             |
| Refinement method                            | Full-matrix least-<br>squares on F <sup>2</sup>   |             |
| Data / restraints / parameters               | 14383 / 81 / 930  |             |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>            | 1.039   |             |
| Final R indices<br>[I > 2σ(I)]               | R1  | 0.0509,     |
|  | wR2   | 0.1236      |
| R indices (all data)                         | R1  | 0.0813,     |
|  | wR2   | 0.1376      |
| Largest Δ peak and hole (e.Å <sup>-3</sup> ) | 1.410 and -1.383  |             |

**(Bu<sub>4</sub>N)[Ni(2H-qpdt)<sub>2</sub>] (113b)**

|   |              |   |
|---|--------------|---|
| Empirical formula                                   |              | $C_{28} H_{28} N_4 Ni O_2 S_4, C_{24} H_{20} P, C H_2 Cl_2$ |
| Formula weight                                      |              | 1063.79   |
| Temperature (K)                                     |              | 213(2)  |
| Wavelength (Å)                                      |              | 1.54187   |
| Crystal system, space group                         |              | Triclinic,<br>P -1  |
| Unit cell dimensions                                | a (Å)        | 11.7089(4) 11.9475(4)<br>19.9307(14)                        |
|   | b            |   |
| c   |              |   |
|   | $\alpha$ (°) | 89.688(6)   |
|   | $\beta$      | 81.177(6)   |
|   | $\gamma$     | 68.618(5)   |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                            |              | 2561.7(2)   |
| Z,  |              | 2,  |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )             |              | 1.379   |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )          |              | 3.677   |
| F(000)  |              | 1106  |
| Crystal size (mm)                                   |              | 0.42 x 0.29 x 0.18  |
| $\theta$ range for data collection (°)              |              | 4.061 to 60.021   |
| Limiting indices                                    |              | -13 ≤ h ≤ 13,<br>-13 ≤ k ≤ 13,<br>-22 ≤ l ≤ 16              |
| Reflections collected / unique<br>R(int)            |              | 22758 / 7501<br>0.0608                                      |
| Completeness to $\theta_{full}$ (%)                 |              | 98.7  |
| Absorption correction                               |              | Semi-empirical from equivalents                             |
| Max. and min. transmission                          |              | 1.000 and 0.722   |
| Refinement method                                   |              | Full-matrix least-squares on $F^2$                          |
| Data / restraints / parameters                      |              | 7501 / 0 / 613  |
| Goodness-of-fit on $F^2$                            |              | 1.161   |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]                | R1           | 0.0772,   |
|   | wR2          | 0.1942  |
| R indices (all data)                                | R1           | 0.1471,   |
|   | wR2          | 0.2571  |
| Largest $\Delta$ peak and hole (e.Å <sup>-3</sup> ) |              | 0.632 and -0.725  |

---

**Références**

- [1] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [2] R. F. Heck, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 855–857.
- [3] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 82–87.
- [4] D. P. Tate, W. R. Knipple, J.-M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433–434.
- [5] R. J. Angelici, *Inorganic Syntheses, Volume 28: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [6] K. D. Demadis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 436–448.
- [7] Jean-Philippe Porcher. Synthèse de complexes bioinspirés de Mo et W catalyseurs pour la réduction des protons. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français.
- [8] J.-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, E. Derat, L.-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14090–14093.
- [9] J.-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, L.-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 4447–4453.
- [10] G. N. Schrauzer, V.-P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1483–1489.
- [11] B. S. Lim, J. P. Donahue, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 263–273.
- [12] C. A. Goddard, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5389–5398.
- [13] S. Groysman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4090–4102.
- [14] K.-M. Sung, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4518–4525.
- [15] R. K. Brown, T. J. Bergendahl, J. S. Wood, J. H. Waters, *Inorganica Chim. Acta* **1983**, *68*, 79–85.
- [16] A. Begum, G. Moula, S. Sarkar, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 12324–12327.
- [17] S. K. Das, P. K. Chaudhury, D. Biswas, S. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9061–9070.
- [18] D. Coucouvanis, A. Hadjikyriacou, A. Toupadakis, S. M. Koo, O. Ileperuma, M. Draganjac, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 754–767.
- [19] J. P. Donahue, C. R. Goldsmith, U. Nadiminti, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12869–12881.
- [20] S. K. Das, D. Biswas, R. Maiti, S. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1387–1397.
- [21] H. Sugimoto, K. Hatakeda, K. Toyota, S. Tatemoto, M. Kubo, T. Ogura, S. Itoh, *Dalton Trans* **2013**, *42*, 3059–3070.
- [22] C. Lorber, J. P. Donahue, C. A. Goddard, E. Nordlander, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8102–8112.



---

## Annexe : Liste des publications

### Publications en lien avec la thèse

Fogeron, T.; Retailleau, P.; Chamoreau, L.-M.; Fontecave, M.; Li, Y. The Unusual Ring Scission of a Quinoxaline-Pyran-Fused Dithiolene System Related to Molybdopterin. *Dalton Trans.* **2017**, 46 (13), 4161–4164.

Fogeron, T.; Todorova, T. K.; Porcher, J.-P.; Gomez-Mingot, M.; Chamoreau, L.-M.; Mellot-Draznieks, C.; Li, Y.; Fontecave, M. A Bioinspired Nickel(Bis-Dithiolene) Complex as a Homogeneous Catalyst for Carbon Dioxide Electroreduction. *ACS Catal.* **2018**, 8 (3), 2030–2038.

### Autres publications en lien avec le laboratoire

Gomez-Mingot, M.; Porcher, J.-P.; Todorova, T. K.; Fogeron, T.; Mellot-Draznieks, C.; Li, Y.; Fontecave, M. Bioinspired Tungsten Dithiolene Catalysts for Hydrogen Evolution: A Combined Electrochemical, Photochemical, and Computational Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, 119 (43), 13524–13533.

Porcher, J.-P.; Fogeron, T.; Gomez-Mingot, M.; Derat, E.; Chamoreau, L.-M.; Li, Y.; Fontecave, M. A Bioinspired Molybdenum Complex as a Catalyst for the Photo- and Electroreduction of Protons. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 14090–14093.

Porcher, J.-P.; Fogeron, T.; Gomez-Mingot, M.; Chamoreau, L.-M.; Li, Y.; Fontecave, M. Synthesis and Reactivity of a Bio-Inspired Dithiolene Ligand and Its Mo Oxo Complex. *Chemistry - A European Journal* **2016**, 22 (13), 4447–4453.

Fogeron, T.; Porcher, J.-P.; Gomez-Mingot, M.; Todorova, T. K.; Chamoreau, L.-M.; Mellot-Draznieks, C.; Li, Y.; Fontecave, M. A Cobalt Complex with a Bioinspired Molybdopterin-like Ligand: A Catalyst for Hydrogen Evolution. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (37), 14754–14763.

Bou-Nader, C.; Cornu, D.; Guerineau, V.; Fogeron, T.; Fontecave, M.; Hamdane, D. Enzyme Activation with a Synthetic Catalytic Co-Enzyme Intermediate: Nucleotide Methylation by Flavoenzymes. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**.