



HAL
open science

Nouveau catalyseurs pour application dans le domaine de l'énergie : hybride g-CN/ions métalliques

Johan Loison

► **To cite this version:**

Johan Loison. Nouveau catalyseurs pour application dans le domaine de l'énergie : hybride g-CN/ions métalliques. Chimie organique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALV018 . tel-03151401

HAL Id: tel-03151401

<https://theses.hal.science/tel-03151401v1>

Submitted on 24 Feb 2021

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Chimie inorganique et bio inorganique**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Johan LOISON

Thèse dirigée par **Serge GAMBARELLI**, Directeur de recherche
CEA, SyMMES

codirigée par **Lionel DUBOIS**, Chercheur CEA, SyMMES
et co-encadrée par **Magalie CLAEYS-BRUNO**, Maître de
conférences, Université Aix Marseille, ISM2

préparée au sein du **Laboratoire SyMMES, CEA-Grenoble**
dans l'**École Doctorale Chimie et Science du Vivant**

Nouveaux catalyseurs pour application dans le domaine de l'énergie : hybride g-CN/ions métalliques

Thèse soutenue publiquement le **12 Juin 2020**,
devant le jury composé de :

Cyrille TRAIN

Professeur à l'Université Grenoble-Alpes, Président du Jury

Célia BONNET

Chargé de recherche CNRS, Université d'Orléans, Rapporteur

Grégory NOCTON

Chargé de recherche CNRS, Ecole Polytechnique Palaiseau, Rapporteur

Ally AUKAULOO

Professeur à l'Université Paris-Sud, Examineur

Magalie CLAEYS-BRUNO

Maître de conférences, Université Aix-Marseille ISM2, Invitée

Murielle CHAVAROT-KERLIDOU

Chargée de recherche CNRS, CEA Grenoble, Invitée



Résumé

Le nitrure de carbone graphitique (gCN) est un semi-conducteur organique ayant dernièrement attiré l'attention par sa capacité à catalyser la photodissociation de l'eau. Il a été montré récemment que son activité catalytique pouvait être améliorée via l'ajout de cations métallique pendant sa synthèse. Cependant, la structure du polymère reste encore peu connue. En effet, sa faible solubilité empêche l'utilisation des techniques de caractérisation classiques et le terme gCN recouvre en réalité une large gamme de composés différents, selon les conditions de synthèse utilisées (choix du précurseur, température...). Ainsi, la position du cation métallique, son degré d'oxydation ainsi que les interactions métal/polymère sont inconnues. La détermination de ces interactions et de la capacité des unités élémentaires du polymère (les heptazines) à former des complexes, pourraient permettre d'optimiser plus efficacement ce polymère. C'est l'objectif des travaux présentés dans ce manuscrit. Des ligands à bases d'heptazines ont été synthétisés et étudiés. L'étude de leurs propriétés à complexer des métaux de transition a été réalisée et des analyses spectroscopiques et électrochimiques couplées à des calculs DFT ont permis de mieux définir les interactions métal/heptazine. De manière générale, il a été montré que les heptazines peuvent être comparées à des bases molles et qu'elles se comportent comme des ligands π -accepteurs. En parallèle, il a été montré que les unités heptazines ont la capacité de fonctionnaliser des matériaux à hautes surfaces spécifiques tel que le graphène.

Abstract

Graphitic carbon nitride (gCN) is an organic semi-conductor, which has lately attracted a lot of attention when its photocatalytic properties were highlighted for water splitting. It has been recently shown that the catalytic activity could be increase through metallic doping. However, the polymer's structure is not well known. Its poor solubility prevents the use of usual characterization techniques and the term gCN includes a range of different compound, depending of the experimental conditions. The position of the metallic cation, its oxidation state and the interactions between the metal and the polymer are unknown. The determination of these interaction and the ability of the monomers (heptazines) to form inorganic complexes could help optimising/doping the material. This is the aim of the work presented in this manuscript. Heptazine based ligands have been developed and studied. The ability to coordinate transition metals have been studied and spectroscopic and electrochemical studies liked with DFT calculations helped to define the metal/ligand interactions. Generally, heptazines can be compared as soft bases and they behave as π -acceptor ligands. In parallel, it has been shown that heptazines have the ability to functionalize high specific surface area materials, such as graphene.

Remerciements

« En essayant continuellement, on finit par réussir. Donc : Plus ça rate, plus on a de chance que ça marche .» (Jacques Rouxel, *Les shadoks*) Une simple note épinglée sur ma porte à la vérité troublante. Ainsi, ces trois années furent remplies de questions, d'expériences pour y répondre, amenant elles-mêmes de nouvelles questions, le tout sur des litres d'éthanol, tant pour la vaisselle que pour faire passer la pilule. Il me semble alors normal de saluer tous ceux qui ont pu témoigner de cette progression et ceux sans qui la fin n'aurait jamais vu le jour.

Par ces derniers mots, je pense évidemment à l'ensemble de mon Jury, qui a non seulement accepté d'évaluer mes travaux et d'éplucher mon manuscrit jusqu'à ses moindres détails, mais qui m'a aussi permis de soutenir dans des conditions particulières dues à un invité virologique surprise. Je les remercie pour leurs analyses pertinentes, l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour la longue discussion que nous avons pu avoir à ce sujet. Cette thèse n'ayant jamais existé sans mes trois directeurs, je tiens à les remercier pour leur présence pendant ces trois années et pour ces moments de partages culturels qui m'ont parfois aidé pour mon projet. C'est aussi l'occasion de les remercier pour ces expériences que nous avons partagées : Serge pour les découvertes culinaires (parfois douteuses) ; Lionel, le ski de rando de nuit avec une tempête de neige m'a enseigné une vraie leçon : L'ancienneté, les diplômes et une forte expression capillaire ne sont pas toujours synonymes de sagesse.

Je voudrais aussi remercier tous ceux de l'équipe CAMPE, qui ont pu observer l'évolution de ma calvitie. Yves, un grand merci pour ces aventures que nous avons pu partager, tant au labo qu'à l'extérieur, bien que je ne comprenne toujours pas l'intérêt de la pêche si l'on ne mange pas le poisson. Florence et Vincent, merci pour votre bienveillance et de me rappeler ce qui est vraiment important dans le fond : se faire plaisir. Christian, mon sauveur, tu as toujours été capable de trouver une solution à mes problèmes informatiques, sans toi la rédaction aurait été un enfer. Enfin, un grand merci à Jean-Marie, d'avoir pris le temps pour réaliser les calculs et peut-être encore plus pour les comprendre !

Bien sûr, je ne peux oublier les autres non permanents, « les consommables » du laboratoire, ou encore « les stylos-billes ». Ce sont sûrement eux qui m'ont préservé de l'aliénation. Bien que la liste ne puisse être exhaustive, je me dois de remercier Julia pour ces longs moments où nous avons frôler la superstition devant la RPE (ou le prix Nobel, nous n'aurons jamais la réponse). A Jérémy, Sandy et Coralie, d'avoir été le regard extérieur sur cette métamorphose et d'avoir accepté d'en rire avec moi. Seydou et Harish, merci de vos conseils, de votre étonnante sagesse et de m'avoir permis d'apprendre à vos côtés. Je suis si fier d'avoir une famille de choix !

Cette thèse étant le fruit d'années d'études antérieures, je tiens à remercier Hugo, Charles, Mickaël et Manoël. Grâce à vous, ces « longues années » m'ont paru bien courtes et plutôt faciles à supporter. Aussi, je souhaiterais remercier mes parents, pour m'avoir mis au monde et m'avoir initié aux sciences dès le plus jeune âge, de m'avoir facilité la tâche pendant ces 8 années et d'avoir eu la patience de lire mon manuscrit.

Cette occasion est aussi celle de remercier l'administration du CEA et un certain nombre de stagiaires, pour avoir testé la résistance de mes nerfs. Grâce à ces exercices hebdomadaires, nous avons pu constater qu'ils ne craquent pas si facilement.

Enfin, je voudrais remercier Déborah, d'avoir été à mes côtés pendant ces trois années. C'est la seule qui a pu voir de près l'impact de ces nombreux « ratés » avant que ça « marche ». Merci de m'avoir supporté, d'avoir été là quand il le fallait, d'avoir accepté de participer à mes expériences et d'avoir fait de mon séjour à Grenoble et du reste de ma vie une expérience palpitante où l'ennui n'existe pas.

Nouveaux catalyseurs pour application dans le domaine de l'énergie : hybride g-CN/ions métalliques

Johan LOISON

Le 12 Juin 2020

Liste des abréviations utilisées

ATG	Analyse thermogravimétrique
AcN	Acétonitrile
BuLi	Butyllithium
Bpy	2,2'-bipyridine
DDP	Différence de potentiel
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité
DRX	Diffraction des rayons X
ENH	Electrode normale à hydrogène
ESI	Ionisation par électronébuliseur
g-CN	Nitrure de carbone graphitique
IR	Rayonnement infrarouge
HOMO	Orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie
LUMO	Orbitale moléculaire vacante la plus basse en énergie
MS	Spectrométrie de masse
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
o-phen	1,10-phénanthroline
OTf	Ion trifluoromethanesulfonate
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RPE	Résonance paramagnétique électronique
rpm	rotations par minute
THF	Tétrahydrofurane
u.a.	Unité arbitraire
UV	Rayonnement ultra-violet

Table des matières

Liste des abréviations utilisées.....	9
Table des matières	11
Introduction générale.....	13
Chapitre I Introduction.....	17
I-A. Généralité sur la catalyse dans le domaine de l'énergie.....	17
I-B. Le g-CN comme catalyseur	21
I-C. Conclusion	29
Références.....	29
Chapitre II Les heptazines : Réactivité et applications.....	33
II-A. Synthèse et réactivité des heptazines	34
II-B. Propriétés des heptazines et applications.....	43
II-C. Conclusion	47
Références :	48
Chapitre III Adsorption du groupement heptazine sur le Graphène.	53
III-A. Design de dérivés d'heptazines pour étudier l'ancrage sur le graphène.....	55
III-B. Adsorption sur une surface de graphène	67
III-C. Conclusion	71
Références :	72
Chapitre IV Ligands de première génération : conception et caractérisation	73
IV-A. Conception architecturale des ligands	73
IV-B. Réalisation de ligand à partir d'heptazine.....	77
IV-C. Analyses et caractérisation des ligands.....	81
Chapitre V Etude de complexation ligand heptazine/métaux de transition.....	93
V-A. Complexation du Fe ^{II}	95
V-B. Complexation du Co ^{II}	111
V-C. Complexation du Ru ^{II}	127
IV-C. Conclusion	138
Références:.....	139
Chapitre VI Ligands de seconde génération et complexations	145
VI-A. Introduction.....	145
VI-B. Trimère d'heptazines et complexation	146
VI-C. Ligand tetradentate et complexation.....	159
VI-D. Conclusion	180

Références :	181
Chapitre VII Conclusion et perspectives	183
Conclusion.....	183
Perspectives	185
Chapitre VIII Méthodes expérimentales.....	189
Chapitre IX ANNEXES :	215
Résumé	248
Abstract.....	248

Introduction générale

L'émergence des énergies « renouvelables » implique l'apparition de nouvelles problématiques liées au stockage de l'énergie. En effet, ces méthodes de production d'énergie sont régulées par des paramètres naturels tels que l'ensoleillement, la force du vent etc. La production est alors irrégulière et les pics de production ne correspondent pas forcément aux pics de besoin. Il est alors nécessaire de stocker le surplus d'énergie pour le redistribuer.

De nombreuses techniques sont connues pour stocker l'énergie sous forme mécanique, magnétique ou chimique. L'énergie stockée n'étant pas exclusivement réutilisée sur le site de production, le stockage sous forme chimique semble le plus approprié au transport. Parmi les différentes techniques de stockage, trois sont au cœur de la recherche actuelle :

- La plus utilisée aujourd'hui se fait via des batteries. Lorsque la batterie est en charge, l'énergie est récupérée pour réduire et oxyder les espèces redox dans les différents compartiments (respectivement cathodique et anodique). Lorsque la batterie est en décharge, les pôles sont inversés et les espèces redox réagissent à la surface des électrodes, fournissant ainsi un courant électrique.
- Une est basée sur le cycle du carbone. L'énergie est utilisée pour réduire le CO₂ présent dans l'atmosphère en méthane (ou autre hydrocarbure). Ce méthane est ensuite oxydé (ou brûlé) pour former du CO₂, libérant ainsi de l'énergie. Cette méthode est encore en cours de développement, aucun système n'est encore commercialisé.
- Une dernière est basée sur le cycle de l'hydrogène. L'eau est dissociée en H₂ et O₂ et l'hydrogène est ensuite oxydé ou brûlé pour former H₂O, libérant de l'énergie.

On peut facilement différencier les batteries des autres techniques. Les batteries permettent d'utiliser un système unique pour stocker et redistribuer l'énergie. Les techniques basées sur les cycles du carbone et de l'hydrogène nécessitent en revanche deux systèmes, l'un pour stocker l'énergie et un second pour la récupérer. Dans ce projet, une attention particulière est portée sur le stockage utilisant le cycle de carbone et de l'hydrogène.

Chacune de ces techniques présente différents avantages et inconvénients. Cependant, elles présentent les mêmes challenges technologiques. En effet les réactions chimiques nécessitent des catalyseurs pour que l'énergie soit stockée ou restituée efficacement. Ces catalyseurs participent activement au mécanisme de la réaction et diminuent les énergies

d'activation des réactions, mais ils ne sont pas consommés. Pour qu'un catalyseur soit efficace, il doit être sélectif de la réaction qu'il catalyse, c'est-à-dire, aucune autre réaction ne doit avoir lieu. Aussi, il doit avoir une bonne affinité avec les espèces réactives. Ainsi, les catalyseurs sont classés en fonction de leurs sélectivités et de leurs activités catalytiques. Plus l'activité catalytique est importante, plus le catalyseur sera utilisé en faible quantité pour obtenir la même cinétique de réaction.

En pratique, bien qu'ils ne soient pas consommés lors de la réaction, ces catalyseurs se dégradent au cours de leurs utilisations successives. Il est donc nécessaire de changer régulièrement de catalyseurs. Pour les réactions considérées précédemment, les catalyseurs utilisés sont principalement constitués de métaux rares (Pt, Ir, Pd, Rh...). Le prix et l'abondance de ces éléments sont un frein au développement de ces technologies. Il est donc primordial de trouver de nouveaux matériaux permettant de catalyser ces réactions.

Plusieurs solutions sont alors envisagées et investiguées par la communauté scientifique. Parmi elles on retrouve l'utilisation de nanoparticules, de matériaux composites, de complexes inorganiques et de polymère. Les polymères présentent un avantage financier, car leur élaboration est souvent bon marché. C'est notamment le cas du nitrure de carbone graphitique (g-CN) qui présente une activité catalytique pour de nombreuses réactions, tant dans le domaine de l'énergie que dans la chimie de synthèse.

Le g-CN est un catalyseur qui présente de nombreux avantages. Il est stable thermiquement (500°C), facile à synthétiser et bon marché. En revanche, il est difficilement caractérisable et son activité catalytique est bien inférieure à celle des catalyseurs utilisés aujourd'hui, comme le platine. Plusieurs méthodes permettent d'augmenter cette activité. Notamment en augmentant la surface d'échange du polymère ou en le dopant avec des métaux. Cependant, le g-CN est insoluble dans la majeure partie des solvants organiques, rendant la caractérisation des interactions cation métallique/polymère difficile. De cette manière, les améliorations se font souvent de manière empirique.

Afin de mieux comprendre et définir ce polymère, l'une des thématiques du laboratoire Conception d'Architecture Moléculaire et Processus Electroniques, où a été réalisée cette thèse, est d'investiguer les propriétés physico-chimiques des unités de base du g-CN : les heptazines. Nous nous intéressons alors aux méthodes de fonctionnalisation par voie chimique et à l'utilisation des dérivés d'heptazine comme modèles structuraux pour le g-CN. Cette approche moléculaire a déjà fait l'objet d'une thèse en 2015, réalisée par Adrien Zambon, sur l'élaboration d'oligomères d'heptazines comme modèles structuraux du g-CN

Un dopage métallique du g-CN améliore ses propriétés catalytiques, mais les matériaux obtenus sont peu caractérisés. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'investiguer les capacités des heptazines à former des complexes avec des métaux de transition. Des études préliminaires ont suggéré que ces ligands pouvaient se comporter comme des ligands π -accepteurs, tel que le ligand carbonyle ou cyanide. Ces ligands permettent de développer la chimie des métaux à bas degrés d'oxydation et les heptazines offrent l'avantage d'être facilement fonctionnalisées, en vue de la synthèse d'architectures moléculaires complexes. Afin d'évaluer ces propriétés, des ligands dérivés d'heptazines ont été synthétisés afin d'étudier leurs comportements vis-à-vis de métaux de transition. Dans ce manuscrit nous verrons aussi comment les heptazines peuvent être utilisées pour fonctionnaliser des surfaces étendues. Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à une introduction sur les catalyses dans le domaine de l'énergie et à l'utilisation du g-CN comme catalyseurs. Une étude bibliographique autour de la réactivité et des propriétés des heptazines sera présentée dans un second chapitre. Une investigation de la capacité de l'heptazine à s'adsorber sur des surfaces de graphène sera ensuite présentée dans un troisième chapitre. Le quatrième chapitre porte sur l'élaboration de ligands à base d'heptazines et leurs caractérisations. Dans un cinquième chapitre, nous décrirons l'étude de la complexation avec des métaux de transition. Un sixième chapitre concerne la synthèse d'une seconde génération de ligands et de l'étude de leurs complexations. Un dernier chapitre comporte une conclusion générale des résultats obtenus, ainsi que les perspectives envisageables.

Chapitre I

Introduction

I-A. Généralité sur la catalyse dans le domaine de l'énergie

Les catalyseurs sont des espèces permettant d'abaisser l'énergie d'activation d'une réaction grâce à un mécanisme différent. Lors de réactions, le catalyseur joue un rôle indispensable et est régénéré à la fin du mécanisme. Dans le domaine de la conversion d'énergie on considère majoritairement de deux types de catalyses, la photocatalyse et l'électrocatalyse. Dans cette partie, nous décrivons succinctement ces deux types de catalyses et les enjeux qui les concernent.

I-A-1. La photocatalyse

La photocatalyse permet d'utiliser l'énergie des photons pour transformer des espèces stables électrochimiquement vers des espèces plus réactives. Dans la figure I-1, est représenté le diagramme d'énergie et les transferts électroniques associés aux photocatalyses. Le catalyseur absorbe un photon d'énergie $h\nu$ (h correspond à la constante de Planck et ν à la fréquence du photon), ce qui provoque une dissociation des charges via l'apparition d'un état excité (du matériau ou de la molécule) et la création d'une paire électron/trou. Cette paire peut alors :

- Se recombiner via l'émission de chaleur ou de photon
- Réagir séparément via la réduction (pour l'électron) et l'oxydation (pour le trou) d'espèces voisines.

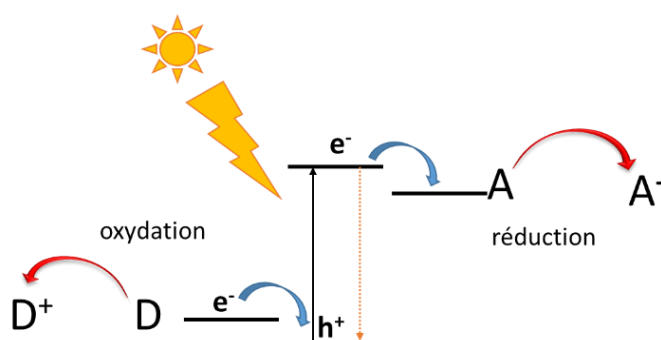


Figure I-1: représentation des transferts électroniques dans le cadre d'une photocatalyse. D représente le composé donneur d'électrons (réducteur) et A accepteur d'électrons (oxydant)

Dans cette thèse, on s'intéresse à deux réactions spécifiques. La première est la photocatalyse de la dissociation de l'eau en dihydrogène et en dioxygène. La seconde est la réduction du CO₂ en CH₄. Dans chaque cas, deux types de catalyses peuvent être envisagées :

- Une catalyse homogène, où le catalyseur est soluble et les réactifs (CO₂ ou H₂O) aussi. On s'intéresse alors à des molécules, notamment des complexes de métaux de transition. Les réactions d'oxydoréductions sont réalisées avec les orbitales frontières de ces complexes. Le métal joue le rôle de site actif, c'est-à-dire que le réactif va se lier au métal et la réaction aura lieu dans la sphère de coordination. Pour les réactions ciblées, beaucoup de catalyseurs utilisent des métaux rares tels que le Re, Ir et le Rh, rendant leur commercialisation à grande échelle difficilement envisageable.¹⁻³
- Une catalyse hétérogène, où le catalyseur est insoluble dans la solution contenant le réactif. Dans ce cas, ce sont généralement des semi-conducteurs qui sont considérés.⁴⁻⁶ Le modèle orbitalaire n'est alors plus approprié et on utilise un diagramme de bande (bande de conduction/bande de valence) pour expliquer la réaction. La réaction se réalise à l'interface entre la solution et le matériau.

Pour qu'une photocatalyse puisse avoir lieu, les orbitales HOMO/LUMO ou les bandes de conduction/valence doivent être correctement placées. Le potentiel correspondant à l'état excité (LUMO et bande de conduction) doit être inférieur au couple nécessitant la réduction. De même, le potentiel correspondant au trou doit être supérieur au potentiel du couple nécessitant l'oxydation. La figure I-2 retranscrit les potentiels de différents catalyseurs et de différentes réactions. Cependant, même si la réaction est thermodynamiquement privilégiée, ce ne sera pas forcément celle qui sera observée. En effet, lorsque plusieurs réactions sont possibles, alors la cinétique des différentes réactions est déterminante.

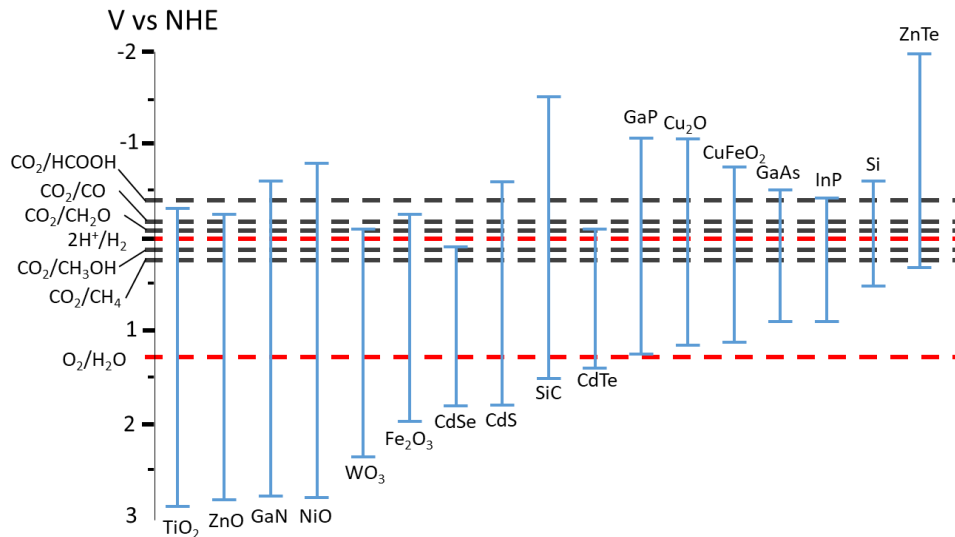


Figure 1-2: Représentation des gaps pour plusieurs semi-conducteurs et des potentiels de demi-réaction redox. En rouge les couple O_2/H_2O et H^+/H_2 .

Afin d'éviter la recombinaison des charges et augmenter le rendement quantique d'un photocatalyseur, une stratégie est de séparer spatialement les charges créées par l'absorption du photon. (fig. 1-3) Pour cela, des matériaux composites (ex : croissance de nanoparticules sur une matériau) peuvent être synthétisés, où l'on peut différencier la partie qui absorbe les photons, appelés « colorants », de celle qui effectue la catalyse, appelé « site catalytique ». Dans le cas d'une réduction, le colorant sert uniquement à dissocier les charges pour peupler la LUMO du catalyseur. Du point de vue du site catalytique, le mécanisme est comparable à celui de l'électrocatalyse.

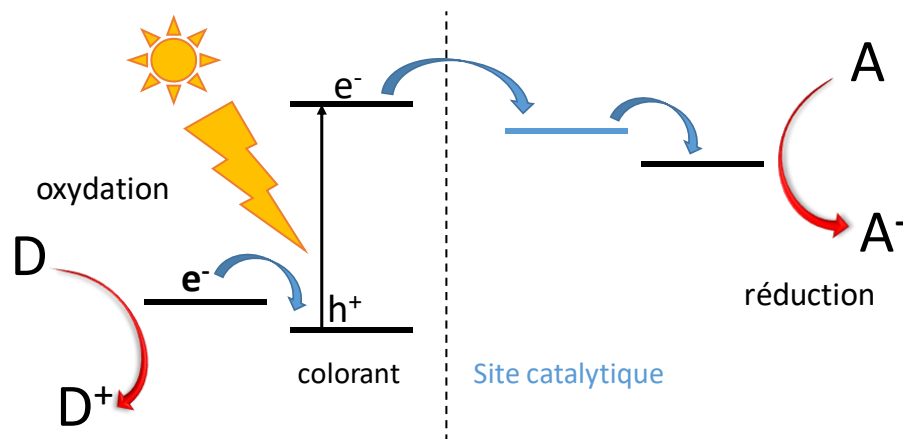


Figure 1-3 : Représentation des transferts électroniques dans le cadre d'une photocatalyse où l'absorption du photon et le site catalytique sont séparés. D représente le composé donneur d'électrons (réducteur) et A accepteur d'électrons (oxydant)

I-A-2. L'électrocatalyse

L'électrocatalyse est toujours réalisée à la surface d'une électrode. Cette électrode est alors, soit constituée du catalyseur (ex : Pt), soit fonctionnalisée par le catalyseur. Dans le cas d'une réduction, le potentiel de l'électrode est fixé à un potentiel suffisamment bas pour que la réduction ait lieu. Si le catalyseur fonctionnalise la surface, il va alors accepter l'électron pour entamer le mécanisme de réduction. A l'inverse dans le cas d'une oxydation, le potentiel sera placé suffisamment haut pour accepter l'électron provenant du catalyseur ou de l'espèce réductrice.

Les électrocatalyses sont au cœur des recherches concernant les piles à combustible (cycle de l'hydrogène). (fig. I-4-gauche) Ces piles sont basées sur les couples H^+/H_2 et H_2O/O_2 . Ces réactions impliquent des réarrangements moléculaires importants et l'utilisation de catalyseurs est indispensable.⁷⁻¹⁰

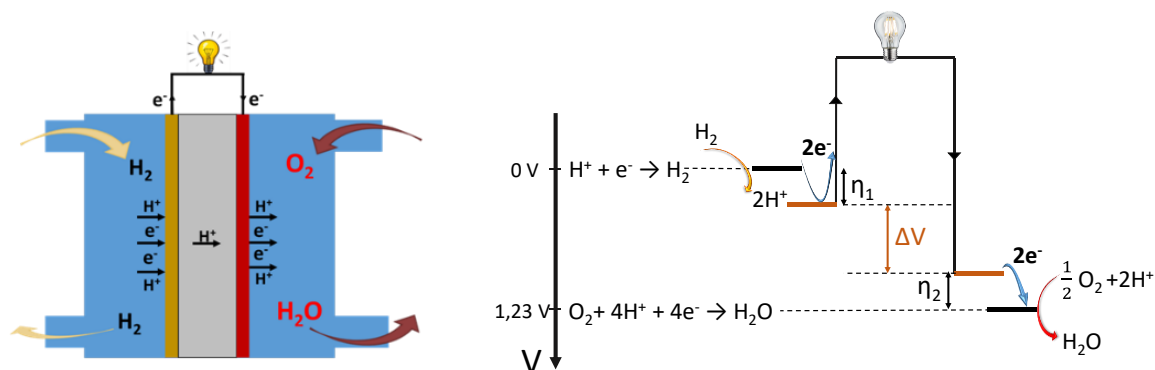


Figure I-4: A gauche : Schéma d'une pile à combustible. En jaune est représentée l'électrode où a lieu l'oxydation de H_2 en H^+ . En rouge, l'électrode où a lieu la réduction de O_2 . Et en gris, la membrane échangeuse de proton. A droite est représenté un diagramme où sont représentés (en noir) les potentiels théoriques d'oxydation de H_2 et de réduction de O_2 . En orange sont représentés les potentiels réels d'oxydation et de réduction. Les différences entre les potentiels théoriques et réels sont appelées surtension (η_1 et η_2 correspondent respectivement à l'oxydation et la réduction). La tension mesurée aux pôles de la pile correspond à ΔV (en orange).

Dans ces systèmes, l'enjeu est d'obtenir la tension la plus importante possible (pour la pile à combustible : 1,23 V). Pour cela, la réaction entre le catalyseur et les réactifs doit avoir lieu à un potentiel le plus proche possible du potentiel théorique de la réaction, limitant ainsi le phénomène de surtension. (fig. 4-droite) Cette surtension provient de l'énergie d'activation de la réaction. Lors de la décharge, la différence de potentiel mesurée aux bornes de la pile sera inférieure à la différence de potentiel des couples redox considérés. A l'inverse, dans le cas de stockage de l'énergie, les molécules seront converties pour un potentiel supérieur à la différence de potentiel des deux couples redox. Dans le cas des piles à combustible, le catalyseur utilisé aujourd'hui est le platine.¹² Son coût élevé et sa faible abondance rendent difficilement imaginable son utilisation à grande échelle.

I-B. Le g-CN comme catalyseur

De nombreuses voies sont explorées pour élaborer de nouveaux catalyseurs. Elles envisagent plusieurs possibilités, en utilisant des matériaux semi-conducteurs, des molécules inorganiques, des nanomatériaux, ou encore des polymères.^{4,6,10,13,14} Le nitrure de carbone graphitique est un polymère qui apparaît comme un bon candidat pour de nombreuses catalyses dans le domaine de l'énergie.¹⁴⁻¹⁷ Dans cette partie, nous décrivons la structure de ce polymère, ses propriétés, ainsi que les récentes avancées en matière de catalyses.

I-B-1. Histoire du g-CN

Le nitrure de carbone graphitique est un polymère synthétisé pour la première fois en 1834 par Jöns Jacob Berzelius et Justus Von Liebig.¹⁸ Il s'agit d'un des premiers polymères synthétisés. En chauffant du thiocyanate de mercure ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$), Liebig note l'apparition d'un solide jaune qu'il surnomme alors « melon ». La nomenclature qu'il a instaurée est encore utilisée aujourd'hui avec les termes « melem » et « mélamine » qui seront décrits plus tard dans le manuscrit. Le polymère est relativement inerte chimiquement et insoluble dans la majeure partie des solvants, ainsi la structure de ce polymère fût supputée pendant une longue période sans pouvoir être vérifiée. En 1922, Franklin propose la formule C_3N_4 et le terme nitrure carbonique, sans structure associée. Ce rapport C/N a été obtenu via désamination du melon par traitement thermique.¹⁹

C'est en 1937 que Pauling et Sturdivant proposent la structure, obtenue à partir de mesures de diffraction des rayons X, à base de cycles aromatiques appelés « heptazines » (ou tri-s-triazine), de formule C_6N_7 , pour l'ensemble des dérivées du melon²⁰. Suite à ces résultats, des calculs théoriques ont montré que la structure sous forme de feuilles graphitiques constituées d'heptazines était la plus stable thermodynamiquement dans des conditions normales de température et de pression.^{21,22} (Fig. I-5) Le polymère est alors noté g- C_3N_4 , ou plus communément g-CN.

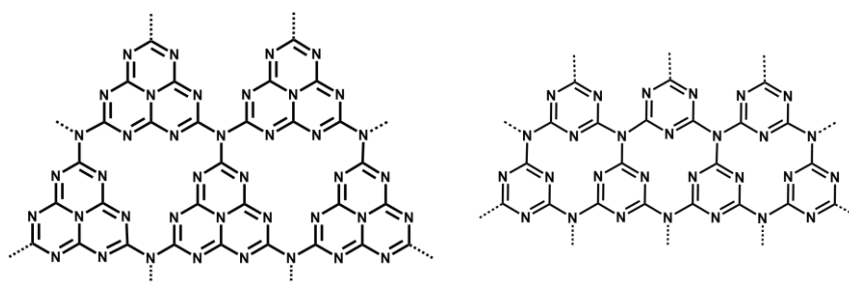


Figure I-5: Représentation du g-CN à base d'heptazine (à gauche) et à base de triazines (à droite).

La chauffe du thiocyanate de mercure n'est plus utilisée aujourd'hui pour la synthèse du polymère. En effet, cette synthèse est souvent mal contrôlée et libère des produits très toxiques tels que Hg₂S. Ainsi, d'autres voies de synthèses ont été explorées à partir de différents précurseurs azotés représentés dans la figure I-6.²³⁻²⁷ La synthèse est mieux contrôlée et est réalisée par condensation thermique entre 450°C et 650°C.

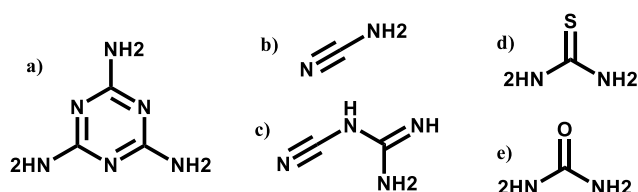


Figure I-6 : précurseurs pour la synthèse de g-CN ; a) mélamine²⁵, b) cyanamide²³, c) dicyandiamide²⁴, d) thiourée²⁶ et e) urée²⁷

I-B-2. Structure

Comme énoncé plus tôt, l'insolubilité du polymère complique l'analyse de la structure du g-CN. La structure étant dépendante des conditions de synthèse du polymère, il existe aujourd'hui plusieurs composés structurellement différents appelé g-CN. Sur la figure I-7 sont rassemblés plusieurs structures ainsi que les rapports du nombre de carbones sur le nombre d'azote (C/N) correspondant. On voit clairement que ce rapport est un bon indicateur de la ramification du polymère. Ainsi, des expériences de masse élémentaire peuvent permettre de déterminer le taux de ramification.

Nom	g-CN	melon	melem
Rapport C/N	0,75	0,67	0,60
Analyse élémentaire	C : 38,41 % H : 0 % N : 61,59 %	C : 35,83 % H : 1,50 % N : 62,67 %	C : 33,03 % H : 2,77 % N : 64,20 %

Figure I-7: variation du rapport du nombre carbone sur le nombre d'azote et des analyses élémentaires pour différentes structures

Bien que proposée par Pauling puis Rederman, ce n'est qu'en 2007, par Bettina Lotsch, qu'il a été montré expérimentalement la présence de l'heptazine comme unique bloc élémentaire du g-CN.²⁸ En effet, suite à ses études en RMN du solide, il a été montré que les déplacements chimiques obtenus pour le ¹³C et le ¹⁵N étaient comparables à ceux présents pour le melem, précédemment étudié dans la littérature. En supplément, ses études en diffraction électronique ont montré que le polymère prend une forme linéaire en zigzag, relié par des liaisons H. (fig. I-8).

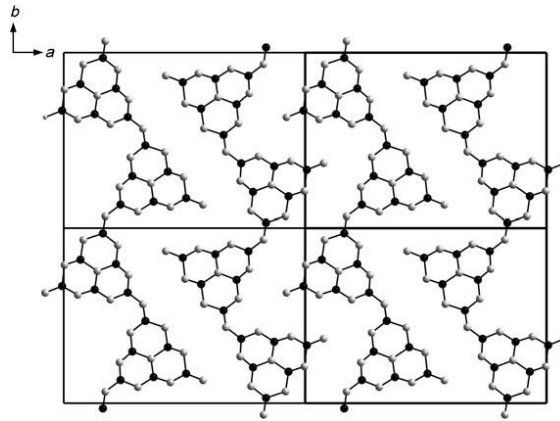


Figure I-8: Structure d'un feuillet de melon obtenu par diffraction électronique. ²⁸Les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés

Cette structure fût encore confirmée par Tyborski qui à mener des études de diffraction des rayons X sur poudre²⁹. Le g-CN est alors synthétisé à partir de dicyandiamide chauffée à différentes températures, variant de 510°C à 610°C. Des spectres de diffraction théoriques ont ensuite été calculés pour plusieurs structures différentes : linéaires ou bidimensionnelles à base d'heptazines ou de triazines. Seul le spectre théorique correspondant aux chaînes linéaires rend compte de tous les pics observés expérimentalement.

Ces analyses permettent de considérer le g-CN comme un polymère linéaire, peu ramifié et constitué exclusivement d'heptazine. Bien que d'autres polymères apparentés au g-CN aient été synthétisés³⁰, pour le reste de ce manuscrit, nous nous intéresserons uniquement à celui à base d'heptazine, majoritairement étudié dans la littérature.

I-B-3. Propriétés

Le g-CN étant issu de la condensation à haute température de la mélamine (ou d'autres précurseurs azotés) à 450-650°C, il possède une importante stabilité thermique. Des analyses thermogravimétriques de la mélamine et du polymère permettent de définir à quelles températures ont lieu les transitions.²⁵ Sur la figure I-9a, lorsque la mélamine atteint les 297°C, un pic endothermique ainsi qu'une perte importante de masse sont observés jusqu'à 390°C. Cela indique de la sublimation et de la condensation de la mélamine. Les deux pics endothermiques représentés dans l'insert, à 545 °C et 630°C correspondent respectivement à la désamination (ramification du polymère) ainsi qu'à la décomposition de l'échantillon. Les pics exothermiques observés à 660°C et 750°C correspondent à la génération de diazote et de fragments cyano. Sur la figure I-9b, on observe uniquement la dégradation du polymère à partir de 600°C.

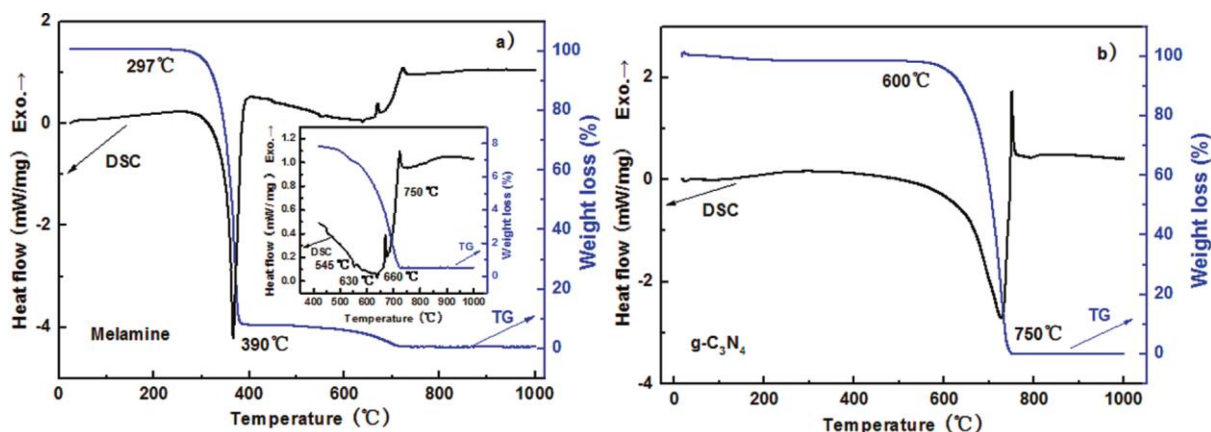


Figure I-9: Etudes thermogravimétriques réalisées sur la mélamine (a) et sur le g-CN (b)²⁵

Cette stabilité jusqu'à 600°C est remarquable pour un polymère organique et est plus élevée que celle des polymères « hautes températures ». Cependant, ayant une très faible résistance mécanique, il n'est pas utilisé pour de telles applications.

Des interactions du type Van der Waals sont présentes entre les couches du g-CN. Ces interactions, couplées aux liaisons hydrogène mentionnées précédemment, rendent le polymère insoluble dans la plupart des solvants. Une faible solubilité peut toutefois être observée avec le DMSO (7,5 g/L) sans modification des propriétés.³¹ Le polymère peut être traité avec HCl (37% aqueux), ce qui mène à la protonation des azotes de l'heptazine.³² Cela permet une meilleure séparation des feuillets et par extension à une meilleure dispersion et une augmentation de la surface spécifique. Il est important de noter que cette protonation n'a lieu qu'avec des acides forts et qu'elle est réversible.

Le g-CN est un matériau semi-conducteur. Comme tous les matériaux de ce type, le g-CN présente une large bande d'absorption dans le visible, correspondant à un gap de 2,7eV. A cela est ajouté des propriétés photoluminescentes, avec une émission large dans le bleu ($\lambda_{em}^{max} = 470$ nm). Les rendements quantiques correspondant à cette émission sont généralement de 4,8%, mais peuvent être augmentés d'un facteur quatre dans le cas de couches de quelques feuillets.³³

Ces propriétés semi-conductrices offrent au g-CN de vastes applications dans le domaine de la catalyse. En effet, comme illustré sur la figure I-10, son gap de 2,7 eV et la position des bandes de valence et de conduction permettent d'effectuer différentes réactions redox intéressantes pour l'énergie. Parmi ces réactions, on note la photodissociation de l'eau en hydrogène et oxygène, la photo-réduction de l'oxygène, ainsi que la photo-réduction du CO₂.

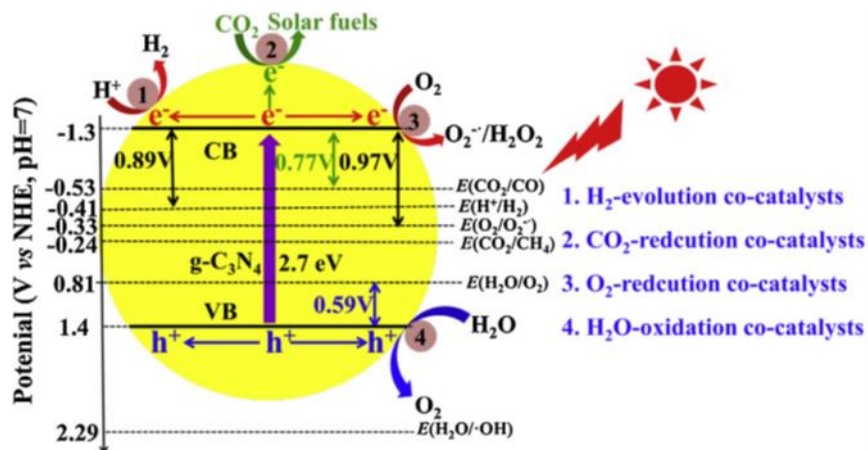


Figure I-10: Représentation du gap du g-CN, de la position de la borne de valence et de conduction, ainsi que des potentiels de quelques demi-réactions redox.³⁴

La découverte de propriétés catalytiques est plutôt récente et a suscité depuis un vif intérêt de la communauté scientifique.¹⁶ Ainsi, plusieurs études ont déjà été menées pour explorer les propriétés photocatalytiques et font aujourd'hui l'objet de plusieurs revues complètes. De manière générale, le rendement quantique catalytique obtenu est relativement faible. Afin de l'améliorer, plusieurs modifications sont réalisées sur le polymère et seront discutées plus loin.

La position de ces bandes permet aussi d'effectuer l'électrocatalyse de plusieurs réactions, notamment celle de la réduction de l'oxygène.^{35,36} Les résultats obtenus montrent que le polymère a en effet une activité catalytique, mais celle-ci reste relativement faible, comparée aux catalyseurs actuels. De plus, lorsque celui-ci est utilisé, la réduction de l'oxygène en eau présente une surtension. Ainsi, comme lors de la photocatalyse, des modifications ont été apportées au g-CN.

Lors de leurs études, B. V. Lotsch et al. ont mis en évidence que les sites catalytiques étaient probablement situés sur des défauts du polymère du type cyanamide.³⁷ Ainsi, certains auteurs visent à minimiser le taux de ramification pour augmenter la quantité de ces défauts.³⁸ Une autre stratégie qui est utilisée est un traitement post-synthèse pour ajouter des défauts au polymère.

I-B-4. Optimisation des propriétés catalytiques

Afin d'augmenter les propriétés catalytiques, plusieurs stratégies ont été utilisées. Alors que certains laboratoires se sont concentrés sur la modification de la structure macroscopique, d'autres se sont focalisés sur la modification du polymère à l'échelle moléculaire.

I-B-4-a. Modification microstructurale

Afin d'améliorer l'activité catalytique apparente d'un matériau, une stratégie est d'augmenter sa surface spécifique.³⁹⁻⁴¹ En effet, un matériau ayant une surface spécifique plus importante absorbera plus efficacement les photons. De plus ce polymère étant insoluble, les réactions n'ont lieu qu'à la surface de celui-ci. Ainsi, sa surface peut être augmentée en utilisant des moules à base de silice ou de carbure de calcium, où la mélamine est polymérisée. (Fig. I-11) Ces moules sont ensuite enlevés via traitement chimique pour laisser apparent la structure mésoporeuse.

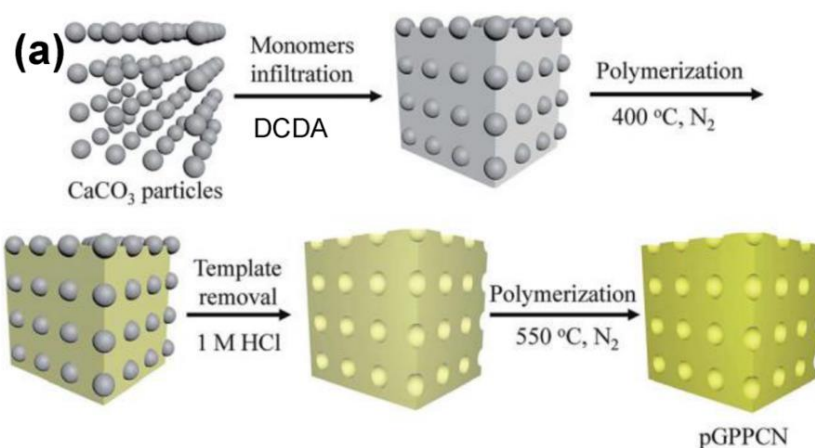


Figure I-11 : illustration de la méthode de synthèse utilisée pour la réalisation de g-CN mésoporeux. DCDA : dicyandiamide ⁴¹

Ainsi, des structures aux géométries variables (fils, sphère, poreux) ont été réalisées, entraînant une amélioration de l'activité apparente. Cette méthode est efficace, mais ne permet pas d'améliorer les propriétés intrinsèques. L'activité apparente est alors limitée à l'activité intrinsèque.

I-B-4-b. Dopage organique

Dans l'objectif d'améliorer les propriétés intrinsèques, des dopages ont été effectués avec différents éléments du tableau périodique.^{34,41,42} Ainsi, des atomes de carbone ou d'azote peuvent être remplacés par différents hétéroatomes tels que le phosphore, le bore, le soufre, l'iode ou l'oxygène. Les atomes de soufre, oxygène, phosphore, bore et iode ont tendance à diminuer le gap, et améliorer la séparation des charges. Le dopage au phosphore permet aussi d'améliorer la conductivité et le rendement quantique de la réduction de H^+ en H_2 . En revanche, le dopage au soufre n'a pas d'impact évident sur le gap ni sur le reste de propriétés. En effet, les différentes publications à ce sujet se divisent et aucune propriété n'est clairement mise en avant. Pour résumer, ces dopages permettent de modifier les propriétés intrinsèques (gap, recombinaison des charges), mais ne permettent pas, à ce jour, d'augmenter significativement l'activité catalytique.

I-B-4-c. Dopage métallique

Afin d'augmenter l'activité catalytique, certaines équipes se sont intéressées à l'ajout de site actif métallique dans la structure du g-CN. Ce dopage peut se faire de différentes manières, soit via l'ajout de nanoparticules métallique (Pt, Co, Pd, etc.^{15,43-46}), soit par l'ajout de cations métalliques coordonnés par les azotes présents dans le polymère.

Lorsque des nanoparticules sont ajoutées au polymère, il y a alors formation d'une hétérojonction. Ainsi, le g-CN sert de colorant pour former la paire électron/trou et les nanoparticules permettent de séparer les charges efficacement et agissent comme sites catalytiques. Dans ce cas, le g-CN n'est pas utilisé directement comme catalyseur, mais les nanoparticules. Ce type de dopage est efficace en termes d'augmentation de l'activité catalytique, mais nous nous intéressons dans cette thèse aux propriétés catalytiques du g-CN. Ainsi, ce type de dopage ne sera pas étudié en détail dans la suite du manuscrit.

Certains auteurs ont procédé à l'ajout de cations métalliques.^{41,42,47} Ainsi des métaux tels que le nickel⁴⁸, le cuivre⁴⁹, le molybdène⁵⁰, le fer⁵¹⁻⁵³, ou le cobalt⁵⁴ ont été ajoutés à la structure du polymère. Pour cela deux méthodes sont employées. L'ajout de cations peut se faire en amont de la synthèse du g-CN. Une solution (généralement aqueuse) est alors préparée contenant le sel métallique et le précurseur azoté (généralement la mélamine). Après agitation, le solvant est évaporé et le solide est chauffé entre 500°C et 550°C, produisant ainsi le polymère dopé. Une autre méthode est de synthétiser le g-CN puis de le disperser dans une solution contenant le sel métallique. De manière générale, la première méthode est la plus commune pour produire du g-CN dopé par des cations métalliques.

Les propriétés qui découlent de ces matériaux sont attrayantes. En effet, on observe dans la majorité des cas, une augmentation des longueurs d'onde absorbées (diminution du gap), une meilleure séparation des charges et une meilleure activité catalytique pour les réactions de réduction de O₂ et de CO₂ et la photodissociation de l'eau. Dans chaque cas, l'ajout de métaux de transition entraîne aussi l'augmentation de la porosité du matériau ainsi qu'une meilleure séparation des feuillets. Ainsi, bien qu'il soit communément admis que l'ajout de métaux permet l'addition d'un site catalytique où les réactifs peuvent se lier, l'augmentation de la surface permettant aussi d'augmenter l'activité apparente du matériau, il est difficile de déterminer l'impact réel du métal sur les propriétés.

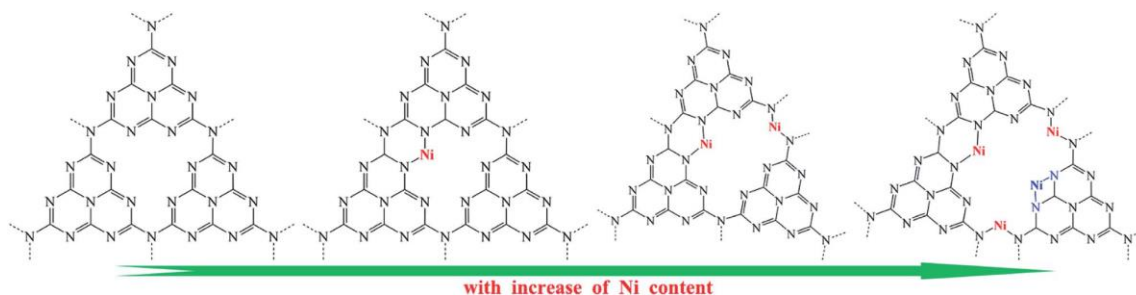


Figure I-12: Positions proposées des atomes de nickel dans la structure du g-CN⁴⁸

A cette incertitude est ajoutée celle de la position du cation. En effet, la plupart de ces études déclarent ou supposent que le cation est complexé par les atomes d'azote du g-CN. La figure I-12 retranscrit les positions proposées par la littérature. Cependant, l'insolubilité du polymère complique la caractérisation de ce type de matériaux et les caractérisations qui sont menées sont celles qui sont appliquées généralement aux matériaux (XPS, DRX, TEM). Les études menées en EDX ont montré une répartition homogène des métaux dans l'échantillon. Les études en DRX et XPS ont montré que les éléments n'étaient pas sous forme d'agrégats métalliques ou d'oxydes métalliques. Ainsi, les auteurs ont conclu que le métal était lié aux heptazines par les liaisons de coordination. Cependant, lorsque des synthèses ont lieu à hautes températures, de nombreuses réactions parallèles peuvent avoir lieu, impliquant la formation de nombreux intermédiaires. Il est ainsi difficile d'affirmer que le complexe métallique se fait par le biais des heptazines. En effet, des défauts peuvent apparaître au sein du polymère et être de bien meilleurs ligands que les heptazines. Par exemple, la fonction cyanamide a déjà été évoquée précédemment et peut se comporter comme ligand des métaux de transition. De même, il est difficile de conclure sur l'état redox du métal après synthèse du polymère.

Ainsi, nous pouvons nous poser les questions suivantes :

- Est-ce qu'une liaison heptazine-métal peut être observée ?
- A quel type de ligand peuvent être comparées les heptazines ? Quelle est la nature de la liaison métal-ligand ?

C'est précisément à ces questions que nous tentons de répondre dans le cadre de cette thèse. Afin de nous affranchir des problèmes de solubilités liés au polymère, nous nous sommes concentrés sur son unité élémentaire, l'heptazine. Celle-ci peut être plus facilement fonctionnalisée grâce à des réactions de chimie organique et caractérisée via des outils de caractérisations différents (Spectrométrie de masse, RMN, etc.).

I-C. Conclusion

Dans ce premier chapitre, un état de l'art a été réalisé sur les propriétés nécessaires à un matériau pour catalyser les réactions importantes dans le domaine de l'énergie, à savoir : la dissociation de l'eau, la réduction de O₂, l'oxydation de H₂ et la réduction de CO₂. Le g-CN possède toutes ces propriétés, son gap de 2,7eV encadre les potentiels redox de ces réactions et il possède une structure permettant une séparation des charges. L'activité catalytique de ce polymère peut être optimisée en augmentant la surface spécifique ou par dopage. Ce dopage peut être réalisé par la substitution d'azote ou de carbone par des hétéroatomes ou par l'ajout de métaux de transition. Nous avons pu voir que l'insolubilité du polymère rend difficile la caractérisation du matériau et qu'il est difficile d'affirmer que le métal est lié à une unité heptazine et de définir la nature de cette liaison. Dans le but de mieux comprendre ces interactions, nous avons choisi une approche « bottom-up ». En étudiant les heptazines et leurs interactions avec les métaux de transition, nous souhaitons mieux comprendre la nature de ces interactions et, à terme, réaliser des catalyseurs plus efficaces.

Références

- (1) Peter, L.; Lewerenz, H.-J. *Photoelectrochemical Water Splitting: Materials, Processes and Architectures*; Royal Society of Chemistry, 2013.
- (2) Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Eisenberg, R. Photocatalytic Generation of Hydrogen from Water Using a Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Chromophore. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (24), 7726–7727. <https://doi.org/10.1021/ja0610683>.
- (3) Elvington, M.; Brown, J.; Arachchige, S. M.; Brewer, K. J. Photocatalytic Hydrogen Production from Water Employing A Ru, Rh, Ru Molecular Device for Photoinitiated Electron Collection. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (35), 10644–10645. <https://doi.org/10.1021/ja073123t>.
- (4) Fajrina, N.; Tahir, M. A Critical Review in Strategies to Improve Photocatalytic Water Splitting towards Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (2), 540–577. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>.
- (5) Nahar, S.; Zain, M. F. M.; Kadhum, A. A. H.; Hasan, H. A.; Hasan, Md. R. Advances in Photocatalytic CO₂ Reduction with Water: A Review. *Materials (Basel)* **2017**, *10* (6). <https://doi.org/10.3390/ma10060629>.
- (6) Xing, J.; Fang, W. Q.; Zhao, H. J.; Yang, H. G. Inorganic Photocatalysts for Overall Water Splitting. *Chemistry – An Asian Journal* **2012**, *7* (4), 642–657. <https://doi.org/10.1002/asia.201100772>.
- (7) Chaojie, S.; Jiujun, Z. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction.
- (8) Wu, J.; Nabaee, Y.; Muthukrishnan, A.; Ohsaka, T. Electrochemical Deposition and Dissolution of Fe Species for N-Doped Carbon to Understand the Degradation Mechanism of Pt-Free Oxygen Reduction Catalysts. *Electrochimica Acta* **2016**, *214*, 307–312. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.006>.
- (9) He, Q.; Mugadza, T.; Kang, X.; Zhu, X.; Chen, S.; Kerr, J.; Nyokong, T. Molecular Catalysis of the Oxygen Reduction Reaction by Iron Porphyrin Catalysts Tethered into Nafion Layers: An Electrochemical Study in Solution and a Membrane-Electrode-Assembly Study in Fuel Cells. *Journal of Power Sources* **2012**, *216* (Supplement C), 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.043>.

- (10) Stacy, J.; Regmi, Y. N.; Leonard, B.; Fan, M. The Recent Progress and Future of Oxygen Reduction Reaction Catalysis: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *69*, 401–414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.135>.
- (11) Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (46), 17886–17892. <https://doi.org/10.1021/jp047349j>.
- (12) Spiegel, R. J. Platinum and Fuel Cells. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* **2004**, *9* (5), 357–371. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2004.07.001>.
- (13) Du, P.; Eisenberg, R. Catalysts Made of Earth-Abundant Elements (Co, Ni, Fe) for Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5* (3), 6012–6021. <https://doi.org/10.1039/C2EE03250C>.
- (14) Mishra, A.; Mehta, A.; Basu, S.; Shetti, N. P.; Reddy, K. R.; Aminabhavi, T. M. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Metal-Free Photocatalysts for Water Splitting: A Review. *Carbon* **2019**, *149*, 693–721. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.104>.
- (15) Ye, S.; Wang, R.; Wu, M.-Z.; Yuan, Y.-P. A Review on G-C₃N₄ for Photocatalytic Water Splitting and CO₂ Reduction. *Applied Surface Science* **2015**, *358*, 15–27. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.173>.
- (16) Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takane, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nature Materials* **2009**, *8* (1), 76–80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>.
- (17) Ye, S.; Wang, R.; Wu, M.-Z.; Yuan, Y.-P. A Review on G-C₃N₄ for Photocatalytic Water Splitting and CO₂ Reduction. *Applied Surface Science* **2015**, *358*, 15–27. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.173>.
- (18) Liebig, J. Über Einige Stickstoff - Verbindungen,“. *Ann. Pharm. (Lemgo, Ger.)* **1834**, *10*, 1–47. <https://doi.org/10.1002/jlac.18340100102>.
- (19) Franklin, E. C. THE AMMONO CARBONIC ACIDS. *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44* (3), 486–509. <https://doi.org/10.1021/ja01424a007>.
- (20) Pauling, L.; Sturdivant, J. H. The Structure of Cyameluric Acid, Hydromelonic Acid and Related Substances. *Proc Natl Acad Sci U S A* **1937**, *23* (12), 615–620.
- (21) Kroke, E.; Schwarz, M.; Horath-Bordon, E.; Kroll, P.; Noll, B.; Norman, A. D. Tri-s-Triazine Derivatives. Part I. From Trichloro-Tri-s-Triazine to Graphitic C₃N₄ Structures. *New J. Chem.* **2002**, *26* (5), 508–512. <https://doi.org/10.1039/B111062B>.
- (22) Sehnert, J.; Baerwinkel, K.; Senker, J. Ab Initio Calculation of Solid-State NMR Spectra for Different Triazine and Heptazine Based Structure Proposals of g-C₃N₄. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (36), 10671–10680. <https://doi.org/10.1021/jp072001k>.
- (23) Maeda, K.; Wang, X.; Nishihara, Y.; Lu, D.; Antonietti, M.; Domen, K. Photocatalytic Activities of Graphitic Carbon Nitride Powder for Water Reduction and Oxidation under Visible Light. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (12), 4940–4947. <https://doi.org/10.1021/jp809119m>.
- (24) Ji, H.; Chang, F.; Hu, X.; Qin, W.; Shen, J. Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol over g-C₃N₄ under Visible Light Irradiation. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *218*, 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.033>.
- (25) Yan, S. C.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. Photodegradation Performance of G-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine. *Langmuir* **2009**, *25* (17), 10397–10401. <https://doi.org/10.1021/la900923z>.
- (26) Zhang, G.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, X. Polycondensation of Thiourea into Carbon Nitride Semiconductors as Visible Light Photocatalysts. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (16), 8083–8091. <https://doi.org/10.1039/C2JM00097K>.
- (27) Dong, F.; Wang, Z.; Sun, Y.; Ho, W.-K.; Zhang, H. Engineering the Nanoarchitecture and Texture of Polymeric Carbon Nitride Semiconductor for Enhanced Visible Light

- Photocatalytic Activity. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *401*, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.034>.
- (28) Lotsch, B. V.; Döblinger, M.; Sehnert, J.; Seyfarth, L.; Senker, J.; Oeckler, O.; Schnick, W. Unmasking Melon by a Complementary Approach Employing Electron Diffraction, Solid-State NMR Spectroscopy, and Theoretical Calculations—Structural Characterization of a Carbon Nitride Polymer. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (17), 4969–4980. <https://doi.org/10.1002/chem.200601759>.
- (29) Tyborski, T.; Merschjann, C.; Orthmann, S.; Yang, F.; Lux-Steiner, M.-C.; Schedel-Niedrig, T. Crystal Structure of Polymeric Carbon Nitride and the Determination of Its Process-Temperature-Induced Modifications. *J. Phys.: Condens. Matter* **2013**, *25* (39), 395402. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/39/395402>.
- (30) Algara-Siller, G.; Severin, N.; Chong, S. Y.; Björkman, T.; Palgrave, R. G.; Laybourn, A.; Antonietti, M.; Khimyak, Y. Z.; Krasheninnikov, A. V.; Rabe, J. P.; et al. Triazine-Based Graphitic Carbon Nitride: A Two-Dimensional Semiconductor. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (29), 7450–7455. <https://doi.org/10.1002/anie.201402191>.
- (31) Dai, H.; Gao, X.; Liu, E.; Yang, Y.; Hou, W.; Kang, L.; Fan, J.; Hu, X. Synthesis and Characterization of Graphitic Carbon Nitride Sub-Microspheres Using Microwave Method under Mild Condition. *Diamond and Related Materials* **2013**, *38*, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.06.012>.
- (32) Zhang, Y.; Thomas, A.; Antonietti, M.; Wang, X. Activation of Carbon Nitride Solids by Protonation: Morphology Changes, Enhanced Ionic Conductivity, and Photoconduction Experiments. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (1), 50–51. <https://doi.org/10.1021/ja808329f>.
- (33) Zhang, X.; Xie, X.; Wang, H.; Zhang, J.; Pan, B.; Xie, Y. Enhanced Photoresponsive Ultrathin Graphitic-Phase C₃N₄ Nanosheets for Bioimaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (1), 18–21. <https://doi.org/10.1021/ja308249k>.
- (34) Wen, J.; Xie, J.; Chen, X.; Li, X. A Review on G-C₃N₄-Based Photocatalysts. *Applied Surface Science* **2017**, *391*, 72–123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>.
- (35) Mansor, N.; Miller, T. S.; Dedigama, I.; Jorge, A. B.; Jia, J.; Brázdová, V.; Mattevi, C.; Gibbs, C.; Hodgson, D.; Shearing, P. R.; et al. Graphitic Carbon Nitride as a Catalyst Support in Fuel Cells and Electrolyzers. *Electrochimica Acta* **2016**, *222*, 44–57. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.008>.
- (36) Tahir, M.; Mahmood, N.; Zhu, J.; Mahmood, A.; Butt, F. K.; Rizwan, S.; Aslam, I.; Tanveer, M.; Idrees, F.; Shakir, I.; et al. One Dimensional Graphitic Carbon Nitrides as Effective Metal-Free Oxygen Reduction Catalysts. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 12389. <https://doi.org/10.1038/srep12389>.
- (37) Lau, V. W.; Moudrakovski, I.; Botari, T.; Weinberger, S.; Mesch, M. B.; Duppel, V.; Senker, J.; Blum, V.; Lotsch, B. V. Rational Design of Carbon Nitride Photocatalysts by Identification of Cyanamide Defects as Catalytically Relevant Sites. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12165. <https://doi.org/10.1038/ncomms12165>.
- (38) Lau, V. W.; Mesch, M. B.; Duppel, V.; Blum, V.; Senker, J.; Lotsch, B. V. Low-Molecular-Weight Carbon Nitrides for Solar Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (3), 1064–1072. <https://doi.org/10.1021/ja511802c>.
- (39) Goettmann, F.; Thomas, A.; Antonietti, M. Metal-Free Activation of CO₂ by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *46* (15), 2717–2720. <https://doi.org/10.1002/anie.200603478>.
- (40) Zheng, Y.; Jiao, Y.; Chen, J.; Liu, J.; Liang, J.; Du, A.; Zhang, W.; Zhu, Z.; Smith, S. C.; Jaroniec, M.; et al. Nanoporous Graphitic-C₃N₄@Carbon Metal-Free Electrocatalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (50), 20116–20119. <https://doi.org/10.1021/ja209206c>.
- (41) Ong, W.-J.; Tan, L.-L.; Ng, Y. H.; Yong, S.-T.; Chai, S.-P. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We

- a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chem. Rev.* **2016**, *116* (12), 7159–7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>.
- (42) Jiang, L.; Yuan, X.; Pan, Y.; Liang, J.; Zeng, G.; Wu, Z.; Wang, H. Doping of Graphitic Carbon Nitride for Photocatalysis: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *217*, 388–406. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.003>.
- (43) Ganesan, P.; Prabu, M.; Sanetuntikul, J.; Shanmugam, S. Cobalt Sulfide Nanoparticles Grown on Nitrogen and Sulfur Codoped Graphene Oxide: An Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reactions. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (6), 3625–3637. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00154>.
- (44) Li, H.; Xu, Y.; Sitanimaluwa, H.; Wasalathilake, K.; Galpaya, D.; Yan, C. Cu Nanoparticles Supported on Graphitic Carbon Nitride as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Chinese Journal of Catalysis* **2017**, *38* (6), 1006–1010. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62764-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62764-5).
- (45) Bai, F.; Huang, H.; Tan, Y.; Hou, C.; Zhang, P. One-Step Preparation of N-Doped Graphene/Co Nanocomposite as an Advanced Oxygen Reduction Electrocatalyst. *Electrochimica Acta* **2015**, *176*, 280–284. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.010>.
- (46) Konda, S. K.; Amiri, M.; Chen, A. Photoassisted Deposition of Palladium Nanoparticles on Carbon Nitride for Efficient Oxygen Reduction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (27), 14467–14473. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02080>.
- (47) Shcherban, N. D. Preparation, Physicochemical Properties, and Functional Characteristics of Carbon Nitride: A Review. *Theor Exp Chem* **2016**, *52* (5), 265–284. <https://doi.org/10.1007/s11237-016-9478-2>.
- (48) Deng, P.; Xiong, J.; Lei, S.; Wang, W.; Ou, X.; Xu, Y.; Xiao, Y.; Cheng, B. Nickel Formate Induced High-Level in Situ Ni-Doping of g-C₃N₄ for a Tunable Band Structure and Enhanced Photocatalytic Performance. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (39), 22385–22397. <https://doi.org/10.1039/C9TA04559G>.
- (49) Li, Z.; Kong, C.; Lu, G. Visible Photocatalytic Water Splitting and Photocatalytic Two-Electron Oxygen Formation over Cu- and Fe-Doped g-C₃N₄. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (1), 56–63. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09469>.
- (50) Wang, Y.; Xu, Y.; Wang, Y.; Qin, H.; Li, X.; Zuo, Y.; Kang, S.; Cui, L. Synthesis of Mo-Doped Graphitic Carbon Nitride Catalysts and Their Photocatalytic Activity in the Reduction of CO₂ with H₂O. *Catalysis Communications* **2016**, *74*, 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.10.029>.
- (51) Ye, X.; Cui, Y.; Qiu, X.; Wang, X. Selective Oxidation of Benzene to Phenol by Fe-CN/TS-1 Catalysts under Visible Light Irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *152–153*, 383–389. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.050>.
- (52) Li, Z.; Kong, C.; Lu, G. Visible Photocatalytic Water Splitting and Photocatalytic Two-Electron Oxygen Formation over Cu- and Fe-Doped g-C₃N₄. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (1), 56–63. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09469>.
- (53) Tonda, S.; Kumar, S.; Kandula, S.; Shanker, V. Fe-Doped and -Mediated Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Performance under Natural Sunlight. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (19), 6772–6780. <https://doi.org/10.1039/C3TA15358D>.
- (54) Zheng, Y.; Jiao, Y.; Zhu, Y.; Cai, Q.; Vasileff, A.; Li, L. H.; Han, Y.; Chen, Y.; Qiao, S.-Z. Molecule-Level g-C₃N₄ Coordinated Transition Metals as a New Class of Electrocatalysts for Oxygen Electrode Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (9), 3336–3339. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b13100>.

Chapitre II

Les heptazines : Réactivité et applications

Les heptazines (aussi appelées tri-s-triazines) sont les monomères du g-CN. (fig. II-1) Elles sont constituées de trois cycles aromatiques fusionnés où les atomes d'azote et de carbones se succèdent périodiquement. Ces molécules organiques aromatiques sont encore peu étudiées par la communauté scientifique. En effet, bien que la découverte de leur structure remonte à 1937 par Pauling et Sturdivant par DRX¹, relativement peu d'articles se sont focalisés sur l'étude de telles molécules. En comparaison, les études sur le g-CN font l'objet de près de 150 000 articles et revues, alors que le terme « heptazine » fait l'objet de moins d'une centaine d'articles.

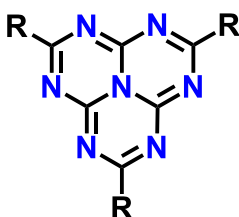


Figure II-1: Représentation de l'unité heptazine

Dans le passé, de nombreux scientifiques se sont intéressés aux heptazines et leurs dérivés, tels que Jacob Berzelius, Justus Von Liebig et plus tard Linus Pauling. Une heptazine est d'ailleurs dessinée sur le tableau noir de L. Pauling, où elle est substituée par deux hydroxyles et un azide. Elle figure toujours sur ce tableau, gardé intacte et a été surnommée : « La molécule mystérieuse de Pauling ». Elle doit ce surnom au fait qu'elle n'a encore jamais été synthétisée, et qu'on ne sait pas exactement pour quelle raison elle a été représentée.

Nous avons vu plus tôt que le g-CN présente de nombreuses propriétés catalytiques. Les heptazines étant les unités de base de ce polymère, nous avons choisi de centrer notre étude sur ces molécules afin de mieux comprendre les propriétés du g-CN. Toutefois, cette stratégie est encore peu utilisée par la communauté scientifique. En effet, une grande partie des recherches concernant ce polymère est aujourd'hui effectuée par des chimistes du solide, s'intéressant aux applications potentielles du polymère. Cela peut expliquer la faible quantité d'articles relatant de la chimie des heptazines.

Dans cette thèse, nous souhaitons étudier le comportement de dérivés heptazines vis-à-vis des métaux de transition et du graphène. Pour cela, il est nécessaire de fonctionnaliser les heptazines avec différents groupements. Nous avons donc besoin d'un synthon permettant l'ajout de ces groupements de manière sélective. Ainsi, dans une première partie de ce chapitre, nous décrirons la synthèse des heptazines ainsi que leurs réactivités, afin de choisir un synthon efficace. Dans une seconde partie, nous nous interrogerons sur les propriétés des heptazines et leurs applications envisageables.

II-A. Synthèse et réactivité des heptazines

La chimie des heptazines utilise majoritairement deux précurseurs aisés à préparer : le g-CN et le melem. Bien que ces composés soient relativement inertes, après hydrolyse, il est possible d'accéder à des molécules permettant d'être fonctionnalisées plus facilement. Nous les passerons en revue afin de déterminer quel synthon est le plus approprié à notre étude.

II-A-1. Synthèse d'heptazines sans polymérisation (R = H)

L'heptazine la plus simple, substituée par des hydrogènes, a été synthétisée, isolée et caractérisée par l'équipe de N. J. Leonard en 1982. Cette synthèse a permis d'accéder à la structure par DRX d'une molécule d'heptazine non substituée.²(fig. II-2)

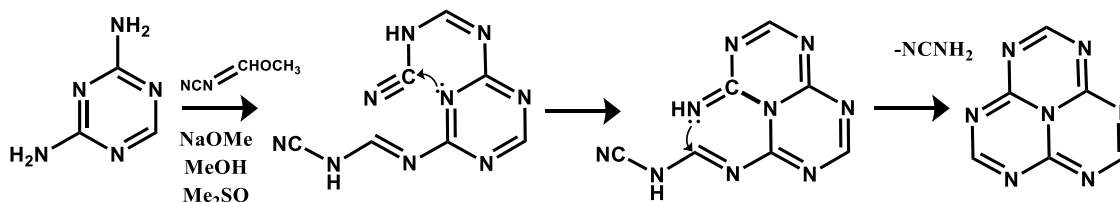


Figure II-2: Synthèse de l'unité heptazine substituée par des hydrogènes.²

Cette molécule non substituée a permis d'obtenir des informations sur le cycle heptazine. Les études DRX permettent de montrer que la molécule est plane et que l'ensemble des atomes sont hybridés sp^2 . Concernant les propriétés physico-chimiques, les analyses en spectroscopie UV-Vis et fluorescence du produit jaune obtenu indiquent que les transitions dans le visible sont intrinsèques au cycle heptazine et non au polymère. Cette molécule est un modèle pour mieux comprendre les propriétés qui peuvent être attendues, cependant, elle est très peu réactive. Aussi, nous avons besoin d'un précurseur permettant de fonctionnaliser aisément et sélectivement ces molécules.

II-A-2. Melem (R = NH₂)

II-A-2-a. Synthèse

Le melem (aussi appelé tri-amino-tri-s-triazine) est un produit obtenu lors de la synthèse du g-CN par traitement thermique. Il peut être obtenu à partir de précurseurs azotés (fig. II-3) en limitant la température à 400°C lors du traitement thermique.³⁻⁵

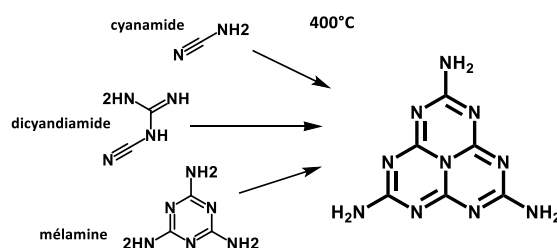


Figure II-3: Synthèse du melem à partir de différents précurseurs azotés : cyanamide, dicyandiamide et mélamine.

Ces synthèses libèrent de l'ammoniac gazeux et plusieurs mécanismes ont été proposés pour décrire la condensation des précurseurs azotés en melem.⁶⁻⁹ Toutefois, mise à part la mélamine,¹⁰ aucun intermédiaire n'a pu être isolé.

II-A-2-b. Structure et propriétés

Le melem est l'heptazine la plus simple substituée par des azotes. Sa structure a pu être déterminée via DRX sur monocristaux.¹¹ Dans la maille du cristal, les plans des heptazines sont parallèles, et une triazine de chaque cycle se superpose à une autre, formant un empilement en escalier. La distance entre chaque plan est de 3,27Å, comparable aux distances entre les feuillettes de graphite (3,35 Å), traduisant de la présence d'interactions π entre les heptazines. Des liaisons hydrogène sont aussi présentes au sein de la structure (fig. II-4), reliant ainsi chaque molécule à trois molécules voisines.¹¹ Tous les atomes du cycle sont hybridés sp^2 et sont dans un plan avec un écart type moyen de 0,009 Å. Les liaisons qui lient l'azote central aux carbones sont de 1,40 Å, traduisant de leurs natures intermédiaires entre la liaison simple et double. Les autres distances C-N au sein de l'heptazine sont de 1,32-1,36 Å, caractéristiques d'une double liaison. Ces distances sont semblables à celles observées pour la mélamine (1,33-1,36 Å).¹² Aussi, les distances entre les carbones et les azotes des NH₂ sont de 1,32 Å. Les NH₂ forment un plan, quasiment coplanaires avec l'heptazine, les angles dièdres H-N-C-N étant de 7° en moyenne. Ces données nous indiquent que les azotes périphériques sont hybridés sp^2

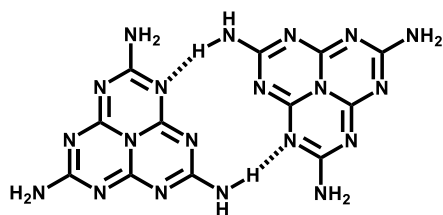


Figure II-4: Représentations de deux molécules de melem liée par des liaisons hydrogènes.

Ces liaisons hydrogène sont responsables de l'insolubilité du melem dans la plupart des solvants organiques. Il peut toutefois être solubilisé partiellement dans le DMSO, où l'eau résiduelle permet de briser ces liaisons hydrogène pour former de l'hydrate de melem.¹³

II-A-2-c. Réactivité

Bien que le melem soit plus réactif que l'heptazine synthétisée par N.J. Léonard (R=H), celui-ci reste relativement inerte. Son insolubilité dans les solvants organiques empêche un grand nombre de réactions en phase homogène. De plus, l'hybridation sp^2 des azotes des fonctions amines en périphérie rend les doublets de ces azotes peu disponibles pour des réactions des substitutions nucléophiles.

Toutefois, plusieurs réactions ont été réalisées en utilisant des composés très réactifs. Ces synthèses sont représentées dans la figure II-5 et mettent en jeu des dichlorures d'acides¹⁴, du pentachlorure de phosphore¹⁵, de l'hydrazine¹⁶ et de la potasse¹⁷. Toutes ces réactions ont lieu à haute température et ne mènent pas toujours à de bons rendements.

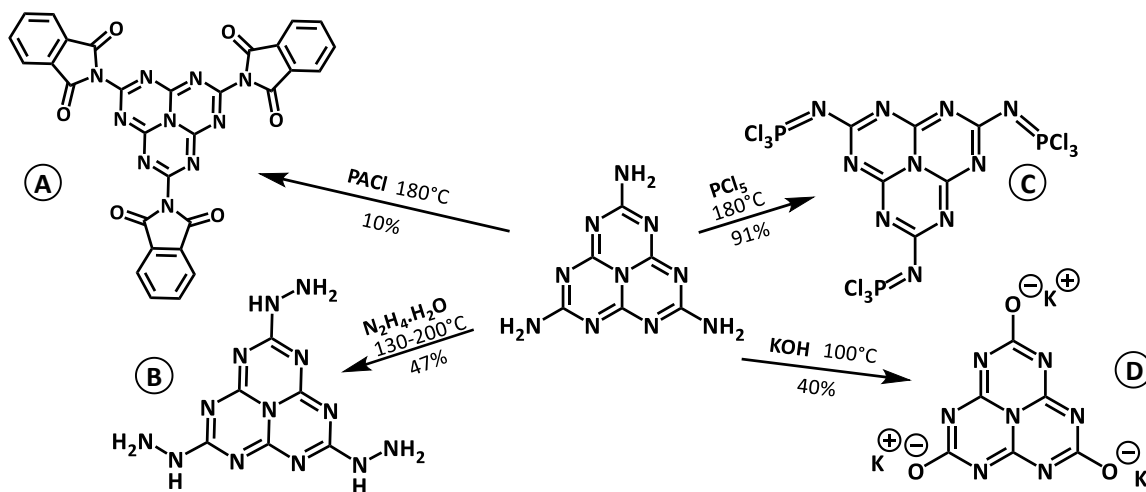


Figure II-5: Réactions décrites dans la littérature à partir du melem. Le produit A est obtenu par la condensation du chlorure de phthaloyle. Le produit B via la réaction de l'hydrazine en autoclave. Le produit C via une réaction de Kirsanov avec le pentachlorure de phosphore. Le produit D par traitement par la potasse aqueuse à chaud. Les pourcentages en noir correspondent aux rendements obtenus.

La faible réactivité du melem et son insolubilité ne permettent pas de l'envisager comme un synthon pour la suite de notre étude. Cependant, deux composés issus du melem, le cyamérulate de potassium (fig. II-5-D) et le 2,5,8-trihydrazino-s-heptazine (fig. II-5-B), présentent par la suite une réactivité permettant d'accéder à des synthons plus réactifs.

II-A-3. Synthèse du 2,5,8-tris(3,5-diethyl-pyrazolyl)heptazine (R = 3,5-diethyl-pyrazolyl)

Récemment, un nouveau synthon, le 2,5,8-tris(3,5-diethyl-pyrazolyl)-s-heptazine, a été décrit dans la littérature par Galmiche et al.¹⁸ Ce nouveau composé est issu de la condensation de la 3,5-heptazinedione sur la 2,5,8-trihydrazino-s-heptazine, en présence d'acide p-toluènesulfonique, à l'état solide. (fig. II-6)

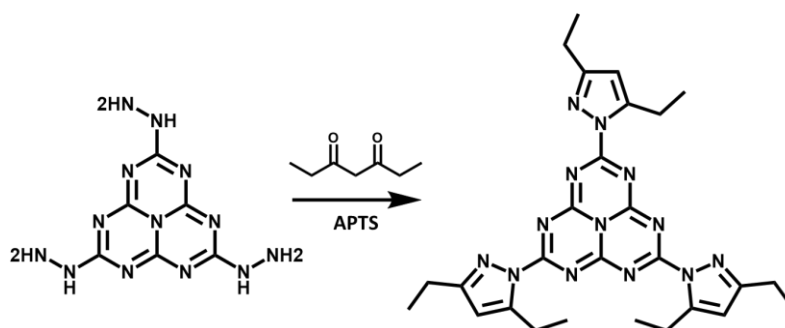


Figure II-6: synthèse du 2,5,8-tris(3,5-diethyl-pyrazolyl)heptazine à partir de la 2,5,8-trihydrazino-s-heptazine.

Les diethylpyrazoles sont alors utilisés comme groupements partant. La réactivité de ce synthon a été mise en valeur avec différents nucléophiles tels que des thiols et des amines (rendement entre 22% et 75%). Cependant, il n'a pas été montré de possibilité de substituer sélectivement ces groupements pyrazolyles.

II-A-4. Cyamérulate de potassium et acide cyamérulique (R = OK, OH)

Le cyamérulate de potassium est obtenu via un traitement à ébullition du melem ou du g-CN dans la potasse concentrée.¹⁷ Mise en évidence en 1850 par Henneberg, cette méthode est encore la plus utilisée aujourd'hui pour obtenir ce composé.^{19,20} La même synthèse est réalisable en utilisant de la soude, et mène au cyamérulate de sodium.²¹ Ces synthèses sont aisées, car les produits obtenus cristallisent lorsque la température de la solution diminue.

Ce sel peut être protoné en utilisant un acide fort pour obtenir l'acide cyamérulique²². Cet acide a permis de mieux comprendre les propriétés de l'heptazine, notamment en mesurant et comparant les pKa avec d'autres acides, structurellement comparable. Ainsi, les pKa de l'acide cyamérulique sont de 3,0, 6,2 et 9,0, bien plus bas que pour l'acide cyanurique (homologue avec une triazine) pour lequel on obtient 6,9, 11,4 et 13,5. Cette différence s'explique par la

délocalisation des charges négatives des oxygènes déprotonés qui se fait plus facilement sur le cycle heptazine que sur le cycle triazine. Les formes tautomères (17 au total), plus nombreuses pour l'heptazine que pour la triazine, permettent de comprendre pourquoi la délocalisation est plus efficace dans le cas de l'heptazine. Parmi ces formes, deux sont particulièrement importantes et révèlent la nature électroattractrice du cycle heptazine. (fig. II-7).²⁰

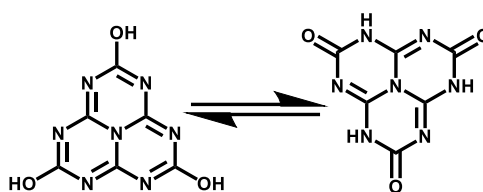


Figure II-7: Formes tautomères de l'acide cyaméruilique.

Des calculs DFT ainsi que des études par DRX sur l'acide cyaméruilique ont permis de déterminer que la forme oxo était privilégiée.²³ En effet, la différence d'énergie calculée entre la forme hydroxo et la forme oxo est de $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, en faveur de la forme oxo. De même, les études DRX sur poudre et RMN ^1H , ^{13}C et ^{15}N ont montré qu'en phase solide les protons sont localisés sur le cycle heptazine.^{24,25}

La forme oxo n'étant pas réactive, la plupart des réactions utilisant l'acide cyaméruilique ou le cyaméruilate mettent en jeu la forme hydroxo. Elle nécessite donc un apport de chaleur afin de passer cette barrière d'énergie entre les deux formes tautomères.^{20,21,26} La faible réactivité de cette molécule ne permet pas de l'utiliser pour fonctionnaliser efficacement l'heptazine. En revanche, elle permet de former le chlorure de cyaméruil, bien plus réactif.

II-A-5. Chlorure de cyaméruil (R = Cl)

Le chlorure de cyaméruil est aujourd'hui le synthon le plus utilisé pour fonctionnaliser des heptazines. Il permet de fonctionnaliser les heptazines par de nombreux groupements différents.

II-A-5-a. Synthèse, structure et propriétés

Afin de synthétiser cette molécule, le cyaméruilate de potassium ou l'acide cyaméruilique est traité par du pentachlorure de phosphore. Cette synthèse a été mise en évidence pour la première fois en 1940 par Redermann et Lucas²⁶. Les analyses par DRX de cette molécule ont montré que comme le cas du melem, les atomes de l'heptazine sont dans le même plan²⁷. L'ajout de chlore ne modifiant que très peu la structure du cœur heptazine. La distance C-Cl de $1,73\text{Å}$ est caractéristique des chlores liés à un cycle aromatiques.²⁸

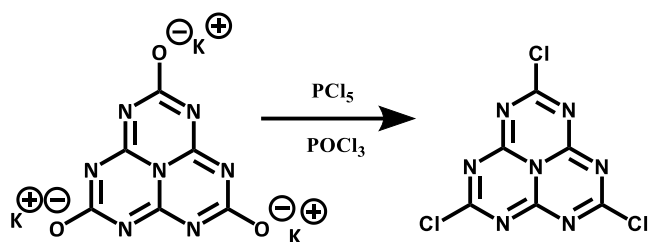


Figure II-8: Synthèse du chlorure de cyaméruyl à partir du cyaméruate de potassium.

Le caractère électroattracteur de l'heptazine fait des chlores en périphérie de très bons groupements partants. Ces chlores peuvent alors être substitués facilement par différents hétéroatomes. Dû à sa forte réactivité, le chlorure de cyaméruyl est souvent comparé à un chlorure d'acide.

II-A-5-b. Réactivité

Formation de liaisons carbone_{heptazine}-carbone

La création de liaisons C-C via des réactifs de grignards ou via des réactions de Wurts-Fittig avec un bromo-alcane n'a pas pu être réalisée.²⁹ Cela peut s'expliquer par l'instabilité de l'intermédiaire chargé, formé lors de ces réactions qui impliquent des mécanismes d'addition-élimination.

En revanche, des liaisons C-C peuvent être réalisées en utilisant des réactions de type « Friedel-Craft » avec AlCl_3 . Ces réactions, décrites par Schroeder et Kober en 1962, permettent l'addition du benzène et des dérivés alkylés du benzène.²⁹ Les rendements de la synthèse dépendent alors de la symétrie du groupement aromatique utilisé. Les molécules symétriques telles que le benzène et le mésitylène mènent à un seul produit avec des rendements supérieurs à 60%. En revanche des aromatiques dissymétriques conduisent à la formation de plusieurs isomères, pouvant faire chuter drastiquement le rendement.^{30,31} (figure II-9) Les réactions de Friedel-Craft restent le seul moyen connu pour former des liaisons C-C avec l'heptazine.

La formation de liaison C-C est intéressante pour notre étude, car celles-ci sont généralement stables. Cependant, les substituants que l'on peut mettre en œuvre avec les réactions de Friedel-Craft sont limités et aucune sélectivité n'a été mise en évidence à ce jour. De cette manière, bien que les rendements obtenus soient généralement supérieurs à 50%, l'addition de tels substituants liés par des carbones n'est pas intéressante pour nos applications.

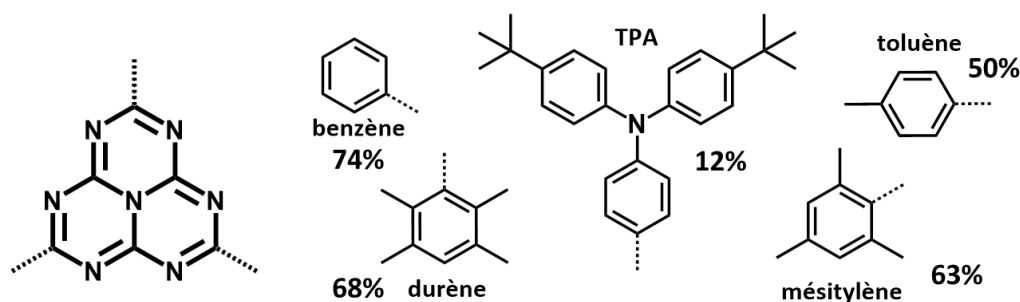


Figure II-9 : Représentation de l'heptazine et des substitués par des réactions Friedel-Craft. Les pourcentages représentent les rendements obtenus lors de la réaction.

Formation de liaisons carbone_{heptazine}-oxygènes

Le chlorure de cyaméruyl offre la possibilité de réaliser des réactions de substitution nucléophile utilisant des alcools. Ces synthèses ont été mises en évidence par Schroeder et Kober en utilisant des alcools aliphatiques et aromatiques (fig. II-10).²⁹

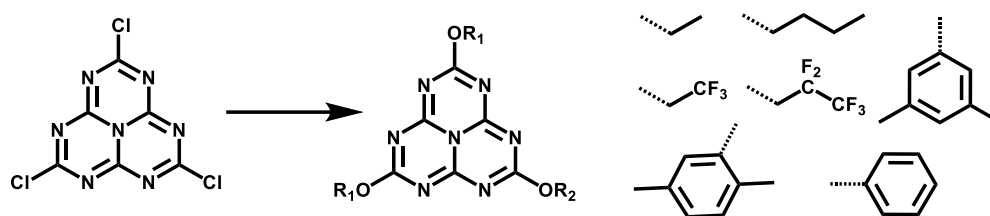


Figure II-10 : Réaction de substitution par des alcools. Dans chaque cas $R_1=R_2$, sauf pour l'éthanol où $R_2=OH$.

Pour obtenir le produit final, Kober *et al.* ont solubilisé le réactif dans une solution d'alcoolate de sodium pour les substitutions par des alcools aliphatiques et fluorés. Pour les alcools aromatiques, les alcools ont été utilisés sans déprotonation préliminaire. Ces réactions ont lieu à ébullition en utilisant les alcools comme réactif et comme solvant.

Parmi les produits obtenus, la majeure partie sont des heptazines trisubstituées par des groupements identiques. Cependant, la synthèse dans l'éthanol a mené à l'obtention d'une heptazine dissymétrique, où une position est occupée par un hydroxyle et les deux autres par des groupements éthanols.

L'utilisation d'alcool pour réaliser des réactions de substitutions nucléophiles avec le chlorure de cyaméruyl peut apporter une sélectivité, cependant celle-ci a été très peu exploitée à ce jour. Bien que cet élément soit capable de complexer certains métaux de transition, la position de celui-ci après substitution n'est pas idéale pour la formation de ligands (cf. Chapitre 4). De plus la valence de l'oxygène est relativement faible et ne permet pas de fonctionnaliser l'heptazine avec plusieurs groupements.

Formation de liaisons carbone_{heptazine}-soufres et carbone_{heptazine}-sélénium

Outre le carbone et l'oxygène, Kober *et al.* ont aussi exploré la réactivité du chlorure de cyamérulyl avec des composés soufrés et sélénisés.³² Les réactions de substitution utilisent des thiols et sélénols aromatiques comme nucléophiles et mènent à des heptazines tri-substituées avec des rendements modérés. (54-69%)

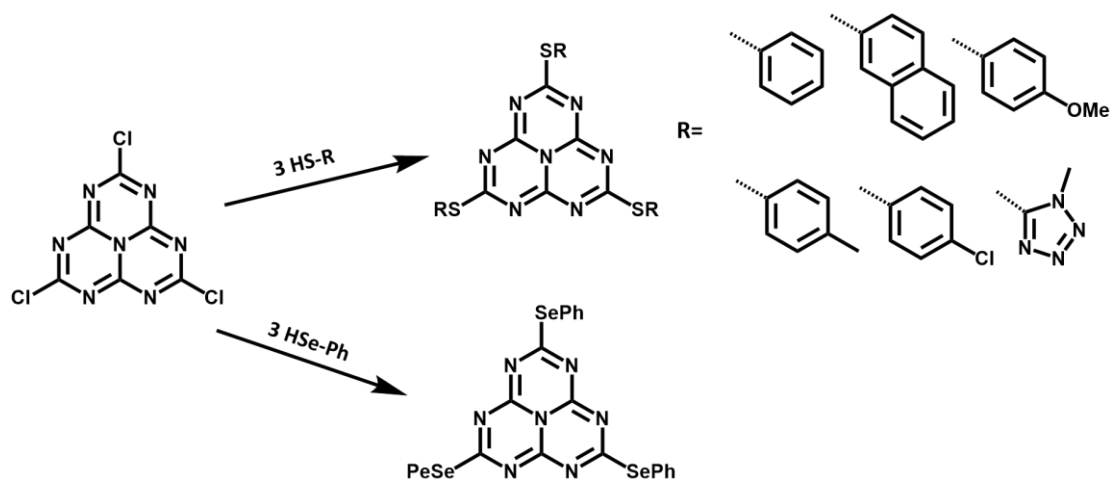


Figure II-11: Synthèses des dérivés heptazines substitués par des groupements soufrés et sélénisés

Les réactions sont réalisées avec un excès de thiol ou sélénol dans le mésitylène à ébullition. Les produits obtenus présentent une stabilité thermique jusqu'à 300 °C, ce qui permet de les purifier par sublimation.

L'ajout de soufre dans la structure des heptazines est intéressant, notamment pour la formation de complexes avec des métaux de transition. En effet, le soufre est un élément connu pour son affinité avec ces métaux. En revanche, bien que les rendements obtenus soient satisfaisants, cet élément possède les mêmes inconvénients que l'oxygène : la position du soufre, après substitution, n'est pas idéale pour la formation de ligand et aucune sélectivité n'a été mise en évidence. Ainsi, d'autres éléments doivent être considérés pour substituer le chlore.

Formation de liaisons carbone_{heptazine}-azotes

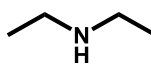
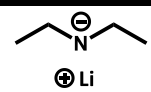
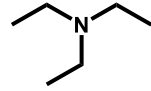
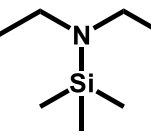
Deux fonctions azotées permettent de substituer les heptazines, les fonctions azoture et les fonctions amines. L'azoture d'heptazine est obtenu en solubilisant le chlorure de cyamérulyl dans l'azoture de triméthylsilyl.³³ Les azotures permettent de réaliser des substitutions électrophiles sur le premier azote et des substitutions nucléophile sur l'azote en bout de chaîne. Il faut noter que ce même produit peut être obtenu à partir du dérivé hydrazine de l'heptazine, en le traitant avec NaNO₂ en milieu acide.¹⁶ A ce jour, aucune sélectivité n'a été mise en évidence avec de type de composés.

La substitution mettant en jeu des amines est la plus contrôlée en utilisant le chlorure de cyaméruyl. Encore une fois Kober et al. ont joué un rôle important, puisqu'ils sont les premiers à avoir synthétisé des heptazines symétriques et dissymétriques substituées par des amines.²⁹ Il a ensuite fallu attendre 44 ans pour que d'autres dérivés soient synthétisés et caractérisés, notamment par Schwarzer et Kroke.^{34,35}

Une avancée majeure en matière de sélectivité de la substitution des heptazines a été réalisée par Adrien Zambon.³⁶ En effet, une partie de ses travaux de thèse a été d'investiguer quelles étaient les meilleures conditions pour obtenir une substitution sélective sur une position de l'heptazine par des amines.

Plusieurs réactifs ont alors été considérés, tel que les amines secondaires, les amidures les amines tertiaires et enfin les amines silylées. Pour limiter les gênes stériques, les réactifs choisis sont tous dérivés de la diéthylamine. Les réactions ont été réalisées en utilisant plusieurs solvants à différentes températures. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II-1.

Tableau II-1: Récapitulatif de la sélectivité obtenue lors de la substitution par des dérivés amines sur le chlorure de cyaméruyl.

Réactifs	Températures (°C)	Solvants	Bases	Sélectivités (%)
	-100	Toluène	Et ₂ NH	59,7
			DIPEA	100
			CsCO ₃	57,5
		THF	Et ₂ NH	61,6
			DIPEA	94,2
			CsCO ₃	41,2
	-100	Toluène		44,3
		THF		84,5
	110	Toluène		68,7
	66	THF		
	T _{ambient}	Toluène		82,2
	110			77,0
	T _{ambient}	THF		85,4
	66			95,1

Cette étude a ainsi montré que les conditions offrant les meilleures sélectivités (>90%) sont :

- les amines silylées à reflux dans le THF
- les amines secondaires avec la di(isopropyl)amine comme base, à -100°C, dans le toluène ou le THF.

La gamme d'amines silylées commerciales étant limitée et leurs prix plus élevés, les amines secondaires sont privilégiées. La sélectivité des amines secondaire a pu être vérifiée en utilisant d'autres amines aliphatiques telles que la di(isobutyl)amine. L'ajout de telles chaînes aliphatiques permet d'augmenter significativement la solubilité des heptazines dans les solvants organiques.³⁶

Le chlorure de cyaméruyl est donc le synthon offrant la réactivité la plus variée. C'est pour cette raison qu'il a été choisi pour l'ensemble de l'étude. De plus, sa réactivité avec les amines permet de substituer les positions de manière sélective. C'est pour cette raison que les amines seront privilégiées dans le reste de l'étude pour pouvoir substituer sélectivement les heptazines. De manière générale, nous avons privilégié la di(isobutyl)amine, car l'ajout des chaînes isobutyles permet d'augmenter la solubilité des heptazines, initialement faible.

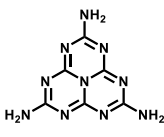
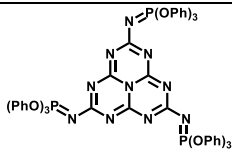
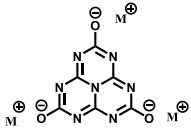
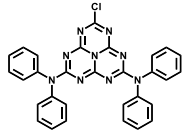
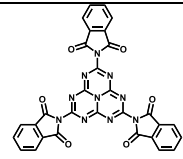
II-B. Propriétés des heptazines et applications

Les heptazines ont plusieurs propriétés intrinsèques menant à des potentielles applications dans l'industrie. Dans cette partie, nous décrivons les propriétés principales décrites dans la littérature, ainsi que les applications qu'elles permettent d'envisager.

II-B-1. Stabilité thermique

Les heptazines étant les unités de base du g-CN, elles présentent aussi une remarquable stabilité thermique. Plusieurs études ont effectué des analyses thermogravimétriques permettant d'accéder aux températures de dégradation des heptazines. Les résultats sont présentés dans le tableau II-2.

Tableau II-2: Récapitulatif des températures de dégradations pour différents dérivés heptazines

Structure					
Auteurs	Jürgens et al. ³⁷	Saplinova et Kroke ¹⁵	Horvath-Bordon et Kroke ²¹	Schwarzer et Kroke ³⁸	Schwarzer et Kroke ¹⁴
Température de décomposition	500°C	270°C	500°C	300°C	500°C

Ces températures de dégradation sont élevées pour des molécules organiques. De plus, lors de la dégradation des molécules représentées ci-dessus, les composés dégagés ne sont pas inflammables. Ces caractéristiques sont primordiales pour le développement de nouveaux retardateurs de flammes. C'est pour cela que les dérivés d'heptazines sont considérés pour remplacer les matériaux utilisés aujourd'hui, à base d'hydroxyde d'aluminium ou de magnésium et de polymère halogénés. Ces derniers dégagent des halogénures non respectueux de l'environnement.

Cette propriété n'est pas primordiale pour notre étude. En revanche, elle permet d'envisager des applications dans des systèmes où les températures peuvent être modérément élevées, comme c'est le cas dans les piles à combustible.

II-B-2. Propriétés acido-basiques

Nous avons vu que l'acide cyaméruque avait des pKa bien plus bas (3,0, 6,2 et 9,0) que l'acide cyanurique (6,9, 11,4 et 13,5). Cela est attribué à l'électro-attractivité de l'heptazine mais aussi de sa capacité à stabiliser les charges négatives.

Une autre étude sur le melem a montré qu'il était possible de protoner les azotes périphériques via l'acide méthylsulfonique.³⁹ Les pKb obtenus (12, 13 et 16)⁴⁰ sont hauts comparés à celui obtenu pour la protonation de la mélamine (9)⁴¹. Des résultats similaires ont été obtenus avec des dérivés du melem, où une fraction des NH₂ est échangée par des hydroxyles. Ces hauts pKb peuvent être expliqués par l'hybridation sp² des azotes, qui diminue fortement l'énergie des doublets non-liants, ne favorisant pas la protonation.

Nous n'avons pas été en mesure de trouver des informations sur les azotes du cycle de l'heptazine. Néanmoins, nous estimons ces pKb très hauts, dus à la faible énergie des doublets non liants de ces azotes.¹⁰ Ainsi, les unités heptazines sont très stables en milieu acide et leurs utilisations peut-être envisagées dans des systèmes où les conditions sont très acides, tel que les piles à combustible. De plus, les pKa et pKb donnent une bonne indication sur la disponibilité et

l'énergie les doublets non-liants des azotes. Les pKa de ces azotes étant très bas (réciproquement les pKb sont élevés), ces composés peuvent être considérés comme des bases molles. Ainsi, nous pouvons déjà présumer que les doublets des azotes périphériques et les doublets des azotes de l'heptazine ne sont pas favorables à la formation de liaison métal-ligand. (cf. chapitre 4)

II-B-3. Empilement par interaction π

La structure aromatique des heptazines permet des interactions entre les orbitales π des différentes molécules. Ce π -stacking peut avoir lieu à l'état solide comme à l'état liquide. Il est observé à l'état solide, notamment lors de la cristallisation du melem par exemple.

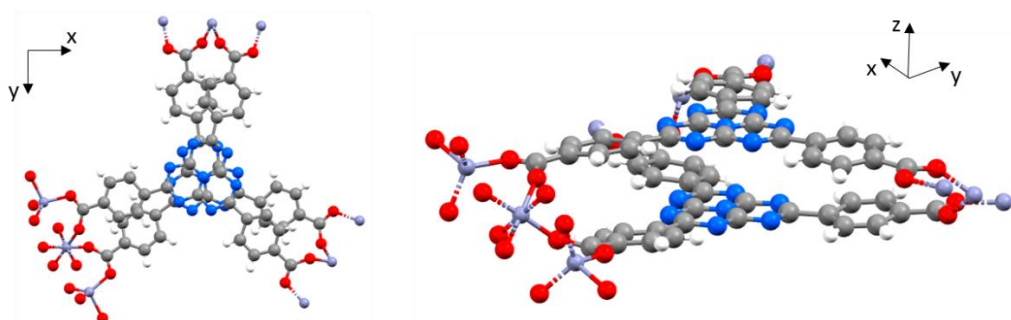


Figure II-12 : Dessin Mercury par DRX obtenues lors de l'utilisation d'heptazine dans des MOF comme connecteurs. A gauche, vue suivant l'axe z et à droite vue en perspective.

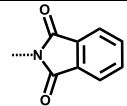
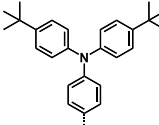
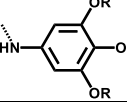
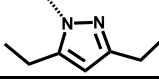



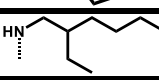
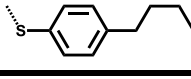
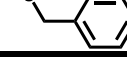
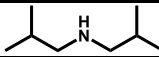
Ce type d'interaction permet d'envisager l'utilisation des heptazines comme connecteurs dans la réalisation d'architecture organométallique. C'est le cas pour des molécules d'heptazines tri-substituées par des fonctions benzoates.³⁰ (fig. II-13) Cette caractéristique nous permet aussi d'envisager la fonctionnalisation de surfaces π étendus tels que le graphène, ce qui sera étudié plus loin dans le manuscrit. (Chapitre 3)

II-B-4. Fluorescence

Les heptazines sont connus pour leurs propriétés lumineuse, présente en solution comme à l'état solide. Cette propriété est de loin la plus étudiée aujourd'hui, dans l'optique de réaliser des LED organiques. Dans la littérature, plusieurs substituants ont ainsi été ajoutés à l'heptazine pour modifier les longueurs d'onde d'émission et sont rapportés dans le tableau II-3.

Tableau II-3 : Récapitulatifs des propriétés lumineuses des heptazines dans la littérature.

Substituants	Solvants	$\lambda_{ex}(nm)$	$\lambda_{em}(nm)$	Rendement quantique (%)	Auteurs
-NH ₂	Eau	288	366	N.C.	Jürgens et al. ³⁷
-N ₃	Ethanol	290	430	N.C.	Miller et al. ³³
-Cl	Toluène	310	466	N.C.	Kroke et al. ²⁷

	CH ₃ NO ₂	254	490	N.C.	Schwarzer ¹⁴
	Toluène	470	560	95	Li et al. ³¹ Kumar et al. ⁴²
			610	91	
	Etat solide	329	495	N.C.	Kumar et al. ⁴³
	CH ₂ Cl ₂	314	459	15	Audebert et Galmiche ¹⁸
	CH ₂ Cl ₂	273	386	15	
	CH ₂ Cl ₂	272	384	10	
	CH ₂ Cl ₂	272	373	10	
	CH ₂ Cl ₂	263	372	19	
	CH ₂ Cl ₂	301	615	3	
	CH ₂ Cl ₂	320	450	16	
-SPh	CH ₂ Cl ₂	310	565	7	
	CHCl ₃	288	552	N.C.	
	CH ₃ CN	315	382	0,4	A. Zambon ³⁶
Dimère d'heptazines	CH ₃ CN	353	417	3,4	
Trimère d'heptazines	CH ₃ CN	372	443	20,4	

Comme attendu, lorsque la conjugaison de la molécule augmente, on observe une augmentation de la longueur d'onde d'émission. La substitution par certains atomes modifie fortement la longueur d'onde d'émission, c'est le cas notamment pour le chlore et le soufre. On remarque aussi qu'il existe deux moyens d'augmenter le rendement quantique :

- En augmentant la rigidité du fluorophore. C'est ainsi que l'équipe de Li et al. est parvenu à obtenir un rendement quantique en solution de 95%.⁴⁴
- En augmentant le nombre de fluorophore par molécule. C'est ainsi que A. Zambon est parvenu à un rendement quantique de 20% pour le trimère d'heptazines contre 0,4% pour le monomère. Les différents oligomères portant les mêmes substituants di(isobutyl)amine.

II-B-5. Stockage d'électron

Des études menées par B. Lotsch ont montré que des oligomères d'heptazines, fonctionnalisées par des fonctions cyanamides, ont la capacité de stocker des électrons photo-

induits pendant plusieurs heures. Ces derniers pouvant être ensuite mis en jeu dans des réactions d'oxydoréductions.⁴⁵ Dans cette étude, Lau et al. irradient les oligomères en présence d'un donneur sacrificiel d'électron pour obtenir des radicaux stables pendant plus de 10h. Une étude RPE et DFT de ces radicaux a montré qu'il s'agissait de plusieurs types de radicaux dont le spin est délocalisé sur les azotes centraux des différentes unités heptazines. Des nanoparticules sont ensuite ajoutées dans l'obscurité aux oligomères et une production de H₂ est observée. Ainsi, le composé synthétisé dans cette étude se comporte à la fois comme colorant, pour former des électrons excités, mais permet aussi de stocker ces électrons photo-induits.

Ces résultats sont encourageants pour considérer les heptazines et leurs oligomères pour le stockage d'électrons. Cette stratégie est utilisée majoritairement en photocatalyse pour effectuer des réductions à plusieurs électrons. Dans les systèmes étudiés, les trois parties (absorption du photon, stockage de l'électron excité et site catalytique) sont généralement séparées. Un métal, du type Ru, permet de dissocier les charges via l'absorption de photons⁴⁶, une partie organique permet de stocker les électrons photo-induits⁴⁶ et un autre métal, du type cobalt, joue le rôle de site catalytique.^{47,48} Ces systèmes sont encore en étude et aucun système n'est encore commercialisable. L'utilisation d'heptazine dans ces systèmes, jouant le rôle de colorant et de réservoir, permettrait alors de s'affranchir du colorant. Cependant, à notre connaissance, aucune étude ne s'est encore exercée à l'utilisation de ces molécules pour de telles applications.

II-C. Conclusion

Le moyen le plus efficace pour synthétiser des heptazines passe par la formation de melem. Ce composé étant relativement inerte, il nécessite des composés très réactifs et des conditions draconiennes pour pouvoir obtenir un synthon permettant diverses réactions de chimie organiques. Le synthon le plus utilisé aujourd'hui est le chlorure de cyamérylyl qui présente trois chlores substituables par différentes fonctions. Si plusieurs hétéroatomes peuvent substituer le chlore pour mener à des rendements corrects, seules les amines permettent à ce jour d'obtenir une sélectivité. De plus celles-ci sont largement utilisées en chimie de coordination pour complexer les métaux de transitions. Ainsi, c'est pourquoi nous avons majoritairement envisagé les amines comme nucléophiles lors de nos synthèses. Les heptazines étant peu solubles, l'ajout de groupements tel que la di(isobutyl)amine permet d'augmenter fortement cette solubilité. Ce groupement sera utilisé pour tout le reste de la thèse, permettant ainsi de solubiliser facilement les composés dans les solvants organiques.

Les heptazines ont diverses propriétés intrinsèques, telles que l'empilement par interaction π , une remarquable stabilité thermique, la luminescence, et le stockage d'électron.

Ces propriétés en font de bons candidats pour des applications variées telles que les retardateurs de flammes, l'élaboration de MOF, de LED organiques et de photo-catalyseurs. En revanche, elles sont encore très peu exploitées aujourd'hui, mais nous indiquent du comportement qui peut être attendu vis-à-vis des métaux de transition et des surfaces de graphène. Les faible pKa des azotes suggèrent que les heptazines sont de mauvais ligands et les interactions π reportées dans la littérature suggèrent que les heptazines pourraient avoir une bonne affinité avec le graphène.

Références :

- (1) Pauling, L.; Sturdivant, J. H. The Structure of Cyameluric Acid, Hydromelonic Acid and Related Substances. *Proc Natl Acad Sci U S A* **1937**, *23* (12), 615–620.
- (2) Hosmane, R. S.; Rossman, M. A.; Leonard, N. J. Synthesis and Structure of Tri-s-Triazine. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (20), 5497–5499. <https://doi.org/10.1021/ja00384a046>.
- (3) Ji, H.; Chang, F.; Hu, X.; Qin, W.; Shen, J. Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol over g-C₃N₄ under Visible Light Irradiation. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *218*, 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.033>.
- (4) Maeda, K.; Wang, X.; Nishihara, Y.; Lu, D.; Antonietti, M.; Domen, K. Photocatalytic Activities of Graphitic Carbon Nitride Powder for Water Reduction and Oxidation under Visible Light. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (12), 4940–4947. <https://doi.org/10.1021/jp809119m>.
- (5) Yan, S. C.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. Photodegradation Performance of G-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine. *Langmuir* **2009**, *25* (17), 10397–10401. <https://doi.org/10.1021/la900923z>.
- (6) Lotsch, B. V.; Schnick, W. New Light on an Old Story: Formation of Melam during Thermal Condensation of Melamine. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (17), 4956–4968. <https://doi.org/10.1002/chem.200601291>.
- (7) Stephenson, C. C.; Berets, D. J. The Heat Capacities and Entropies of Melamine and Dicyandiamide. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (4), 882–883. <https://doi.org/10.1021/ja01124a006>.
- (8) May, H. Pyrolysis of Melamine. *Journal of Applied Chemistry* **1959**, *9* (6), 340–344. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010090608>.
- (9) Schwarzer, A.; Saplinova, T.; Kroke, E. Tri-s-Triazines (s-Heptazines)—From a “Mystery Molecule” to Industrially Relevant Carbon Nitride Materials. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257* (13–14), 2032–2062. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.12.006>.
- (10) Lotsch, B. V. From Molecular Building Blocks to Condensed Carbon Nitride Networks: Structure and Reactivity, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006.
- (11) Sattler, A.; Schnick, W. Zur Kenntnis Der Kristallstruktur von Melem C₆N₇(NH₂)₃. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2006**, *632* (2), 238–242. <https://doi.org/10.1002/zaac.200500363>.
- (12) Hughes, E. W. The Crystal Structure of Melamine. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63* (6), 1737–1752. <https://doi.org/10.1021/ja01851a069>.
- (13) Lau, V. W.; Mesch, M. B.; Duppel, V.; Blum, V.; Senker, J.; Lotsch, B. V. Low-Molecular-Weight Carbon Nitrides for Solar Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (3), 1064–1072. <https://doi.org/10.1021/ja511802c>.
- (14) Schwarzer, A.; Böhme, U.; Kroke, E. Use of Melem as a Nucleophilic Reagent to Form the Triphthalimide C₆N₇(Phthal)₃—New Targets and Prospects. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18* (38), 12052–12058. <https://doi.org/10.1002/chem.201200723>.
- (15) Saplinova, T.; Lehnert, C.; Böhme, U.; Wagler, J.; Kroke, E. Melem- and Melamine-Derived Iminophosphoranes. *New J. Chem.* **2010**, *34* (9), 1893–1908. <https://doi.org/10.1039/B9NJ00621D>.

- (16) Saplinova, T.; Bakumov, V.; Gmeiner, T.; Wagler, J.; Schwarz, M.; Kroke, E. 2,5,8-Trihydrazino-s-Heptazine: A Precursor for Heptazine-Based Iminophosphoranes. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, *635* (15), 2480–2487. <https://doi.org/10.1002/zaac.200900311>.
- (17) Henneberg, W. Ueber Einige Zersetzungsproducte Des Mellonkaliums. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1850**, *73* (2), 228–255. <https://doi.org/10.1002/jlac.18500730217>.
- (18) Galmiche, L.; Allain, C.; Le, T.; Guillot, R.; Audebert, P. Renewing Accessible Heptazine Chemistry: 2,5,8- Tris(3,5-Diethyl-Pyrazolyl)-Heptazine, a New Highly Soluble Heptazine Derivative with Exchangeable Groups, and Examples of Newly Derived Heptazines and Their Physical Chemistry. *Chem. Sci.* **2019**. <https://doi.org/10.1039/c9sc00665f>.
- (19) Wagler, J.; El-Gamel, N. E. A.; Kroke, E. The Structure And Tautomerism Of Cyameluric Acid*. *Zeitschrift für Naturforschung B* **2006**, *61* (8), 975–978. <https://doi.org/10.1515/znb-2006-0808>.
- (20) El-Gamel, N. E. A.; Seyfarth, L.; Wagler, J.; Ehrenberg, H.; Schwarz, M.; Senker, J.; Kroke, E. The Tautomeric Forms of Cyameluric Acid Derivatives. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13* (4), 1158–1173. <https://doi.org/10.1002/chem.200600435>.
- (21) Horvath-Bordon, E.; Kroke, E.; Svoboda, I.; Fueß, H.; Riedel, R.; Neeraj, S.; Cheetham, A. K. Alkalicymelurates, $M_3[C_6N_7O_3] \cdot xH_2O$, $M = Li, Na, K, Rb, Cs$: UV-Luminescent and Thermally Very Stable Ionic Tri-s-Triazine Derivatives. *Dalton Trans.* **2004**, No. 22, 3900–3908. <https://doi.org/10.1039/B412517G>.
- (22) Liebig, J. *Ann. Pharm. (Lemgo, Ger.)* **1834**, *10*, 1–47. <https://doi.org/10.1002/jlac.18340100102>.
- (23) Liang, X.; Zheng, W.; Wong, N.-B.; Li, J.; Tian, A. Theoretical Study on the Mechanism of Keto–Enol Isomerization for Cyanuric Acid and Cyameluric Acid. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2004**, *672* (1), 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2003.11.020>.
- (24) Sattler, A.; Schnick, W. $C_6N_7H_3O_3 \cdot H_2N(CH_3)_2Cl \cdot H_2O$ – a Dimethylammonium Chloride Adduct of Cyameluric Acid – Synthesis, Structure and Properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2008**, *634* (6–7), 1063–1066. <https://doi.org/10.1002/zaac.200800006>.
- (25) Sattler, A.; Schnick, W. Zur Frage Der Tautomerie von Cyamelursäure Im Kristall. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2006**, *632* (8–9), 1518–1523. <https://doi.org/10.1002/zaac.200600099>.
- (26) Redemann, C. E.; Lucas, H. J. Some Derivatives of Cyameluric Acid and Probable Structures of Melam, Melem and Melon. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62* (4), 842–846. <https://doi.org/10.1021/ja01861a038>.
- (27) Kroke, E.; Schwarz, M.; Horath-Bordon, E.; Kroll, P.; Noll, B.; Norman, A. D. Tri-s-Triazine Derivatives. Part I. From Trichloro-Tri-s-Triazine to Graphitic C_3N_4 Structures. *New J. Chem.* **2002**, *26* (5), 508–512. <https://doi.org/10.1039/B111062B>.
- (28) Roussy, G.; Michel, F. Spectres de rotation de la molécule de chlorobenzène: I. Variétés isotopiques monosubstituées et structure rs. *Journal of Molecular Structure* **1976**, *30* (2), 399–407. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(76\)87016-0](https://doi.org/10.1016/0022-2860(76)87016-0).
- (29) Schroeder, H.; Kober, E. Some Reactions of Cyameluric Chloride. *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27* (12), 4262–4266.
- (30) Ke, Y.; Collins, D. J.; Sun, D.; Zhou, H.-C. (10,3)-a Noninterpenetrated Network Built from a Piedfort Ligand Pair. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (5), 1897–1899. <https://doi.org/10.1021/ic051900p>.
- (31) Li, J.; Nakagawa, T.; MacDonald, J.; Zhang, Q.; Nomura, H.; Miyazaki, H.; Adachi, C. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diode Based on a Hidden Thermally Activated Delayed Fluorescence Channel in a Heptazine Derivative. *Advanced Materials* **25** (24), 3319–3323. <https://doi.org/10.1002/adma.201300575>.

- (32) Posern, C.; Böhme, U.; Wagler, J.; Höhne, C.-C.; Kroke, E. Arylthio- and Arylseleno-Substituted *s*-Heptazines. *Chemistry - A European Journal* **2017**, *23* (51), 12510–12518. <https://doi.org/10.1002/chem.201700645>.
- (33) Miller, D. R.; Swenson, D. C.; Gillan, E. G. Synthesis and Structure of 2,5,8-Triazido-*s*-Heptazine: An Energetic and Luminescent Precursor to Nitrogen-Rich Carbon Nitrides. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (17), 5372–5373. <https://doi.org/10.1021/ja048939y>.
- (34) Schwarzer, A.; Kroke, E. A Series of Aryl-/Alkyl-Substituted Meleams. *New J. Chem.* **2011**, *35* (4), 953–958. <https://doi.org/10.1039/CONJ00989J>.
- (35) Traber, B.; Oeser, T.; Gleiter, R.; Goebel, M.; Wortmann, R. Donor-Substituted Heptaazaphenalene as a Nonlinear Optically Active Molecule with Multiple Charge-Transfer Transitions. *European Journal of Organic Chemistry* **2004**, *2004* (21), 4387–4390. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200400308>.
- (36) Zambon, A. Modèles Chimiques Du Nitrure de Carbone Graphitique: Lien Structure-Propriétés, Grenoble Alpes, 2015.
- (37) Jürgens, B.; Irran, E.; Senker, J.; Kroll, P.; Müller, H.; Schnick, W. Melem (2,5,8-Triamino-Tri-*s*-Triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-Ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (34), 10288–10300. <https://doi.org/10.1021/ja0357689>.
- (38) Schwarzer, A.; Kroke, E. C₆N₇Cl[N(C₆H₅)₂]₂-p-C₆H₄(CH₃)₂—a Mono-Chloro-Tri-*s*-Triazine Adduct. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (16), 2829–2831. <https://doi.org/10.1039/B924428J>.
- (39) Sattler, A.; Schönberger, S.; Schnick, W. Melemium Methylsulfonates H₂C₆N₇(NH₂)₃H₂C₆N₇(NH₂)₃(SO₃Me)₃·H₂O and H₂C₆N₇(NH₂)₃(SO₃Me)₂·H₂O. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, *636* (3–4), 476–482. <https://doi.org/10.1002/zaac.200900433>.
- (40) Finkel'shtein, A. I.; Spiridonova, N. V. CHEMICAL PROPERTIES AND MOLECULAR STRUCTURE OF DERIVATIVES OF Sym-HEPTAZINE [1,3,4,6,7,9,9b-HEPTAAZAPHENALENE, TRI-1,3,5-TRIAZINE]. *Russ. Chem. Rev.* **1964**, *33* (7), 400. <https://doi.org/10.1070/RC1964v033n07ABEH001443>.
- (41) Jang, Y. H.; Hwang, S.; Chang, S. B.; Ku, J.; Chung, D. S. Acid Dissociation Constants of Melamine Derivatives from Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (46), 13036–13040. <https://doi.org/10.1021/jp9053583>.
- (42) Kumar, S.; Sharma, N.; Kailasam, K. Emergence of *s*-Heptazines: From Trichloro- *s*-Heptazine Building Blocks to Functional Materials. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (44), 21719–21728. <https://doi.org/10.1039/C8TA05430D>.
- (43) Siva Kumar, I.; Kumar, S. Tri-*s*-Triazine (*s*-Heptazine), a Novel Electron-Deficient Core for Soft Self-Assembled Supramolecular Structures. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (83), 11445–11448. <https://doi.org/10.1039/C7CC05899C>.
- (44) Li, Z.; Tian, B.; Zhang, W.; Zhang, X.; Wu, Y.; Lu, G. Enhancing Photoactivity for Hydrogen Generation by Electron Tunneling via Flip-Flop Hopping over Iodinated Graphitic Carbon Nitride. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *204*, 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.020>.
- (45) Lau, V. W.; Klose, D.; Kasap, H.; Podjaski, F.; Pignie, M.-C.; Reisner, E.; Jeschke, G.; Lotsch, B. V. Dark Photocatalysis: Storage of Solar Energy in Carbon Nitride for Time-Delayed Hydrogen Generation. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2017**, *56* (2), 510–514. <https://doi.org/10.1002/anie.201608553>.
- (46) Lefebvre, J.-F.; Schindler, J.; Traber, P.; Zhang, Y.; Kupfer, S.; Gräfe, S.; Baussanne, I.; Demeunynck, M.; Mouesca, J.-M.; Gambarelli, S.; et al. An Artificial Photosynthetic System for Photoaccumulation of Two Electrons on a Fused Dipyrindophenazine (Dppz)–Pyridoquinolinone Ligand. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (17), 4152–4159. <https://doi.org/10.1039/C7SC04348A>.

- (47) Khadhraoui, A.; Gotico, P.; Boitrel, B.; Leibl, W.; Halime, Z.; Aukauloo, A. Local Ionic Liquid Environment at a Modified Iron Porphyrin Catalyst Enhances the Electrocatalytic Performance of CO₂ to CO Reduction in Water. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (82), 11630–11633. <https://doi.org/10.1039/C8CC06475J>.
- (48) Ren, S.; Joulié, D.; Salvatore, D.; Torbensen, K.; Wang, M.; Robert, M.; Berlinguette, C. P. Molecular Electrocatalysts Can Mediate Fast, Selective CO₂ Reduction in a Flow Cell. *Science* **2019**, *365* (6451), 367–369. <https://doi.org/10.1126/science.aax4608>.

Chapitre III

Adsorption du groupement heptazine sur le Graphène.

Cette thèse a pour objectif d'explorer les capacités des heptazines et leurs complexes à former des catalyseurs. Parmi les différentes catalyses, on relève deux grandes catégories :

-les catalyses homogènes, où le catalyseur et les autres réactifs sont solubles en solution. Ces catalyses présentent des avantages en matière de cinétique.

-les catalyses hétérogènes, où les réactifs sont solubles et le catalyseur ne l'est pas. La réaction se déroule alors à l'interface entre le solide et la solution. L'avantage principal de cette méthode est la facilité d'extraire le catalyseur après catalyse en vue de son recyclage.

Grâce à la facilité de récupération du catalyseur, les catalyses hétérogènes sont souvent privilégiées. On compte parmi les catalyses hétérogènes : l'électrocatalyse, la photocatalyse, et d'autres catalyses de synthèse organique. Ainsi, pour améliorer les cinétiques de réactions, une technique est d'augmenter la surface d'échange entre le catalyseur et les espèces en solution. Pour cela, une solution est d'ancrer le catalyseur à un matériau à haute surface spécifique. L'un des matériaux les plus populaires pour sa surface spécifique est le graphène avec une surface théorique de $2600 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le graphène doit sa surface spécifique exceptionnelle à sa structure qui forme une monocouche d'atomes de carbones hybridés sp^2 . Ce réseau π étendu lui donne aussi une résistance mécanique et des propriétés conductrices intéressantes. Ces propriétés physico-chimiques font du graphène un matériau capital dans la recherche technologique actuelle. Toutefois, sa qualité dépend fortement de la méthode de production. Des phénomènes d'empilements de couches et la présence de défauts au sein de celles-ci, peuvent fortement impacter ses propriétés et sa surface spécifiques. Ainsi, les surfaces spécifiques typiques du graphène commercial sont de l'ordre de $750 \text{ m}^2/\text{g}$. De manière générale, les matériaux carbonés conducteurs présentent une forte résistance à l'oxydation et la réduction. Lorsqu'ils sont déposés sur une électrode, ils permettent d'effectuer des réactions d'oxydo-réductions sur une large

fenêtre de potentiel. Les métaux présentant les mêmes propriétés, tel que le platine, ont des prix très élevés, ne permettant pas d'envisager des applications à grande échelle.

En fonction de la méthode utilisée pour ancrer les molécules, les propriétés finales et initiales peuvent être différentes. Or, il est essentiel de ne pas perdre les propriétés intrinsèques du graphène et du catalyseur. Si l'ancrage se fait via la formation de liaisons covalentes, des défauts sont formés sur la surface, les propriétés conductrices du graphène sont alors impactées. Si l'ancrage se fait par des interactions entre orbitales π , alors il n'affecte pas les propriétés des matériaux. Cependant, la stabilité du dépôt dans le second cas est moindre, de même le transfert d'électrons entre le graphène et la molécule adsorbée peut être plus faible.

A notre connaissance, les heptazines n'ont jamais été testés comme groupement d'ancrage sur le graphène. Pourtant, ce sont des molécules planes, aromatiques et relativement facile à fonctionnaliser. Il est intéressant d'observer si les heptazines sont capables et fonctionnaliser ce type de matériaux et, dans le cas échéant, de transférer les électrons provenant du graphène aux substituant de l'heptazine. Une telle fonctionnalisation permettrait d'obtenir un matériau aux propriétés englobant celles du graphène et des heptazines. Il est traité dans la suite de ce chapitre de l'étude de l'adsorption d'heptazine sur le graphène.

III-A. Design de dérivés d'heptazines pour étudier l'ancrage sur le graphène.

L'une des difficultés lors des études de fonctionnalisation de surface est de détecter si l'espèce est adsorbée ou non. Les heptazines n'ont pas les propriétés physico-chimiques permettant de les discerner facilement du graphène par des techniques optique et électrochimiques classiques (UV-Visible, IR, RMN, etc.) Ainsi, des substituants plus facilement détectables ont été ajoutés à l'heptazine.

Le choix des substituants doit permettre à la molécule finale de ne pas être confondue avec le graphène. Pour cela, deux substituants, aux signatures électrochimiques et/ou magnétiques particulière, ont été sélectionnés : le ferrocène et le nitroxyde. Ces deux groupements permettent de vérifier si un électron peut être transféré du graphène à l'heptazine, puis de l'heptazine à un groupement redox modèle. Le groupement nitroxyde étant radicalaire, il peut aussi se comporter comme une sonde magnétique.

III-A-1. Synthèses

III-A-1-a. Heptazine-ferrocène

La découverte de la structure du ferrocène en 1953 a mené à l'obtention du prix Nobel pour Wilkinson et Fisher en 1973. Cette structure, où un atome de Fe^{II} est complexé en « sandwich » par deux cycles cyclopentadiényles chargés négativement, forme un complexe neutre. De nombreux complexes dérivés ont été synthétisés en remplaçant le fer par d'autres métaux de transition, tel que le cobaltocène, menant vers différentes propriétés électrochimiques. Les recherches liées au ferrocène sont nombreuses^{1,2}, mais on compte encore peu d'application. Il est majoritairement connu pour ses propriétés redox, avec sa réduction réversible à 0,64 V / ENH³ dans l'acétonitrile. Il est d'ailleurs utilisé en électrochimie pour calibrer les voltampérogrammes *versus* ENH.

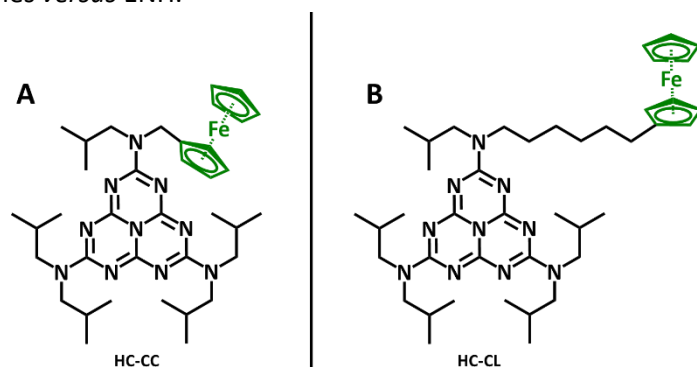


Figure III-1: Structure des heptazines liées aux ferrocènes par une chaîne courte (A) et une chaîne longue (B).

Ainsi, deux heptazines fonctionnalisées par un groupement ferrocène ont été synthétisées, l'une avec une chaîne aliphatique courte (fig. III-1A) nommée HF-CC, et l'autre avec une chaîne longue (fig. III-1B) nommée HF-CL. Les isobutyles en périphérie des heptazines permettent d'augmenter la solubilité des molécules en milieu organique. Ces chaînes peuvent être source d'encombrement stérique, mais des analyses DRX sur l'hexa(isobutyl)melem (fig. III-2) ont montrées qu'à l'état solide, les chaînes isobutyles se replient pour favoriser l'empilement π .

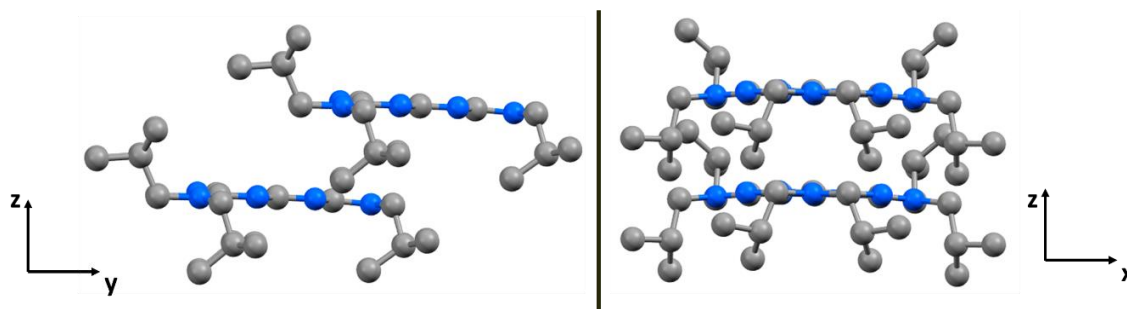


Figure III-2: Structure DRX obtenues pour l'hexa(isobutyl)melem.⁴ En bleu sont représentés les atomes d'azotes et en gris les carbones. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants sont omis pour une meilleure visibilité.

Ainsi l'ajout du groupement ferrocène permet de pouvoir mesurer en électrochimie la présence de ce couple redox. Si l'adsorption sur le graphène est efficace, et que les potentiels des transferts d'électron ne sont pas trop modifiés, alors cette oxydation devrait être observée en voltampérométrie cyclique.

En revanche, l'ajout d'un substituant sur l'heptazine peut entraîner une ambiguïté vis-à-vis de la fonction mise en jeu lors de l'adsorption. En effet, celle-ci peut s'effectuer via l'heptazine, comme souhaité, ou via la fonction ajoutée (ici le ferrocène). Sur la figure III-3, sont illustrés les agencements envisagés pour l'adsorption, ainsi que le parcours de l'électron pour atteindre l'électrode.

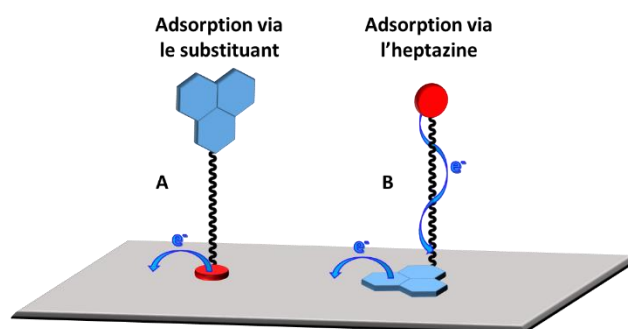


Figure III-3: Illustration des différents agencements possibles pour les molécules. (A) Adsorption par le substituant de l'heptazine. (B) Substitution par l'heptazine.

L'intérêt d'avoir deux tailles de chaînes aliphatiques est de pouvoir différencier ces deux agencements, en analysant l'impact de la distance heptazine-ferrocène en électrochimie après adsorption sur graphène. Si l'adsorption s'effectue via la fonction ferrocène (fig. III-3A), alors la chaîne aliphatique ne devrait pas perturber le transfert d'électron. Ainsi, les

cyclovoltampérogrammes obtenus pour la chaîne courte et la chaîne longue devraient être semblables. En revanche, si l'adsorption s'effectue via la fonction heptazine (fig. III-3B), la chaîne avec six carbones entre l'heptazine et le ferrocène devrait se comporter en isolant. De cette manière, la cinétique de transfert d'électron liée à l'oxydation de Fe^{II} devrait être affaibli pour la chaîne longue.

Les synthèses de ces composés ont été réalisées antérieurement au laboratoire. La description de ces synthèses est disponible dans la partie expérimentale. Afin de vérifier la structure de ces molécules et les propriétés redox en solution, des caractérisations ont été réalisées.

III-A-1-b. Heptazine-nitroxyde

Dans l'objectif d'avoir une étude la plus générale possible une autre molécule, liée à un radical nitroxyde, a été synthétisée. (fig. III-4) Dans ce cas, le groupement qui rend la molécule détectable est le substituant TEMPO en rouge. Ce groupement a été le premier radical nitroxyde (-NO[•]) stable à l'air développé en laboratoire. Conçu pour la première fois en 1959, ce groupement a été modifié de nombreuses fois et de nombreux dérivés sont aujourd'hui commercialisés. La présence d'un électron célibataire en fait un groupement réactif avec de nombreuses applications en catalyses.^{5,6} Ce radical permet aussi l'ajout d'un centre paramagnétique sur une structure moléculaire, cette technique dite de « marquage de spin » permet notamment d'étudier les mécanismes qui ont lieu dans les processus biologiques.⁷

En électrochimie, le groupement TEMPO présente une vague d'oxydation réversible entre 0,8 et 1,1 V / ENH en fonction des groupements qui lui sont liés. Ce groupement peut donc être utilisé, comme le ferrocène, pour détecter la présence de la molécule sur la surface de graphène. D'autre part, la présence du radical nitroxyde permet aussi de pouvoir analyser ces composés et l'impact de leur adsorption par spectroscopie RPE.

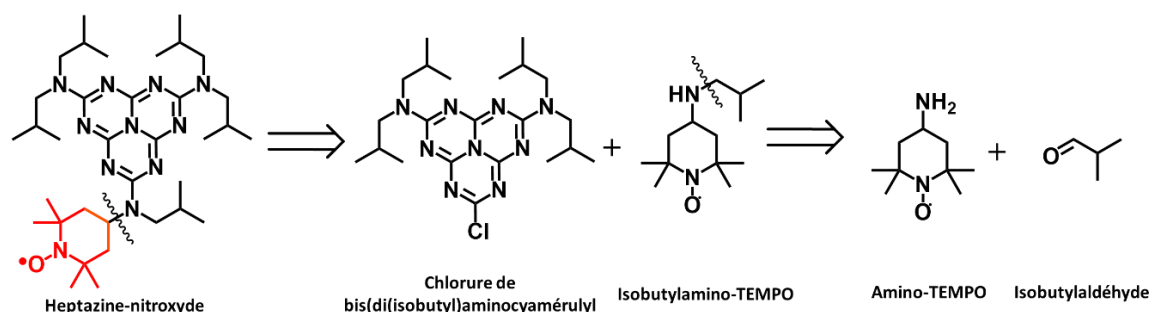


Figure III-4 : Rétrosynthèse de l'heptazine nitroxyde. En rouge le groupement TEMPO

La synthèse de cette molécule à partir du chlorure du bis(di(isobutylamine))cyanuril, dont la rétrosynthèse est représenté figure 7, se déroule en deux étapes :

- la synthèse de l'iso(butyl)aminotempo, via la condensation de l'isobutyraldéhyde sur l'aminotempo
- La substitution nucléophile de l'iso(butyl)aminotempo sur le carbone portant le chlore du bis(di(isobutylamine))cyamérylyl.

Pour la synthèse de l'aminotempo, parmi les différentes réactions possibles, le passage par une imine est celle qui apporte le plus de sélectivité, empêchant la disubstitution de l'azote. Le choix du groupement aminotempo s'est fait pour la présence de la fonction amine. En effet, nous avons vu précédemment que les substitutions nucléophiles utilisant les amines sur le carbone lié au chlore de l'heptazine sont efficaces et sont parfaitement maîtrisées au laboratoire. Le rendement de cette synthèse est de 34%. Les modes opératoires des synthèses de ces composés sont détaillés dans la partie expérimentale.

III-A-2. Caractérisation

III-A-2-a. Spectrométrie de masse

Des échantillons ont été préparés pour des analyses en spectrométrie de masse. Sur la figure 5 sont représentés les spectres expérimentaux et théoriques pour les molécules HF-CC (fig. III-5A) et HF-CL (fig. III-5B) en analyse MS ESI.

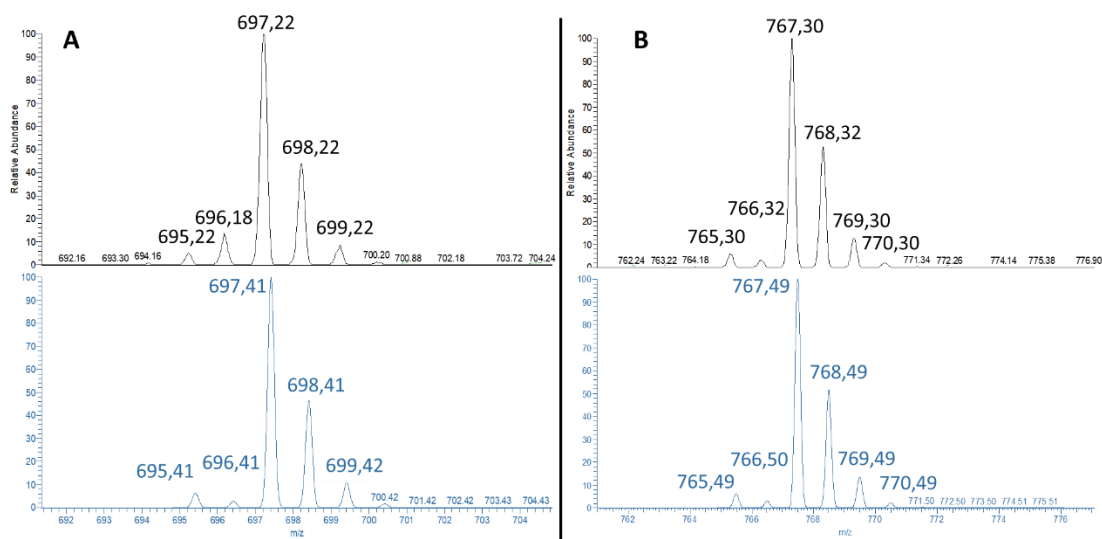


Figure III-5: Spectres de masses obtenus pour l'heptazine liée au ferrocène avec une chaîne courte (A) et longue (B).

Sur la figure III-5A et III-5B, les pics majoritaires avec un rapport m/z respectifs de 697,4 et 767,3 correspondent respectivement aux masses de HF-CC et HF-CL protonés. De plus les simulations des massifs isotopiques (en bleu) correspondant à ces espèces, sont en accord avec les résultats expérimentaux et montrent la présence du ferrocène. En effet, la présence des pics aux rapport m/z = m-2 sont caractéristique des complexes de fer. La présence de ce pic est dû à l'isotopes ^{54}Fe ,

second isotope le plus abondant du fer. Ces mêmes analyses ont été effectuées sur l'heptazine liée au groupement nitroxyde. (fig. III-6).

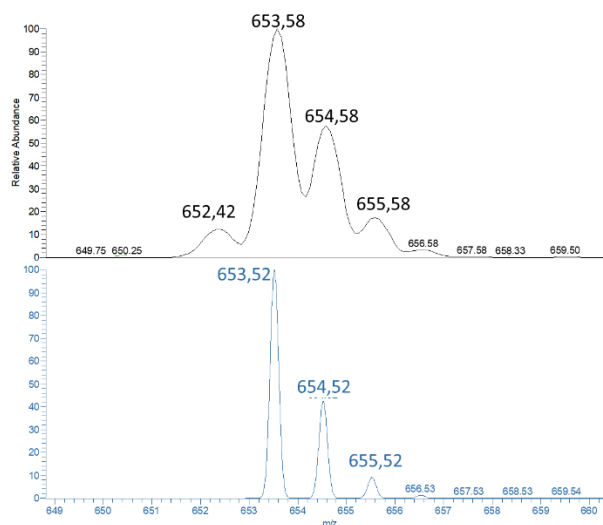


Figure III-6: : Spectre de masse obtenu expérimentalement (haut) et théoriquement (bas) lors de l'analyse de l'heptazine-nitroxyde.

Les rapports m/z obtenus correspondent aux rapports attendus pour la molécule protonée avec $m/z = 653,6$. De même, le massif isotopique obtenu expérimentalement est proche du massif théorique, indiquant que les proportions atomiques sont similaires à celles attendues. Ces résultats confirment alors la présence de l'heptazine nitroxyde après synthèse.

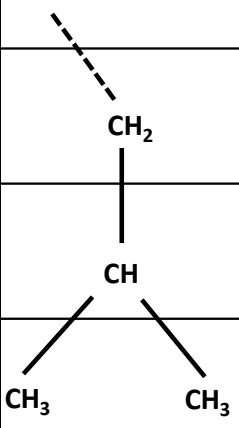
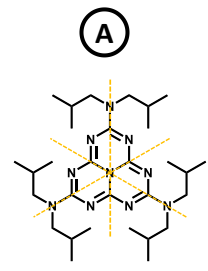
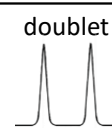
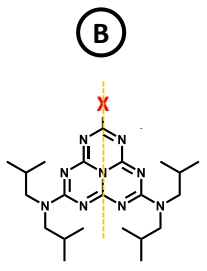
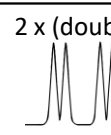
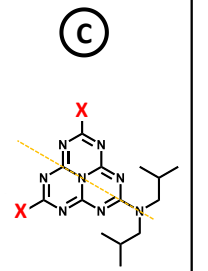
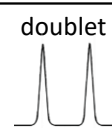
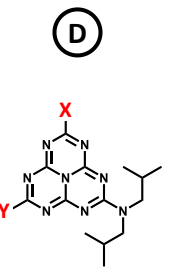
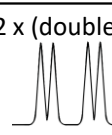
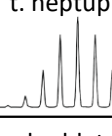
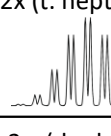
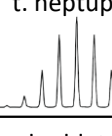
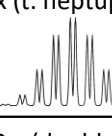
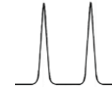

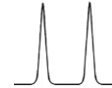

Bien que les résultats obtenus correspondent à ceux attendus, la spectrométrie de masse n'est pas suffisante pour obtenir des informations structurales. C'est dans cet objectif que d'autres analyses ont été réalisées.

III-A-2-b. Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN est une technique analytique permettant d'accéder à un certain nombre d'informations structurales. L'ajout de différents substituants en périphérie de l'heptazine implique des variations de la symétrie de la molécule finale. Ces modifications ont un impact visible en RMN du proton sur les chaînes aliphatiques, mais aussi en RMN du carbone 13 sur les carbones de l'heptazine.

Des expériences en spectroscopie RMN en variation de température ont montré qu'il n'y a pas de rotation de la liaison C-N entre l'heptazine et les substituant di(isobutyl)amine jusqu'à 110°C. En conséquence, les chaînes isobutyles de chaque substituant peuvent avoir des déplacements chimiques différents.

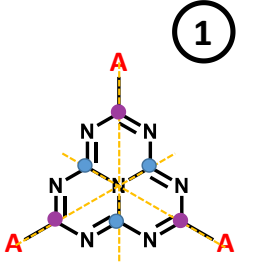
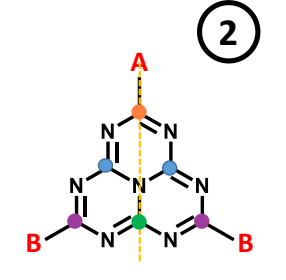
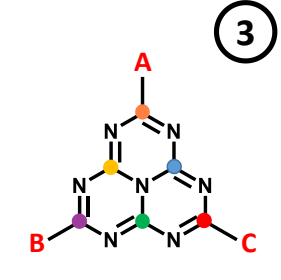
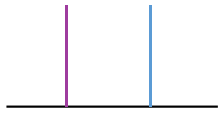
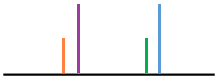
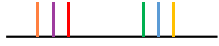
Tableau III-1: Multiplicités des signaux obtenus en spectroscopie RMN pour les protons des chaînes isobutyles en fonction des substituants liés à l'heptazine

Représentation des heptazines, des chaînes isobutyles et des substituants en périphérie.	(A)	(B)	(C)	(D)
	 doublet 	 2 x (doublet) 	 doublet 	 2 x (doublet) 
	t. heptuplet 	2x (t. heptuplet) 	t. heptuplet 	2x (t. heptuplet) 
	doublet 	2 x (doublet) 	doublet 	2 x (doublet) 

Sur le tableau III-1, sont répertoriés les signaux obtenus pour les chaînes isobutyles en RMN du proton. Lorsque l'heptazine est tri-substituée par des groupements di(isobutyl)amine (A), trois plans de symétries perpendiculaires au plan de l'heptazine sont présents. Les chaînes isobutyles sont donc toutes équivalentes et les multiplicités relatives aux protons de ces chaînes sont identiques à celle de l'isobutylamine. En revanche lorsqu'un groupement di(isobutyl)amine est remplacé par un autre substituant (B), alors les chaînes isobutyles ne sont plus équivalente. On observe deux groupes de chaînes, deux isobutyles sont à proximité l'un de l'autre et les deux autres sont proches du substituant X. Ces différences entraînent un dédoublement des pics en RMN du proton. Les cas C et D sont respectivement équivalents au cas A et B.

La RMN du carbone 13 permet d'obtenir une signature du cœur heptazine. Les signaux se répartissent en deux zones, celle des carbones du « petit » cycle vers 150 ppm et celle du « grand » cycle vers 160 ppm. La modification des substituants entraîne aussi une modification des spectres obtenus. Le tableau III-2 résume les différentes conformations possibles et leurs impacts sur les signaux correspondant aux carbones de l'heptazine.

Tableau III-2 : Nombre de pics attendus en RMN du carbone 13 des carbones de l'heptazines en fonction de ses substituants

Représentation des heptazines et des substituants en périphérie.			
Nombre de pics attendue pour les pics obtenus en RMN du ^{13}C des carbones de l'heptazine			

Lorsque l'heptazine est entièrement symétrique (1), alors deux pics sont observés, un pour chaque groupe. En revanche, plus la symétrie diminue, plus les carbones sont différenciés et le nombre de pic augmente. Ainsi, quatre pics sont observés dans le cas 2 et six dans le cas 3.

Outre l'ajout de substituant sur l'heptazine, d'autres paramètres peuvent faire diminuer la symétrie. En effet, si le substituant ajouté dans le cas 2 et B est lui-même dissymétrique, alors la symétrie de la molécule est elle aussi impactée. L'encombrement stérique induit par ce substituant modifie les déplacements chimiques de la molécule. Dans ce cas, les signaux RMN observés correspondent non plus aux cas 2 et B mais au cas 3 et a trois signaux décalés en RMN du proton.

Des analyses par RMN de HF-CC et HF-CL ont été effectués. Les spectres RMN du proton et du carbone 13 sont respectivement disponibles dans les figures 4 et 5. Pour chaque spectre, l'ensemble des pics a été attribué à l'aide des RMN 2D (COSY, NOESY, HSQC) disponibles en annexe.

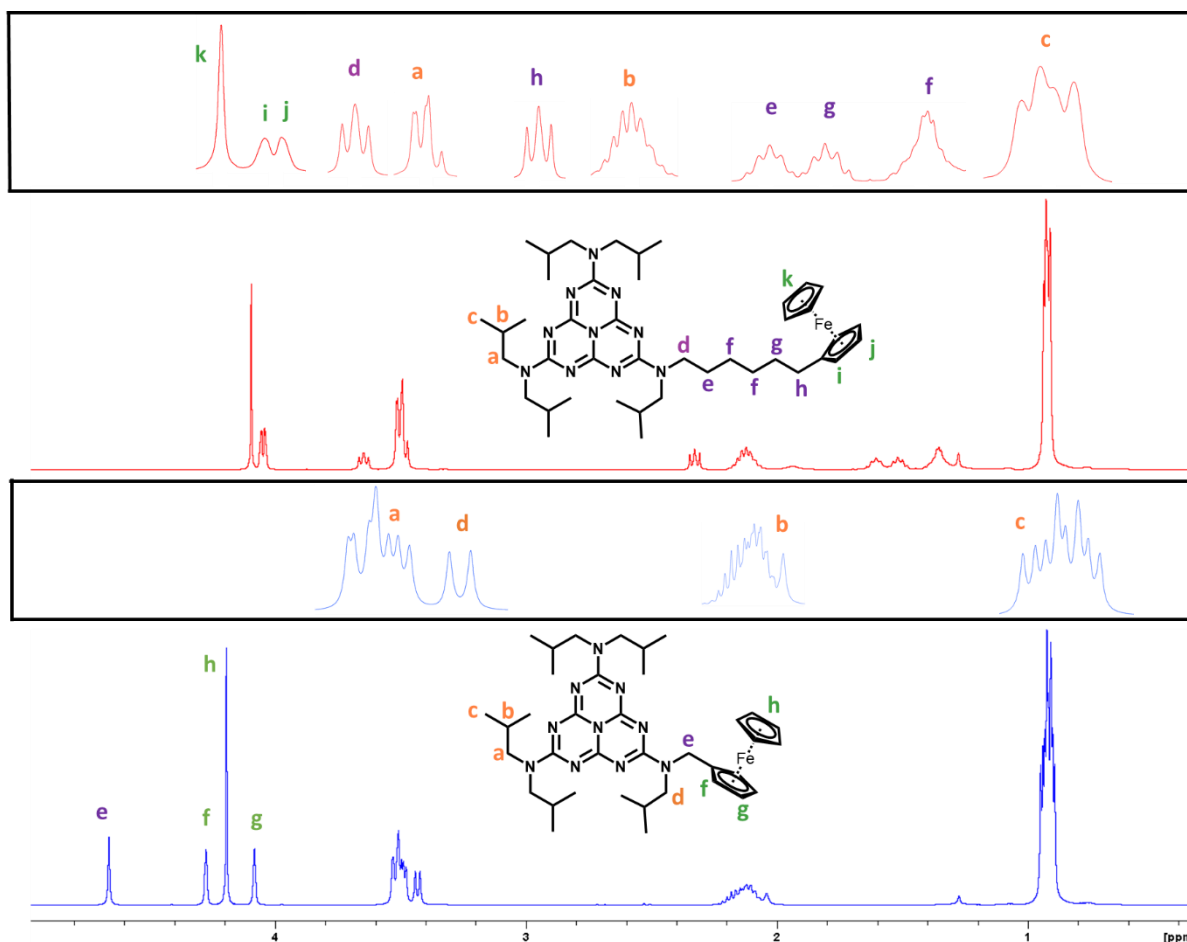


Figure III-7: Spectres RMN du proton des heptazine-ferrocène avec une chaîne longue (haut) et une chaîne courte (bas). Les encadrés en noir représentent un zoom sur les pics ayant une multiplicité complexe. Ces pics sont triés de droite à gauche par ordre croissant du déplacement chimique. L'attribution des pics est visible via les lettres en suivant un code couleur : orange pour les chaînes isobutyl, violet pour la chaîne aliphatique entre l'heptazine et le ferrocène et vert pour le ferrocène.

En RMN du proton (fig. III-7) comme du carbone (fig. III-8), les pics des chaînes isobutyles (en orange) de HF-CC et HF-CL ont les mêmes déplacements chimiques. Cependant, sur le spectre ^1H , lorsque le groupement ferrocène est plus proche de l'heptazine, on note que les pics correspondant à ces chaînes sont plus larges, témoignant de l'encombrement stérique du ferrocène. Pour HF-CC, on relève la présence d'un pic à 4,7 ppm, inexistant sur le spectre proton de HF-CL. A l'inverse, lorsque la chaîne est longue, un plus grand nombre de pics sont présents entre 4 et 1 ppm. L'ensemble de ces pics est attribué à la chaîne qui relie le ferrocène à l'heptazine (en violet).

Lorsque la chaîne est courte, la proximité du CH_2 avec l'heptazine et le cycle cyclopentadiène entraîne un déplacement de ce pic vers les plus grands déplacements chimiques. Cette augmentation de la valeur du déplacement chimique, pour les protons du CH_2 , peut être expliquée de deux manières :

- L'heptazine, étant électroattractrice, déblindé les protons du CH_2 , entraînant ainsi la hausse du déplacement chimique.

- Les protons du CH₂, situé entre deux cycles aromatiques, sont soumis à des effets de courant de cycles, entraînant la hausse des déplacements chimiques.

En revanche, lorsque la chaîne est plus longue, l'effet inductif lié à la chaîne carbonée diminue la valeur du déplacement chimique.

Sur ces spectres RMN du proton, on observe après 4 ppm un plus grand nombre de pics pour l'espèce HF-CC. Ces pics sont attribués aux cyclopentadiènes du ferrocène.

Lorsque la chaîne est courte, la proximité de l'heptazine avec le ferrocène brise la symétrie de ce dernier. En effet, la liaison avec l'heptazine empêche la rotation d'un des cycles du ferrocène. Ainsi, trois pics sont obtenus : l'un de forte intensité correspondant aux protons du cycle « libre » et deux autres, correspondant aux protons du second cycle en alpha et beta de la position où l'heptazine est substituée. Lorsque la chaîne est plus longue, les pics obtenus sont plus rapprochés, témoignant de l'effet tampon de la chaîne aliphatique entre les deux groupements.

En RMN du carbone 13 (fig. III-8), des informations similaires sont obtenues. Un nombre plus important de pics est observé entre 25 et 35 ppm, pour la molécule à la longue chaîne. Ils correspondent aux carbones de la chaîne aliphatique.

Les déplacements chimiques des pics des carbones des cycles pentadiènes sont moins affectés par la taille de la chaîne. En effet, on observe le même nombre de pics dans la même gamme de déplacement chimique pour chaque molécule.

De même, concernant le groupement heptazine, la taille de la chaîne a peu d'impact. On obtient les mêmes déplacements chimiques pour la molécule avec une chaîne courte ou longue. En revanche, on note la présence de triplets, dans le cas de la chaîne courte et de doublet dans le cas de la chaîne longue. Cette différence dans le massif indique une légère influence du ferrocène sur l'heptazine. Cette influence est probablement due à un encombrement stérique.

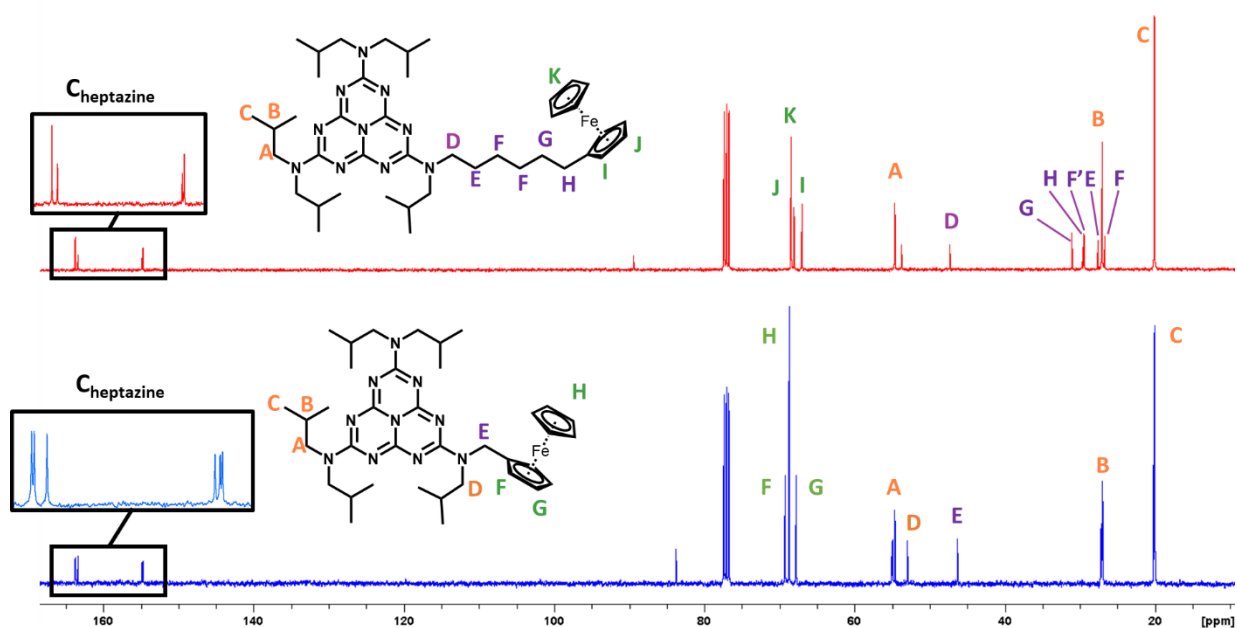


Figure III-8: Spectres RMN du carbone 13 des heptazine-ferrocène avec une chaîne longue (haut) et une chaîne courte (bas). Les encadrés de couleurs représentent les pics correspondant aux groupement isobutyl (orange), ferrocenyl (vert), heptazyl (noir) et à la chaîne aliphatique liant l'heptazine au ferrocène (violet).

Ces résultats permettent d'affirmer que les molécules synthétisées ont les structures attendues. Comme attendu, lorsque la distance ferrocène-heptazine est augmentée, les interactions entre les deux groupements sont minimisées.

Les analyses RMN ont aussi été réalisées avec l'heptazine-nitroxyde. La fonction nitroxyde est radicalaire, autrement dit, elle apporte des propriétés paramagnétiques à la molécule finale. Le paramagnétisme affecte fortement les spectres RMN obtenus. Ainsi, pour pouvoir caractériser la molécule, elle est réduite via un ajout en solution d'un excès de phénylhydrazine. Cette méthode est reportée dans la littérature et offre des résultats satisfaisant avec un grand nombre de radicaux nitroxyde.⁸ Sur le spectre RMN du proton et du carbone de la molécule synthétisée, on peut observer la présence des pics correspondant à la phénylhydrazine encadrés en vert.

Sur le spectre RMN du proton, (fig. III-9) on distingue les pics obtenus pour les protons situés sur les chaînes isobutyl (en bleu). Sur les pics correspondant au CH₂, l'élargissement du signal indique de la non-équivalence des différentes chaînes. Les différents pics correspondent au CH₂ de la chaîne isobutyle positionnée sur le même azote que le TEMPO, des chaînes isobutyles stériquement perturbées par la présence du groupement TEMPO et des deux autres chaînes plus éloignées de ce dernier.

Les CH₂ du groupement TEMPO sont eux aussi affectés stériquement. Les protons proches de l'heptazine et ceux éloignés n'ont pas le même déplacement chimique. Cela indique qu'il n'y a pas (ou peu) de rotation de la liaison N-C_{TEMPO}.

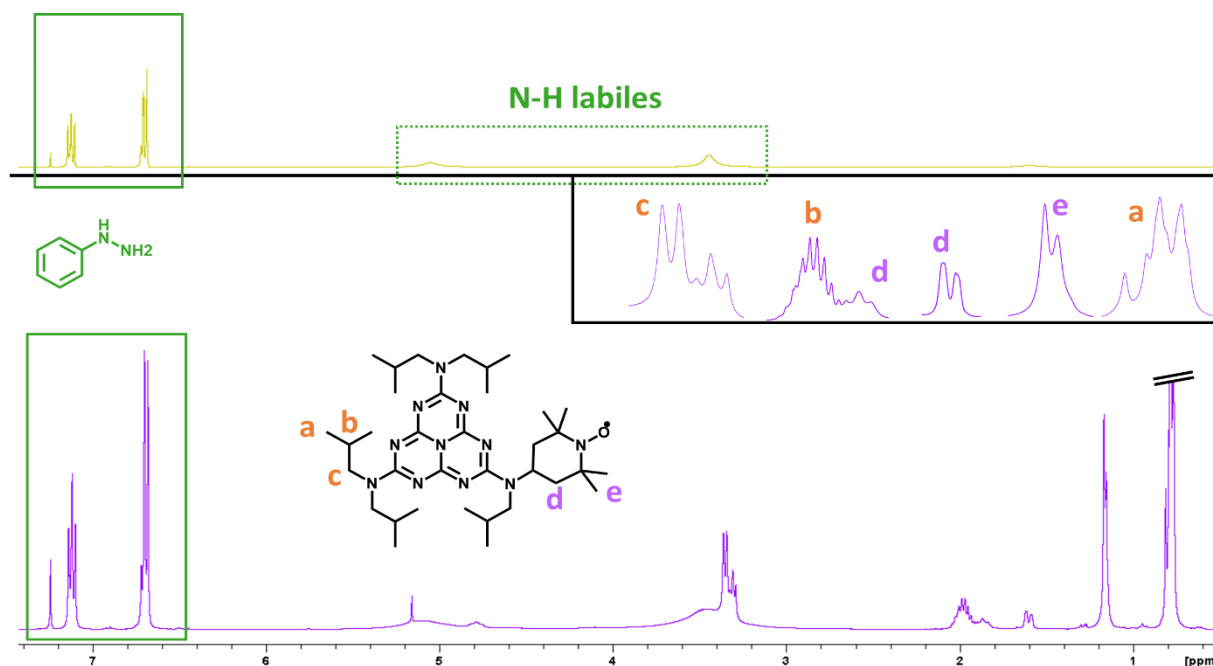


Figure III-10: Spectres RMN du proton de la phénylhydrazine (haut) et de l'heptazine nitroxyde (bas). Les encadrés en noir représentent un zoom sur les pics ayant une multiplicité complexe. Ces pics sont triés de droite à gauche par ordre croissant du déplacement chimique. L'attribution des pics est visible via les lettres en suivant un code couleur : orange pour les chaînes isobutyl, violet pour le groupement TEMPO

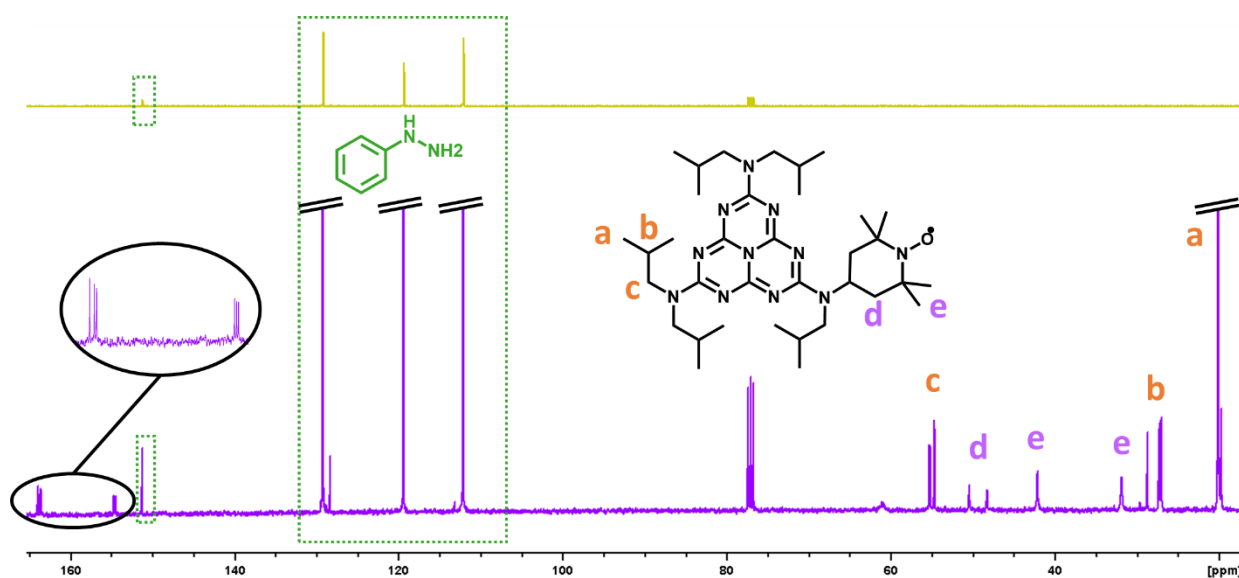


Figure III-9: Spectres RMN du carbone 13 de la phénylhydrazine (haut) et de l'heptazine nitroxyde (bas). Les encadrés en noir représentent un zoom sur les pics ayant une multiplicité complexe. Ces pics sont triés de droite à gauche par ordre croissant du déplacement chimique. L'attribution des pics est visible via les lettres en suivant un code couleur : orange pour les chaînes isobutyl, violet pour le groupement TEMPO

Sur le spectre RMN du carbone 13 (fig. III-10), des résultats similaires sont obtenus. Néanmoins, les pics correspondant aux CH₃ du groupement TEMPO sont différenciables. La différence s'explique par la proximité d'une paire de CH₃ de l'heptazine. Les pics entre 153 et 165

ppm correspondent aux carbones de l'heptazine. Deux groupes de trois pics sont observés, l'un correspondant aux carbones à l'intérieur du cycle et l'autre à ceux à l'extérieur. La faible différence de déplacements chimiques entre les pics au sein de chaque groupe témoigne du faible impact du groupement TEMPO sur la symétrie de l'heptazine.

La structure et la pureté de la molécule ayant été vérifié, l'étude de ses propriétés physico-chimiques peut alors être réalisée.

III-A-2-c. Analyses électrochimiques

Après adsorption ces molécules vont permettre de détecter la présence d'heptazines sur la surface de graphène. La méthode de détection étant la cyclovoltampérométrie, une étude préliminaire de ces composés libres en solution est alors réalisée. Les voltampérogrammes obtenus sont réunis dans la figure III-11.

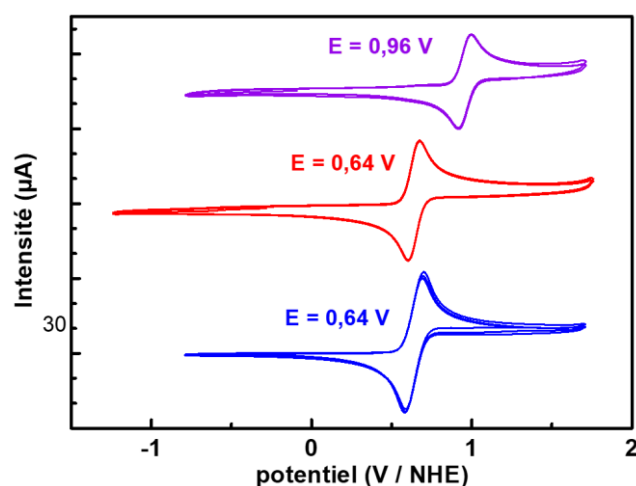


Figure III-11: Voltampérogrammes cycliques obtenus pour les heptazines liées au nitroxyde (violet), aux ferrocènes par une chaîne courte (bleu) et longue (rouge). Les potentiels ont été calibré versus ENH via le potentiel du ferrocène libre en solution. Solvant : acétonitrile. Electrolyte : $[Bu_4NBF_4] = 0,1$ M. Concentration de l'espèce étudiée : $1,0$ mM.

Sur cette figure on observe pour les courbes bleu et rouge, correspondant respectivement à HF-CC et HF-CL, une oxydation réversible qui a lieu à $0,64$ V / ENH. Il s'agit de l'oxydation du groupement ferrocène en ferrocénium. Cette oxydation a lieu au potentiel attendu du ferrocène dans l'acétonitrile.³ On remarque ainsi que le groupement heptazine n'a pas d'influence sur les propriétés redox du ferrocène. En effet, le potentiel du couple ferrocène/ferrocénium est identique qu'il soit libre en solution, ou relié à l'heptazine via une chaîne courte ou longue.

Sur le voltampérogramme violet, correspondant à l'heptazine-nitroxyde, on observe l'oxydation réversible du radical nitroxyde à $0,96$ V / ENH. On remarque que son potentiel est légèrement inférieur au potentiel redox trouvé dans la littérature pour l'aminoTEMPO dans l'acétonitrile de $1,06$ V/ENH.⁹ Cependant, le potentiel redox du couple NO^{\bullet}/NO^+ est fortement

dépendant des substituants du nitroxyde. Il n'est donc pas surprenant que l'heptazine perturbe légèrement les propriétés redox. Les molécules étant synthétisées, purifiées et caractérisées, les études de l'adsorption peuvent être réalisées.

III-A-2-d. Spectroscopie RPE

La présence du radical nitroxyde nous permet d'utiliser la spectroscopie RPE pour obtenir des informations quant à l'environnement de ce dernier. L'adsorption de la molécule sur le graphène devrait ainsi modifier sa mobilité dans l'espace, ce qui se traduit par une anisotropie du spectre obtenu. Sur la figure III-12 est représenté le spectre RPE obtenu pour la molécule heptazine-nitroxyde.

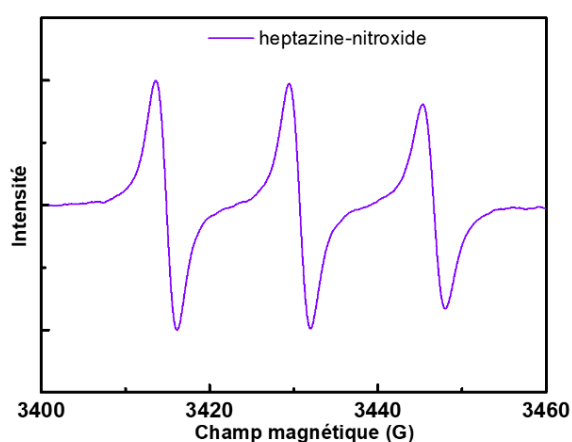


Figure III-12: Spectre RPE de l'heptazine-nitroxyde libre en solution dans le chloroforme.

Trois raies équidistantes sont observées, correspondantes aux couplages hyperfins de l'électron ($S=1/2$) avec le noyau ^{14}N ($S=1$). La troisième raie d'absorption est de plus faible intensité, cela est interprété par une diminution de la mobilité de l'électron dans l'un des axes x , y ou z . Les spectres de référence de la molécule libre en solution ayant été enregistré, une étude de l'adsorption peut être réalisé.

III-B. Adsorption sur une surface de graphène

III-B-1. Electrochimie

En fonction de la méthode d'analyse, différents systèmes ont dû être élaborés. Pour les analyses d'électrochimie, des électrodes de graphène fonctionnalisées ont été réalisées. L'élaboration de ces électrodes est réalisée en préparant une solution de 2g/L de graphène en suspension contenant 1% massique de difluorure de polyvinylidène (PVDF) dans la n -methyl-2-pyrrolidone (NMP). Le PVDF est utilisé comme liant pour que l'électrode soit cohérente. A cette suspension est ajouté l'heptazine à adsorber pour arriver à une concentration de 2mg/mL. Sur une électrode de 3mm de diamètre est ensuite déposé 10 μL de cette solution à trois reprises.

Entre chaque dépôt, l'électrode est mise à sécher dans un four à 60°C. Une fois les trois dépôts effectués, l'électrode est séchée pendant 24h à 60°C pour éliminer toute trace de NMP.

Pour chaque molécule synthétisée, une électrode de graphène fonctionnalisée est réalisée et des études de voltampérométries cycliques sont réalisées. Les molécules synthétisées étant solubles en milieux organiques, afin d'améliorer la stabilité du dépôt, le choix des conditions expérimentales s'est porté sur un milieu aqueux à pH neutre. Les voltampérogrammes obtenus sont disponibles figure III-13.

Sur cette figure, on observe en noir le voltampérogramme du graphène sans heptazines adsorbées, le courant mesuré correspond au courant capacitif relatif à la surface spécifique du graphène, aucun courant faradique n'est observé.

Lorsque le graphène est fonctionnalisé avec l'heptazine-nitroxyde (violet), les courants faradiques liés à l'oxydation et à la réduction du groupement TEMPO sont observés à 0,97 V/ENH. Un transfert électronique a donc lieu entre le graphène et l'heptazine-nitroxyde, cette molécule est donc ancrée sur le graphène. Le potentiel obtenu après adsorption est proche de celui obtenu en voltampérométrie cyclique de la molécule libre en solution (0,96 V/ENH). L'adsorption des molécules sur le graphène n'affecte donc pas ou peu les propriétés électrochimiques du groupement nitroxyde. Une étude de l'évolution de l'intensité du courant faradique en fonction de la vitesse de balayage est représentée figure 13. On observe que le courant est directement proportionnel à la vitesse de balayage, caractéristique des espèces adsorbées. L'intensité s'exprime alors par la relation : $i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} \nu A \Gamma^*$.¹⁰ Dans cette relation i_p correspond à l'intensité du pic en A, n au nombre d'électron transféré, F à la constante de Faraday, ν à la vitesse de balayage en V/s, A à la surface de l'électrode en cm², Γ^* la concentration de l'espèce sur la surface en mol/cm², R la constante des gaz parfait et T la température en K. Il n'est cependant pas possible de remonter à la concentration d'espèce adsorbée sur le graphène, car la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte est inconnue.

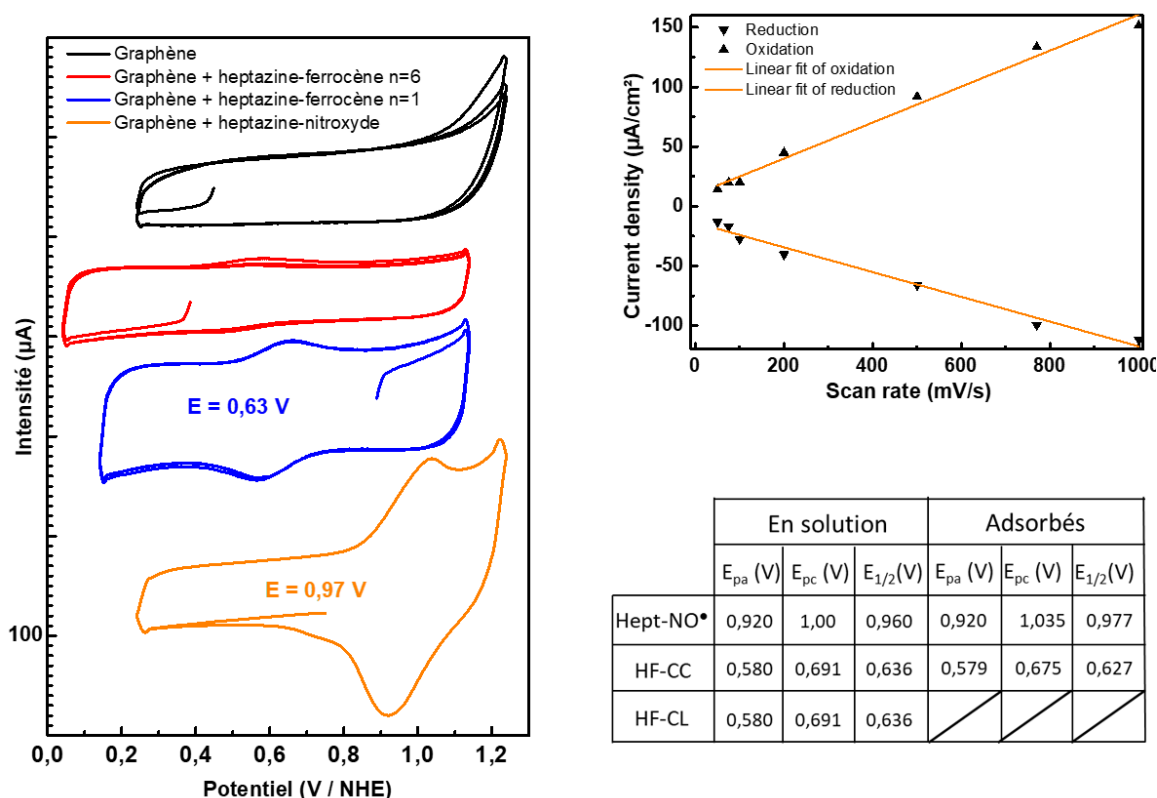


Figure III-13: A gauche : voltampérogrammes cycliques pour les électrodes de graphènes sans heptazine adsorbée (noir), avec adsorption de l'heptazine-ferrocène avec une chaîne longue (rouge), avec une chaîne courte (bleu) et de l'heptazine nitroxyde (orange). Vitesse de balayage : 100mV/s Réf : Hg/HgSO₄. Solvant : eau. Électrolyte : [Na₂SO₄] = 0,1 M. En haut à droite : Evolution de l'intensité en fonction de la vitesse de balayage pour l'électrode fonctionnalisée avec l'heptazine-nitroxyde. En haut à gauche : Valeur des potentiels des pics d'oxydation et de réduction des espèces en solution et adsorbés.

Lorsque le graphène est fonctionnalisé avec des heptazines liées aux groupements ferrocènes, les résultats dépendent de la taille de la chaîne aliphatique reliant l'heptazine au ferrocène. En effet, lorsque la chaîne est courte, en bleu, un courant faradique est mesuré pour l'oxydation du ferrocène. En revanche lorsque la chaîne contient six carbones, en rouge, le courant faradique est fortement réduit voire inexistant.

Comme il a été abordé précédemment, si lorsque la chaîne est longue, aucun courant faradique n'est observé, alors l'adsorption se fait par le groupement heptazine (fig. 2B).

Les intégrales correspondant aux oxydations et réductions sont proportionnelles au nombre d'électrons transférés. La valeur moyenne des intégrales pour HF-CC est de 3.10⁻⁶µA/V et celle obtenue pour l'heptazine-nitroxyde est de 3.10⁻⁵µA/V. Ces résultats indiquent que l'heptazine liée au ferrocène s'adsorbe moins bien que celle avec le nitroxyde. Cette faible intensité a empêché de mener à bien l'étude de la variation d'intensité en fonction de la vitesse de balayage.

L'adsorption sur le graphène impacte peu les cinétiques de transfert d'électron. En effet, on observe qu'en solution les ΔE_p sont de 0,08V et 0,11V respectivement pour l'heptazine-nitroxyde et HF-CC. Après adsorption, les ΔE_p sont de 0,115 V et 0,096 V respectivement pour l'heptazine-

nitroxyde et HF-CC. Ainsi, on observe que dans le cas de l'heptazine-nitroxyde, l'adsorption sur le graphène ralenti légèrement la cinétique de transfert électronique. En revanche cette cinétique semble améliorée dans le cas de HF-CC.

Les études électrochimiques nous apportent ainsi trois informations majeures :

- Il y a adsorption des molécules synthétisées sur la surface de graphène.
- Dans le cas des heptazines avec le ferrocène, le transfert électronique se fait via le groupement heptazine.
- L'heptazine-nitroxyde à une cinétique de transfert d'électron plus faible lorsqu'elle est adsorbée sur le graphène.

III-B-2. Spectroscopie RPE

Dans le cas de l'heptazine-nitroxyde, les études électrochimiques ne permettent pas de déterminer quel groupement est responsable de l'adsorption. En effet, l'électron radicalaire du nitroxyde peut réagir avec les défauts de la surface du graphène et ancrer la molécule. Pour répondre à cette question, des analyses RPE ont été effectuées. (fig. III-14) Pour cela, du graphène et l'heptazine nitroxyde ont été mis en solution dans des proportions massiques égales, dans la N-méthyl-pyrrolidone à une concentration de $1,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$.

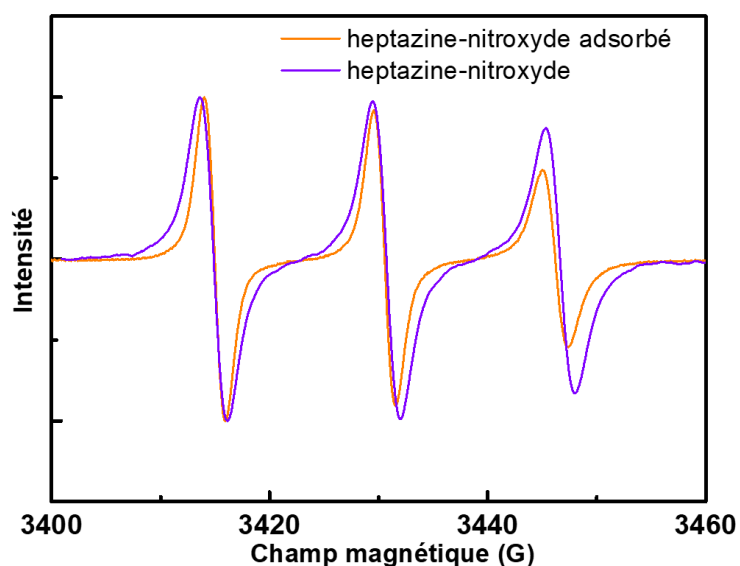


Figure III-14: Spectre RPE pour l'heptazine nitroxyde avant adsorption (violet) et après adsorption (orange)

Sur la figure 14 on observe qu'un spectre RPE a été obtenu lorsque cette molécule est en présence du graphène. Cela indique que radical NO^\bullet est toujours présent et n'a pas été mis en jeu dans une réaction. Le groupement TEMPO n'est donc pas une fonction d'ancrage sur le graphène.

Sur ce spectre, la troisième raie d'absorption est moins intense lorsque la molécule est en présence de graphène (orange). Cela est interprété comme une diminution de la liberté du radical suivant l'un des axes x, y ou z.

Ce résultat correspond aux attentes, car lorsque la molécule s'adsorbe, le plan que forme le graphène bloque la rotation de la molécule suivant l'un des axes, sa mobilité a lieu non plus dans un espace tridimensionnel mais dans ce plan.

Cette diminution d'intensité a déjà été observé pour la molécule en solution. Le fait que la même raie perde en intensité, confirme que la diminution de la liberté a lieu dans le même plan que l'heptazine. Ainsi, l'heptazine est adsorbée parallèlement au graphène. Il n'est donc pas aberrant de penser que les forces qui régissent cette adsorption sont des interactions π - π .

III-C. Conclusion

A la suite des résultats présentés précédemment, nous pouvons conclure que les heptazines s'adsorbent efficacement sur le graphène, permettant ainsi de fonctionnaliser le matériau. Afin de vérifier et étudier l'adsorption, trois molécules ont été synthétisées spécialement pour pouvoir être détectées par électrochimie et spectroscopie RPE. Ces heptazines, liées par des chaînes aliphatiques plus ou moins longues, à des substituants ferrocènes ou nitroxyde, ont permis de valider l'adsorption mais aussi de confirmer le rôle de l'unité heptazine dans ce phénomène.

En effet, en électrochimie, lorsque les molécules sont adsorbées sur graphène, les courants correspondant aux oxydations des groupements ferrocène et nitroxyde sont observé sur les voltampérogrammes. Cela est la preuve que la surface est fonctionnalisée et confirme la présence de ces molécules sur la surface du graphène.

De plus, l'absence de courant faradique lorsque l'heptazine liée au ferrocène par une chaîne longue est adsorbée, montre que le transfert électronique se fait par le biais de l'unité heptazine. Le groupement permettant de réaliser l'adsorption est donc l'heptazine.

De la même manière, ces conclusions ont pu être obtenues par spectroscopie RPE de l'heptazine nitroxyde. La présence d'un signal correspondant au radical NO^{\bullet} indique que le nitroxyde n'est pas mis en jeu dans l'adsorption. De même, la diminution de l'intensité de la troisième raie indique que la mobilité du nitroxyde est limitée au plan de l'heptazine, lui-même parallèle au plan du graphène. Laissant supposer que des interactions π ont lieu entre le graphène et l'heptazine.

Enfin, d'autres méthodes d'analyse pourraient permettre d'aller plus loin dans la caractérisation de la fonctionnalisation. Des analyses par microscopie électronique pourraient permettre

d'observer l'arrangement des heptazines sur la surface du graphène. Des analyses par microscope à force atomique pourraient aussi permettre d'avoir des informations sur la solidité du lien entre l'heptazine et le graphène. L'objectif de cette thèse étant le développement de catalyseurs, ces expériences n'ont pas été réalisées.

Etant en mesure de fonctionnaliser les surfaces et électrodes de graphène via des heptazines, nous disposons de matériaux conducteurs et à importantes surfaces spécifiques composés d'heptazines. Ainsi, les dérivés d'heptazines développés pour avoir des propriétés catalytiques pourront être, à terme, adsorbés sur du graphène. Ces études pourront permettre d'étudier les propriétés électrocatalytiques.

Références :

- (1) Ornelas, C. Application of Ferrocene and Its Derivatives in Cancer Research. *New J. Chem.* **2011**, 35 (10), 1973. <https://doi.org/10.1039/c1nj20172g>.
- (2) Astruc, D. Why Is Ferrocene so Exceptional? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017 (1), 6–29. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600983>.
- (3) Connelly, N. G. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. 34.
- (4) Zambon, A. Modèles Chimiques Du Nitrure de Carbone Graphitique: Lien Structure-Propriétés, Grenoble Alpes, 2015.
- (5) Tebben, L.; Studer, A. Nitroxides: Applications in Synthesis and in Polymer Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (22), 5034–5068. <https://doi.org/10.1002/anie.201002547>.
- (6) Fey, T.; Fischer, H.; Bachmann, S.; Albert, K.; Bolm, C. Silica-Supported TEMPO Catalysts: Synthesis and Application in the Anelli Oxidation of Alcohols. *J. Org. Chem.* **2001**, 66 (24), 8154–8159. <https://doi.org/10.1021/jo010535q>.
- (7) Karthikeyan, G.; Bonucci, A.; Casano, G.; Gerbaud, G.; Abel, S.; Thomé, V.; Kodjabachian, L.; Magalon, A.; Guigliarelli, B.; Belle, V.; et al. A Bioresistant Nitroxide Spin Label for In-Cell EPR Spectroscopy: In Vitro and In Oocytes Protein Structural Dynamics Studies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (5), 1366–1370. <https://doi.org/10.1002/anie.201710184>.
- (8) Lee, T. D.; Keana, J. F. W. In Situ Reduction of Nitroxide Spin Labels with Phenylhydrazine in Deuteriochloroform Solution. Convenient Method for Obtaining Structural Information on Nitroxides Using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Org. Chem.* **1975**, 40 (21), 3145–3147. <https://doi.org/10.1021/jo00909a033>.
- (9) Blinco, J. P.; Hodgson, J. L.; Morrow, B. J.; Walker, J. R.; Will, G. D.; Coote, M. L.; Bottle, S. E. Experimental and Theoretical Studies of the Redox Potentials of Cyclic Nitroxides. *J. Org. Chem.* **2008**, 73 (17), 6763–6771. <https://doi.org/10.1021/jo801099w>.
- (10) Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, 95 (2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.

Chapitre IV

Ligands de première génération : conception et caractérisation

Lors de l'optimisation des propriétés catalytiques du g-CN, des métaux de transition peuvent être utilisés pour doper le polymère. Nous avons vu dans l'introduction que les matériaux obtenus étaient souvent mal caractérisés notamment vis-à-vis de la position et de l'état du métal. Afin d'apporter des réponses à ces questions, des ligands dérivés heptazines ont été réalisés. Nous verrons dans ce chapitre, comment ces ligands ont été synthétisés et quel est leur comportement vis-à-vis des métaux de transition.

IV-A. Conception architecturale des ligands

La création d'une liaison métal-ligand est dominée par deux critères majeurs :

- Le recouvrement des orbitales mises en jeu est nécessaire pour qu'une liaison apparaisse. Deux types de recouvrements existent, le recouvrement σ , où les deux orbitales sont sur le même axe et les lobes de mêmes signes sont face à face. (fig. IV-1A). Le recouvrement π où les deux orbitales sont parallèles et les lobes ont la même orientation. (fig. IV-1B, IV-1C).
- La différence d'énergie entre les deux orbitales ne doit pas être trop importante, de manière à stabiliser de manière significative les deux orbitales.

Ainsi, en fonction du caractère de la liaison avec le métal, les ligands sont classés en trois catégories, σ -donneur (fig. IV-1A), π -donneur (fig. IV-1B) et π -accepteur (fig. IV-1C).

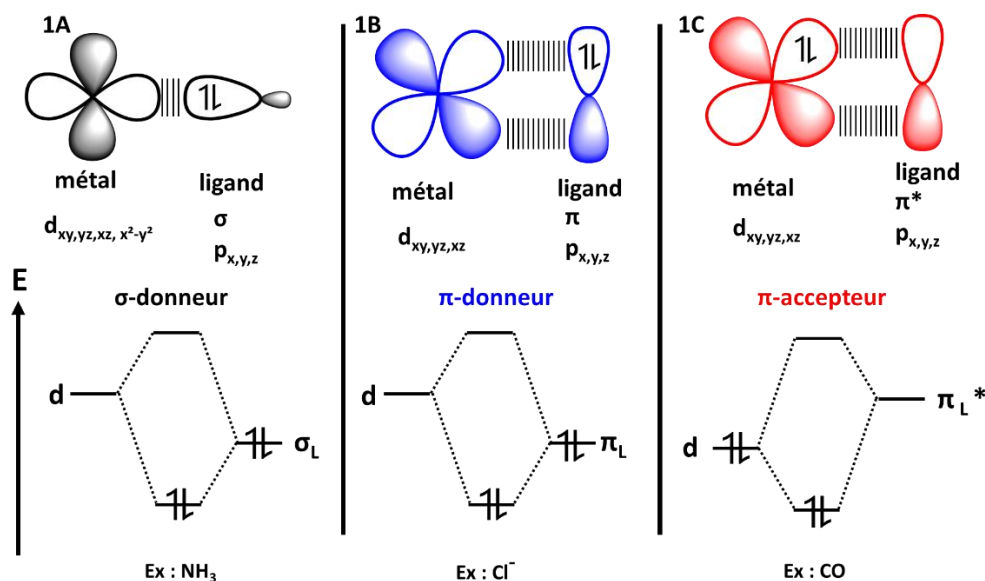


Figure IV-1: Représentation du recouvrement des orbitales, du type d'orbitale mise en jeu, et du diagramme d'énergie des orbitales lors de la création d'une liaison métal-ligand

Les orbitales du ligand mises en jeu lors de la complexation sont généralement les plus hautes en énergies. Au vu des énergies relativement faibles de ces orbitales (pour le melem : $E_{\text{HOMO}} \approx -7\text{eV}$ et $E_{\text{LUMO}} \approx -3\text{eV}$)¹ ; nous nous attendons à ce que les heptazines soient des ligands π -accepteurs et mauvais σ -donneurs. Les énergies des HOMO-LUMO du melem sont plus basses que les énergies des OM d'un homologue aux heptazines : les triazines² (pour la mélamine : $E_{\text{HOMO}} \approx -6\text{eV}$ et $E_{\text{LUMO}} \approx 1\text{eV}$). Ces dernières sont déjà utilisées comme ligand des métaux de transition, mais des substituants leur sont ajoutés pour faciliter la complexation. Les énergies des orbitales de l'heptazine étant plus basses, il est attendu qu'une fonctionnalisation par des groupements complexants soit aussi nécessaire.

En plus des critères liés aux orbitales, s'ajoutent des critères de géométrie. La formation d'un complexe métallique avec deux azotes d'une heptazine formerait un cycle à quatre liaisons, ce qui est peu stable en chimie de coordination. Les cycles à cinq liaisons sont connus pour être les plus stables, devant les cycles à 6 liaisons, c'est le cas des complexes avec des ligands bipyridines. La figure IV-2 donne une représentation de la géométrie des orbitales moléculaires de la 2,2'-bipyridine, un ligand largement étudié, ainsi que d'une heptazine.

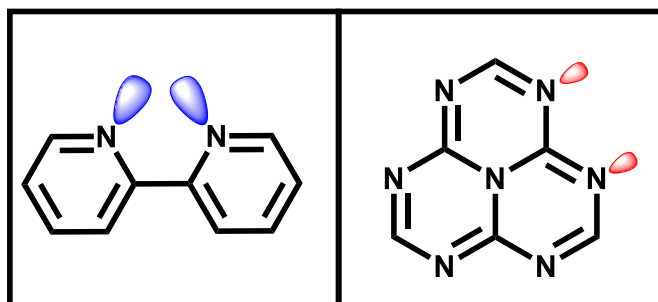


Figure IV-2: Dessin de la position et de la taille des doublets non liants des azotes, de la 2,2'-bipyridine (à gauche), ainsi que de l'heptazine (à droite).

La stratégie adoptée afin de complexer des métaux, est d'ajouter à l'heptazine un groupement organique capable d'assister et de faciliter la complexation des métaux de transition. Ce groupement doit avoir un hétéroatome ayant un doublet non-liant avec une densité électronique suffisamment importante pour permettre la complexation. D'autre part, après complexation, la position de cet hétéroatome doit permettre la formation d'un cycle à cinq atomes, favorisant ainsi la stabilité du complexe.

Parmi les groupements décrits dans la littérature, quatre groupements différents ont été sélectionnés : pyridyl, pyrazolyl, triazolyl, hydrazyl. (figure IV-3) Après substitution, chacun de ces substituants présente un atome d'azote en α de la liaison avec l'heptazine. C'est cet atome qui permettra de lier le métal. L'azote possédant un doublet non-liant permettra la création d'une liaison σ avec le métal.

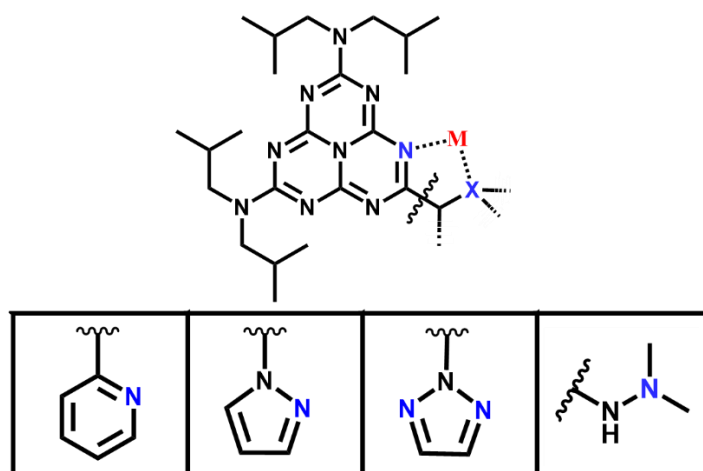


Figure IV-3: Structure mettant en valeur la position souhaitée de l'hétéroatome (noté X) permettant d'améliorer la complexation. L'atome noté M symbolise le cation métallique après complexation. Dans l'encadré sont représentés les formules développées des groupements sélectionnés pour la synthèse de nouveaux ligands. De gauche à droite : le groupement pyridyl, pyrazolyl, triazolyl et hydrazyl.

L'ensemble des groupements sélectionnés, ont été choisis pour leur caractère complexant. Chacun d'entre eux a fait l'objet de nombreuses publications scientifiques concernant leurs propriétés de coordination des métaux de transition.³⁻¹⁴

Le premier groupement sélectionné pour la synthèse de ligand est le groupement pyridyl. La formation d'une liaison C-C entre le substituant et l'heptazine, stabiliserait le produit final. En effet, les liaisons C-C sont connues pour être bien plus stables que d'autre liaison mettant en jeu un carbone et un hétéroatome, leurs énergies de dissociation étant d'environ 350 kJ/mol contre

290 kJ/mol pour les liaisons C-N. Les heptazines étant très électroattractrice, l'énergie de dissociation est généralement plus basse.

Deux autres substituants comparables ont aussi été envisagés : le pyrazole et le triazole. Dans ces composés, la présence de deux azotes en α permet d'envisager la formation d'une liaison C_{heptazine}-N, connue au laboratoire pour être aisément formée. Le second azote permettra la complexation avec le métal.

La molécule la plus simple possédant deux azotes en α est l'hydrazine, c'est le dernier groupement qui a été sélectionné. Pour mieux contrôler la réaction de substitution et éviter la formation d'hydrazine disubstituée par des heptazines, la diméthylhydrazine a été choisie. Le choix de ce groupement ne s'est pas fait uniquement sur sa capacité à lier des métaux, mais aussi sur la structure de la molécule finale. En effet, l'électro-attractivité de l'heptazine rend le proton en α du carbone périphérique de l'heptazine suffisamment acide pour être arraché par une base forte telle que l'hydroxyde de tetra(méthyl)ammonium. La charge négative ainsi formée, devrait se délocaliser sur les azotes de l'heptazine via des formes tautomères (cf. figure IV-4). Ce type de délocalisation peut être observé dans le cas de l'acide cyamérulique, où les protons, normalement portés par les oxygènes, sont situés sur les azotes en périphérie de l'heptazine.^{15,16} Cette délocalisation a aussi pu être observée au laboratoire, avec un dérivé de l'acide cyamérulique. L'intérêt de ces délocalisations est d'augmenter la densité électronique de l'heptazine afin d'en faire un meilleur ligand.

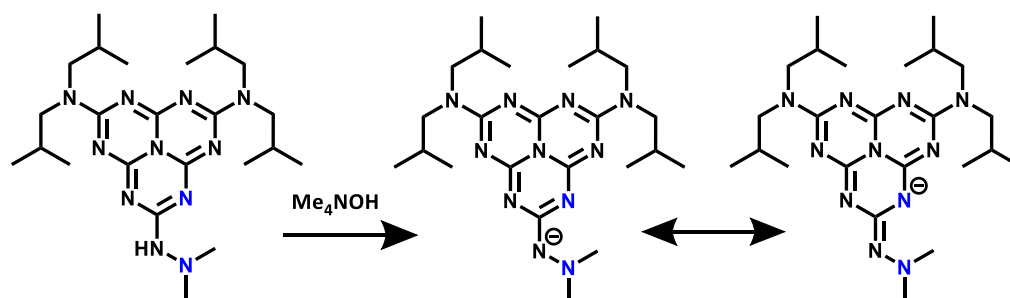


Figure IV-4: Structure du ligand hept-hz protoné, déprotoné ainsi qu'une forme tautomère après déprotonation

Ce chapitre relate des différentes synthèses utilisées pour réaliser les ligands, de leurs caractérisations ainsi que leurs propriétés.

IV-B. Synthèse et préparation de ligands à partir d'heptazine

IV-B-1. Heptazyl-Pyridine

La synthèse d'un tel composé est un défi en matière de chimie organique. En effet, la formation d'une liaison carbone-carbone avec une heptazine n'a été que très peu décrite. Les seules synthèses ayant été réalisées avec succès, à partir du chlorure de cyaméruyl, sont des acylations de Friedel-Craft en utilisant AlCl_3 .¹⁷ Malheureusement, la présence de formes mésomères de la pyridine favorise les substitutions sur les positions méta. Ces réactions ne semblent donc pas adaptées à nos besoins

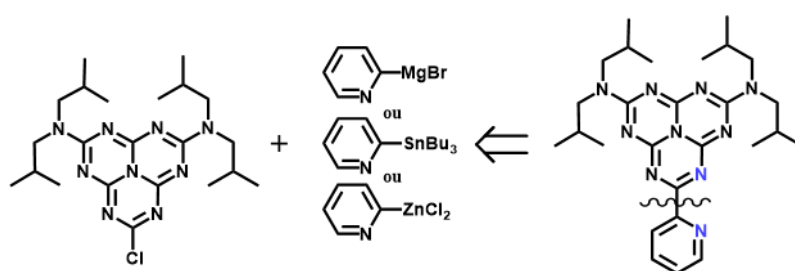

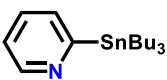
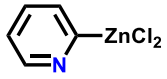


Figure IV-5: Rétrosynthèse du ligand pyridyl-heptazine

D'autres réactions ont été imaginées, impliquant des dérivés organométalliques de la pyridine, (Fig. IV-5) dans le but de réaliser une substitution nucléophile. Les réactifs et les résultats des expériences sont rassemblés dans le tableau IV-1. Les produits de synthèse ont été analysés par ESI-MS. Dans les cas où le produit recherché a été identifié, les rendements étaient trop faibles pour permettre d'isoler le produit.

Tableau IV-1: Récapitulatif des différents organométalliques utilisés, les conditions de synthèse ainsi que les résultats obtenus lors des réactions pour synthétiser la pyridyl-heptazine.

Réactifs	Condition de synthèse	Résultats
	THF à 25°C	Aucun produit observé
	THF à 66°C	
	Toluène $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 110°C	Détecté en spectrométrie de masse
	THF $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 66°C	Détecté en spectrométrie de masse

L'utilisation de dérivés organométalliques est peut-être la raison de ces faibles rendements. En effet, lors de précédentes synthèses utilisant des organométalliques tels que le butyllithium, une ouverture du cycle heptazine a été observée. Il est possible qu'un comportement similaire apparaisse lors de l'utilisation de ces autres réactifs. De même, lors de leurs études sur la réactivité du chlorure de cyamérulyl, Schroeder et Kober n'avaient pas été en mesure de former ces liaisons à l'aide d'organomagnésiens. Pour ces mêmes raisons, l'utilisation d'un dérivé organométallique de l'heptazine n'a pas été envisagée.

IV-B-2. Heptazyl-Pyrazole

Le ligand pyrazolyl-heptazine (noté hept-pz) a été synthétisé à partir du chlorure de bis(di(isobutyl)aminocyamérulyl) via une réaction de substitution nucléophile par le 1,2-pyrazole. Après purification par chromatographie sur colonne de silice, un rendement de 94% a pu être obtenu, témoignant de l'efficacité des substitutions utilisant des azotes comme nucléophile sur les heptazine.

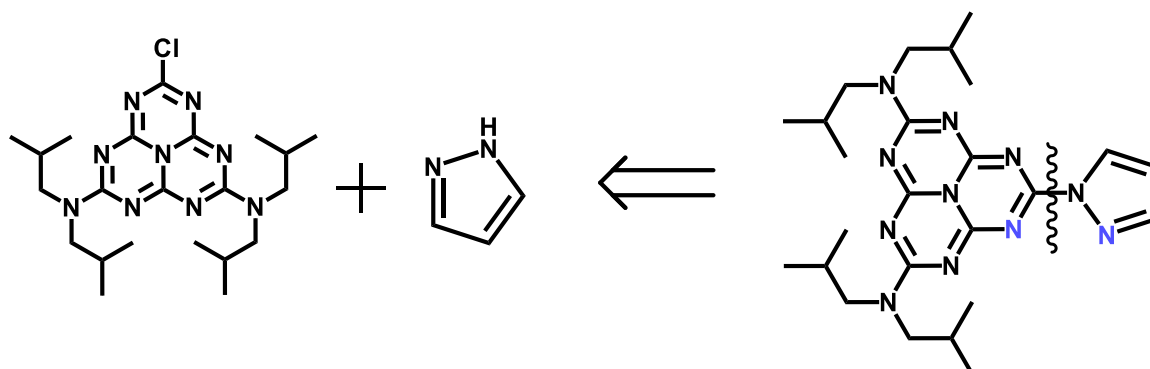


Figure IV-6: Rétrosynthèse du ligand heptazyl-pyrazole

Il est possible d'échanger un hydrogène en position β des azotes du pyrazole pour le remplacer par un deutérium formant ainsi le pyrazole- d^1 . Cet échange se fait en amont de la substitution avec l'heptazine via un traitement thermique du pyrazole dans le D_2O . Cette méthode permet aussi de synthétiser le pyrazole- d^3 et les deux ligands hept-pz- d^1 et hept-pz- d^3 ont pu être synthétisés. Ainsi, le marquage d'une position du pyrazole permettra de nous aider lors de l'élucidation des spectres RMN.

IV-B-3. Heptazyl-triazole

Un second ligand avec un groupement triazolyl comme groupement complexant a été réalisé.

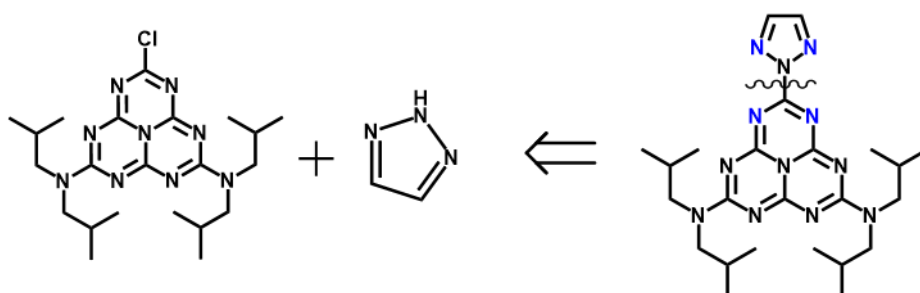


Figure IV-7: Rétrosynthèse du ligand heptazyl-triazole

Le ligand heptazine lié à un triazole (noté hept-2-tz) est obtenu via une réaction de substitution nucléophile par le 1,2,3-triazole sur le chlorure de bis(di(isobutyl)aminocyméridyl). Le proton lié à l'azote du pyrazole est délocalisé sur les trois azotes du cycle (figure 8). Ainsi, la molécule hept-1-tz est aussi formée lors de la synthèse. Après purification par chromatographie sur colonne de silice, un rendement global de 62% est obtenu. Les proportions de hept-1-tz et hept-2-tz obtenus après purification sont de 2 :1, amenant le rendement à 20 % pour la synthèse de hept-2-tz. Cela témoigne de l'équiprobabilité de la position du proton sur les azotes du triazole.

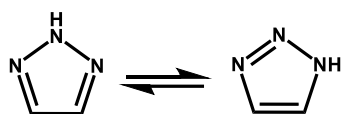


Figure IV-8: Forme mésomères du triazole

Bien que hept-1-tz aurait pu être utilisé en tant que ligand, la présence des azotes côte à côte engendrerait trop d'incertitude quant à la caractérisation du complexe et la position du métal. (fig. IV-9) En revanche, le ligand hept-2-tz dispose, au niveau du triazole, de deux azotes de part et d'autre de l'heptazine. Comme la molécule finale présente deux sites de complexations, il sera envisageable de synthétiser des complexes bi-nucléaires. (fig. IV-9)

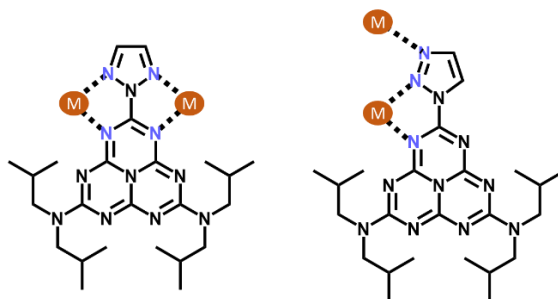


Figure IV-9: Formules de hept-2-tz (droite) et hept-1-tz (gauche) et des positions envisagées des métaux après complexation

IV-B-4. Heptazyl-hydrazine

Pour étudier l'influence du substituant complexant sur les complexes obtenus, un autre groupement ayant un caractère σ -donneur a été utilisé. L'heptazyl-hydrazine (noté hept-hz) est synthétisé par la substitution nucléophile de la diméthylhydrazine sur le chlorure de bis(di(isobutyl)aminocyaméruyl). (fig. IV-10) Le rendement de 76% témoigne, encore une fois, de l'efficacité de la substitution nucléophile sur les heptazines en utilisant des azotes.

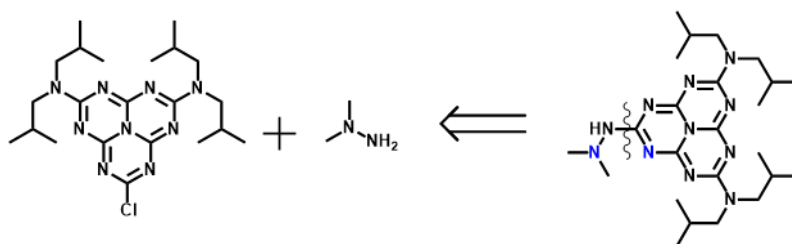


Figure IV-10: Rétrosynthèse du ligand heptazyl-hydrazine

IV-C. Analyses et caractérisation des ligands

La RMN nous a permis de vérifier la pureté et la nature des ligands synthétisés. Les propriétés électroniques ont été étudiées par spectroscopie UV-Visible et électrochimie. Enfin, lorsque cela a été possible nous avons pu établir une structure cristalline par DRX

IV-C-1. Diffraction par rayon X

Des monocristaux du ligand hept-pz ont été obtenus par évaporation d'une solution de chloroforme et d'hexane, à température ambiante et à l'air libre. (figure IV-11).

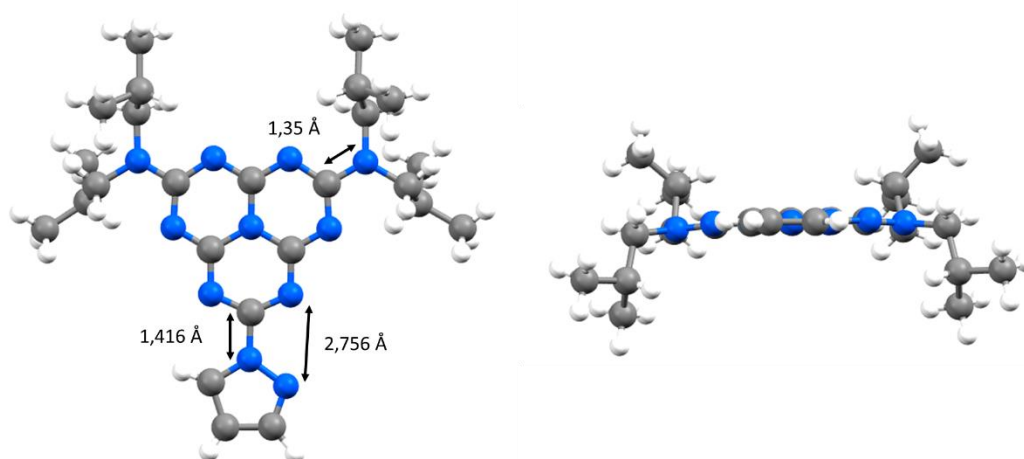


Figure IV-11: Dessins Mercury de la structure obtenue par DRX du ligand hept-pz. À droite est montrée une vue de face et à gauche une vue de profil.

Le ligand cristallise dans un système monoclinique, avec un groupe d'espace du type $P2_1$. Au sein de la maille du cristal on retrouve deux molécules indépendantes avec un angle de $75,5^\circ$ entre chaque molécule. On retrouve dans la maille des molécules d'eau en proportion équimolaire avec les heptazines. Comme il a pu être observé dans de précédentes études,¹⁸ les molécules s'empilent via des interactions π avec une distance de $3,19 \text{ \AA}$ entre chaque plan de l'heptazine, ce qui est comparable à ce qui était observé avec le melem ($3,27 \text{ \AA}$). En revanche l'empilement ne se fait plus entre deux unités heptazines, mais entre unité heptazine et un groupement pyrazole.

Les atomes de l'heptazines forment un plan quasi parfait à $0,06 \text{ \AA}$ près. Les trois liaisons des azotes des groupements di(isobutyl)amines forment un plan quasi coplanaire avec celui de l'heptazine avec un angle dièdre de $5,32^\circ$. La distance de $1,35 \text{ \AA}$ entre ces azotes et les carbones périphérique de l'heptazine indique que la liaison est entre un double et une simple liaison. Ces observations sont en faveur d'une hybridation sp^2 de l'azote avec une forte délocalisation du doublet sur le cycle heptazine, empêchant ainsi la rotation de ces substituants.

Le plan du pyrazole est quasi coplanaire du plan de l'heptazine avec un angle dièdre de $1,7^\circ$ entre les deux. De plus, la distance de $1,416 \text{ \AA}$ de la liaison entre le $C_{\text{heptazine}}$ et N_{pyrazole} indique que

la nature de cette dernière se situe entre une double et une simple liaison. Ces résultats montrent que les électrons sont délocalisés sur l'ensemble des deux cycles aromatiques.

Enfin, la distance entre l'azote du pyrazole en β de l'heptazine et celui de l'heptazine est de 2,756 Å, ce qui est comparable aux résultats trouvés pour la bipyridine (2,80 Å). Cette analyse suggère que les caractéristiques structurales de hept-pz sont comparables à d'autres ligands bidentates, il est donc attendu qu'elle complexe les métaux.

IV-C-2. Spectroscopie RMN

Les ligands synthétisés ont été caractérisés principalement par spectroscopie RMN. Les spectres RMN du proton et du carbone sont rassemblés respectivement dans figures IV-12 et IV-14. L'attribution des pics a été réalisée à l'aide des spectres COSY, NOESY, HSQC et HMBC disponibles en annexe.

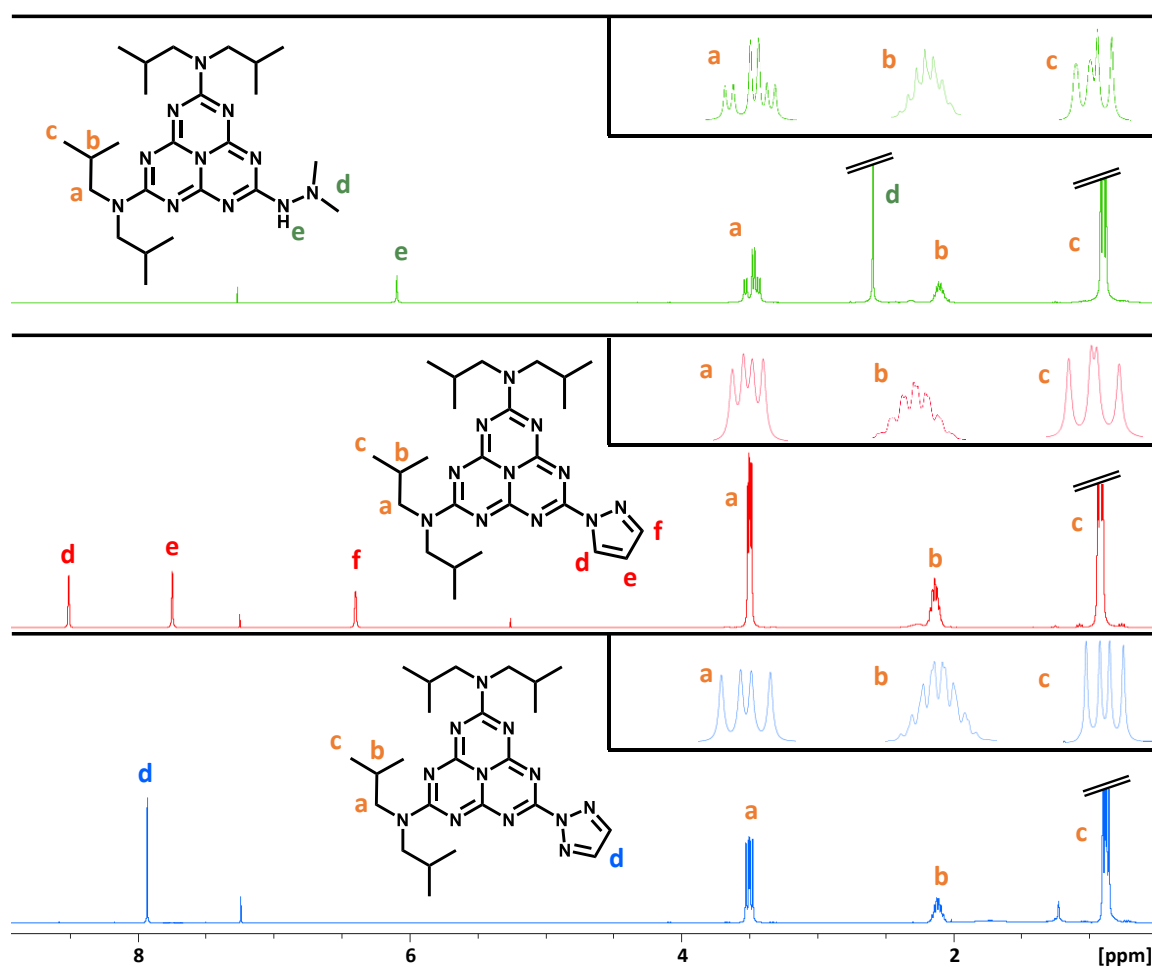


Figure IV-12: Spectres RMN du proton des ligands hept-hz (vert), hept-pz (rouge), et hept-2-tz (bleu). Les attributions suivent un code couleur, en orange les groupements isobutyl, hydrazine (vert), pyrazole (rouge) et triazole (bleu). Dans les encadrés sont représentés un zoom sur les pics aux multiplicités complexes. Solvant : CDCl_3

Sur chaque spectre, les pics correspondant aux protons (marqué **a**, **b** et **c**) des chaînes isobutyles montrent l'asymétrie des molécules. Comme expliqué précédemment, la délocalisation du doublet non-liant des azotes des di(isobutyl)amines sur l'heptazine empêche la libre rotation de ces groupements, provoquant ainsi une séparation des doublets obtenus en RMN lorsque les substituants de l'heptazine sont différents. Ce phénomène s'observe particulièrement sur les pics correspondant aux protons des CH₃ (marqué **c**), où plusieurs doublets sont obtenus, témoignant de la non-équivalence des chaînes isobutyles.

Pour les ligands hept-2-tz et hept-pz, deux doublets sont obtenus pour les protons noté **c**. Ce résultat est attendu pour le ligand hept-2-tz qui présente un plan de symétrie perpendiculaire au plan de l'heptazine et passant par la liaison C_{heptazine}-N_{triazole}. En revanche, le ligand hept-pz ne présente pas de plan de symétrie, la présence de ces deux doublets indique donc une faible influence de ce groupement sur les chaînes isobutyles.

Sur le spectre du ligand hept-hz, les pics correspondant aux CH₂ des chaînes isobutyles, trois doublets de différentes intensités sont observés. Le doublet de plus forte intensité correspond aux chaînes isobutyles les plus éloignées de l'hydrazine. Et les deux autres pics de plus faibles intensités correspondent aux isobutyles proches de l'hydrazine, de part et d'autre de l'heptazine. La séparation de ces pics est expliquée par l'encombrement stérique des deux méthyles de la di(méthyl)hydrazine.

Sur le spectre RMN du proton du ligand hept-2-tz, (figure IV-13) un seul pic dans la zone des protons aromatiques est observable. La molécule synthétisée ayant un plan de symétrie, les deux protons du triazole sont équivalents et ont le même déplacement chimique. C'est grâce à cela que peut être différenciée en RMN cette molécule de son isomère, pour lequel deux pics sont obtenus.

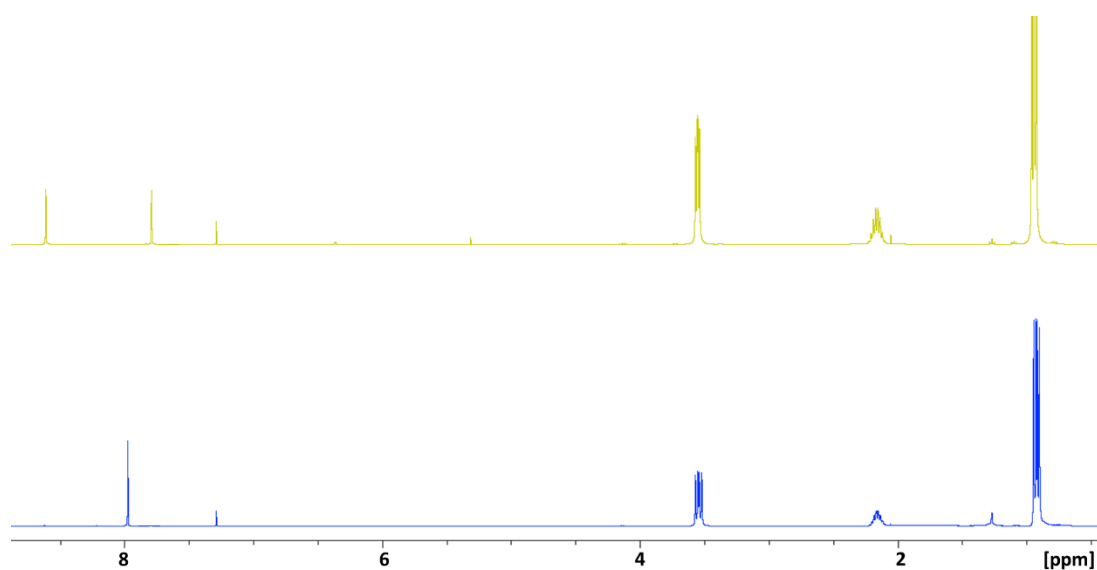


Figure IV-13: Spectres RMN de hept-1-tz (jaune) et hept-2-tz (bleu).

Pour le ligand hept-hz le pic noté **d** correspond aux méthyles de la di(méthyl)hydrazine. Sa forme de singulet, témoigne de l'équivalence des deux CH₃ et donc de la libre rotation de la liaison N-N de l'hydrazine.

Sur la figure IV-14 est représenté les spectres RMN du ligand hept-pz et hept-pz-d¹. On observe une perte du pic à 6.5 ppm lorsque le proton est échangé par un deutérium.

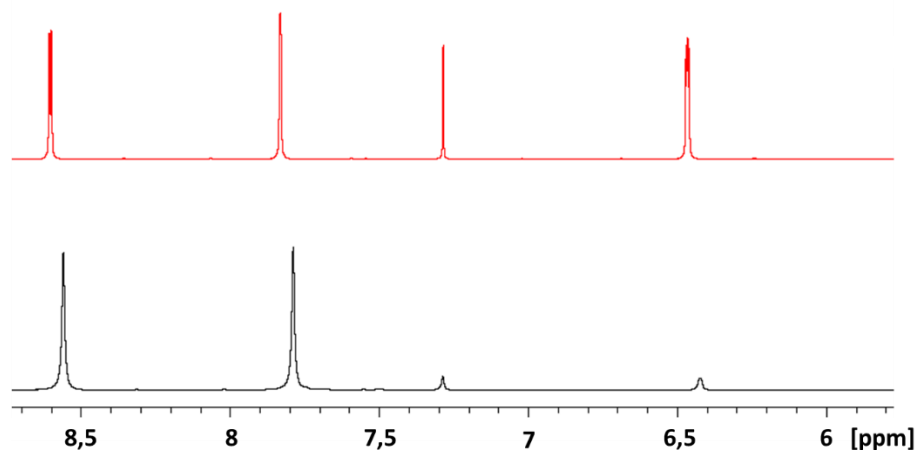


Figure IV-14: Spectres RMN du proton centrés sur la zone des protons aromatiques. En noir hept-pz-d¹, en rouge hept-pz.

Les spectres RMN du carbone 13 (figure IV-15), des informations similaires sont obtenues. Alors qu'un seul pic est obtenu pour les carbones des CH₂ (noté A) pour hept-2-tz et hept-pz, quatre pics sont obtenus pour le ligand hept-hz. Cette information nous indique que les groupements pyrazole et triazole influent peu sur la symétrie de la molécule, alors que le groupement hydrazine différencie chaque chaîne isobutyle.

Les carbones du groupement heptazine ont un déplacement chimique situé entre 150 et 165 ppm. Pour les ligands hept-pz et hept-2-tz, 4 pics correspondent aux carbones de l'heptazine, attestant de la symétrie du groupement suivant un plan perpendiculaire à l'heptazine, dans l'axe de la liaison C_{heptazine}-N_{pyrazole/triazole}. Encore une fois, bien que le pyrazole n'ait pas de symétrie suivant ce plan, il influe peu sur la symétrie globale de la molécule. En revanche pour le ligand hept-hz, six pics sont obtenus, attestant que l'ajout du groupement hydrazine brise la symétrie de l'heptazine. Cela s'explique par l'encombrement stérique des méthyles de la di(méthyl)hydrazine et de la non-rotation de la liaison C_{heptazine}-N_{hydrazine}.

Pour les ligands hept-pz et hept-2-tz, les carbones aromatiques des groupements complexant donne une information similaire aux spectres RMN du proton. Les trois pics correspondant au groupement pyrazole sont liés aux protons aromatiques visibles sur la figure 10 (voir Annexe). Et de même le pic à 138,5 ppm observé sur le spectre RMN ¹³C du ligand hept-2-tz correspond aux deux carbones équivalents du groupement triazole.

Les carbones des méthyles de la di(méthyl)hydrazine) du ligand hept-hz se traduisent en RMN du carbone par un unique pic, confirmant que les deux méthyles sont équivalents et que la liaison N-N est en rotation.

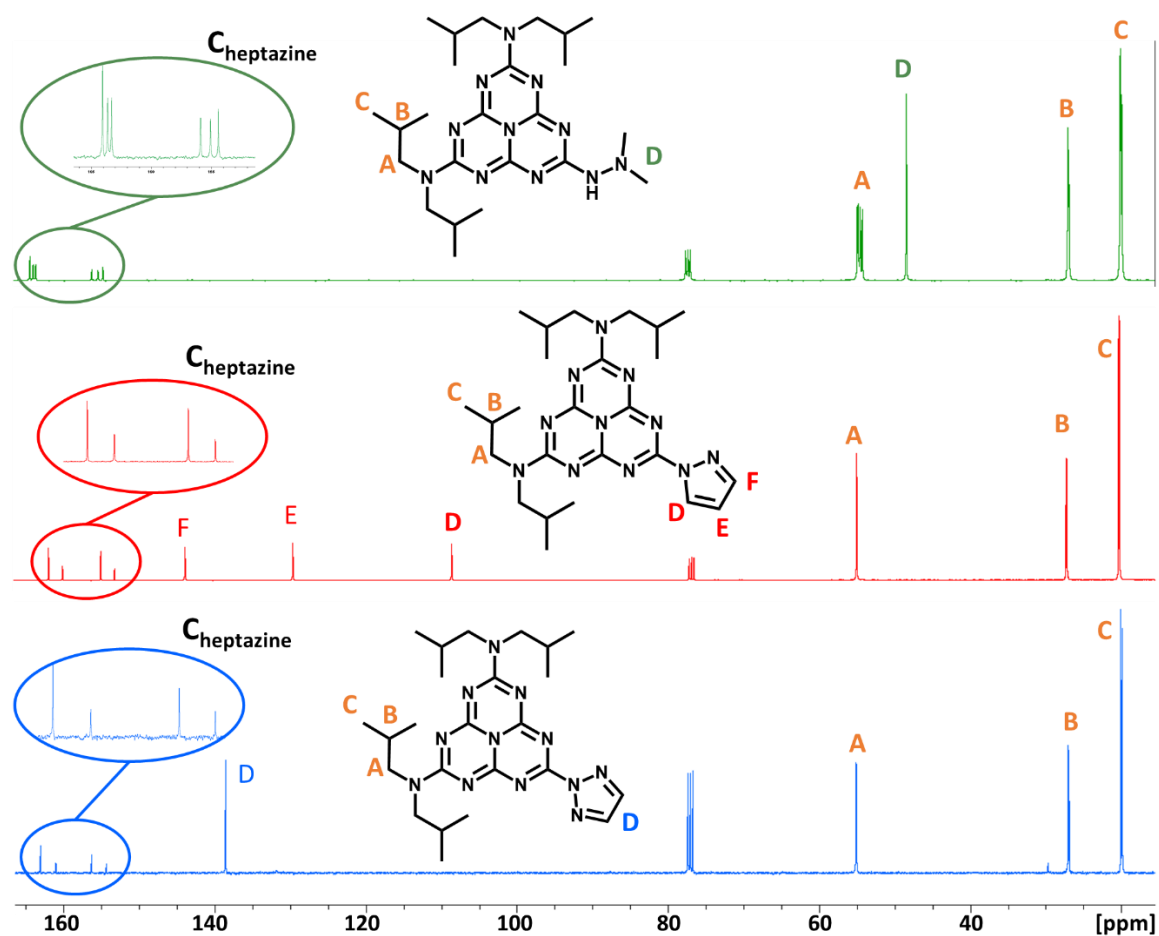


Figure IV-15: Spectres RMN du carbone 13 des ligands hept-hz (vert), hept-pz (rouge) et hept-2-tz (bleu). Les attributions suivent un code couleur, en orange les groupements isobutyles, hydrazine (vert), pyrazole (rouge) et triazole (bleu). Solvant : CDCl₃

IV-C-3. Spectroscopie UV-Vis

Les heptazines sont des molécules qui absorbent dans le proche UV (200-300 nm). Leurs coefficients d'absorption molaire sont généralement élevés ($\approx 10^5$ L.mol⁻¹.cm⁻¹).

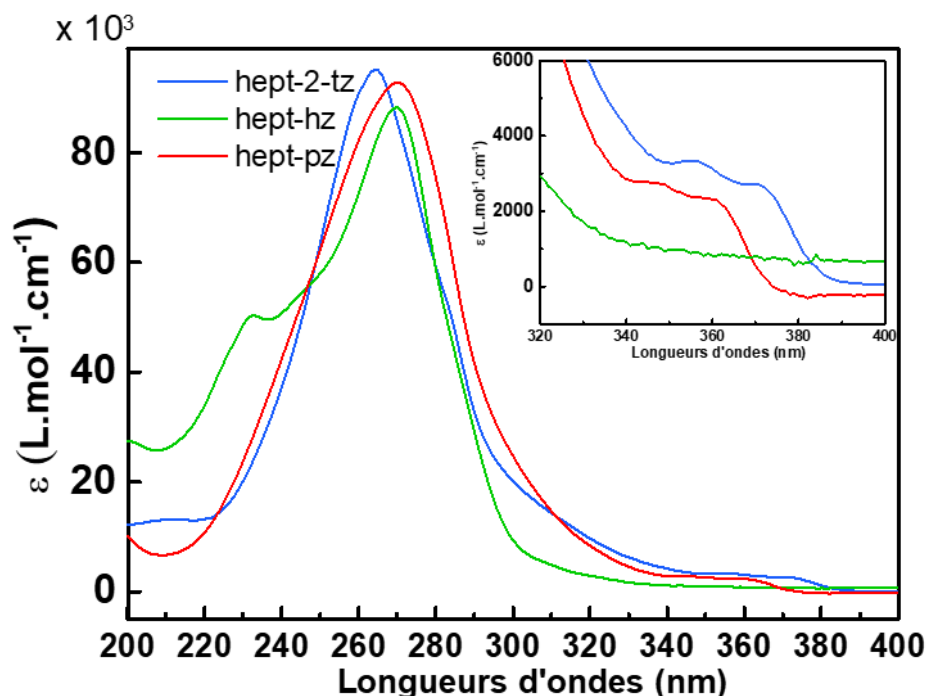


Figure IV-16: Spectres UV-Vis des ligands hept-pz (rouge), hept-hz (vert) et hept-2-tz (bleu)

Sur la figure IV-16, les spectres UV-Vis des ligands synthétisés sont représentés. Pour les ligands hept-pz et hept-2-tz, deux transitions associées à des énergies différentes peuvent être observées :

- i- Entre 260 et 280 nm, des transitions très intenses avec des coefficients d'absorption molaire de l'ordre de 10^5 L.mol⁻¹.cm⁻¹, qui sont classiquement attribuées dans la littérature à des transitions du type $\pi \rightarrow \pi^*$.¹⁸⁻²⁰ Ces transitions électroniques correspondent à des énergies d'environ 4,6eV
- ii- Entre 330 et 380 nm, des absorptions intenses, avec des coefficients d'absorptions molaires de l'ordre de 10^3 L.mol⁻¹.cm⁻¹ attribuées à des transitions du type $n \rightarrow \pi^*$.^{18,19} Les énergies correspondantes à ces transitions sont d'environ 3,3 -3,4eV.

Les transitions entre l'HOMO et la LUMO sont généralement de faible intensité et sont difficilement observables sur les spectres.¹⁸ Ces deux molécules étant très proches structurellement (seulement un atome diffère), il était attendu que leurs spectres UV-Visible soient comparables.

Pour le ligand hept-hz, on retrouve la bande de forte intensité à 270 nm, attribuée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. En revanche, on note la disparition de la bande entre 330 et 380 nm, attribuée

aux transitions $n \rightarrow \pi^*$. La présence de l'hydrazine peut impacter les orbitales de type n et ainsi déplacer la bande d'absorption vers les plus faibles longueurs d'onde. On relève aussi l'apparition d'une bande à 232 nm (5,3 eV), inexistante pour les deux autres composés. Ne disposant pas de calculs théoriques, il est difficile de déterminer la nature de cette transition. En revanche, dans la littérature, des absorptions comparables peuvent être observées avec des heptazines portant des fonctions $-NH$, sans avoir été précisément attribuée. Ces études permettent toutefois de conclure que la présence de cette seconde bande est due au substituant NH .

IV-C-4. Spectroscopie de photoluminescence

Pour certains composés, lorsqu'un électron est dans un état excité, un photon peut être émis lorsque celui-ci retourne à son état fondamental. Les différentes transitions électroniques qui suivent l'absorption d'un photon sont représentées dans le diagramme de Jablonski. (Figure IV-17)

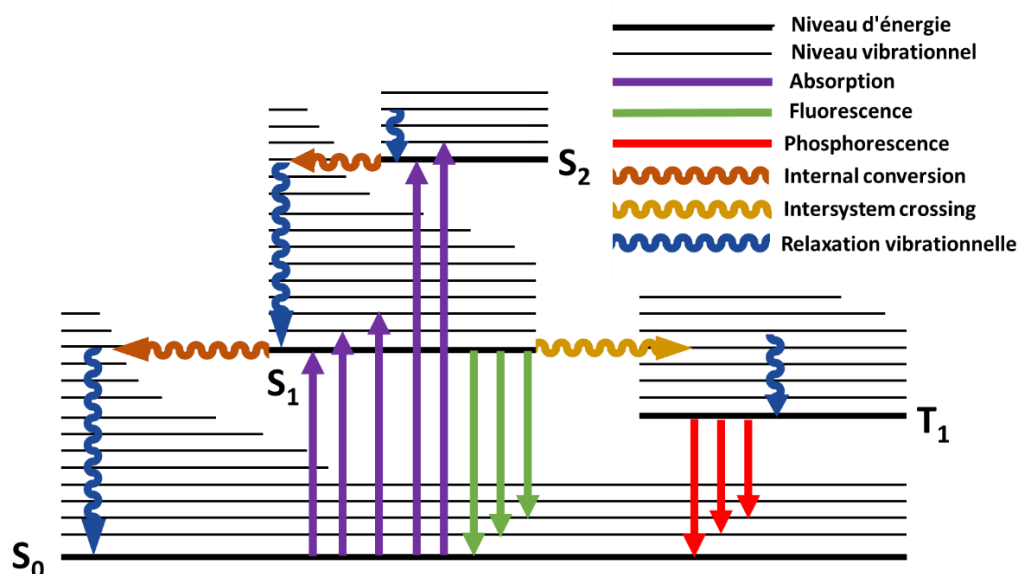


Figure IV-17: Diagramme de Jablonski

Lorsqu'un photon est absorbé, la molécule, initialement dans un état fondamental singulet S_0 , s'excite et atteint des états singulets plus haut en énergie (S_1 et S_2). L'énergie du photon absorbé correspond alors à la différence d'énergie entre S_0 et ces états excités. Lorsque la molécule est dans un état excité vibrationnel, elle relaxe par vibration jusqu'au niveau d'énergie plus bas le plus proche. C'est ce qu'on appelle la relaxation vibrationnelle.

Lorsque la molécule est dans un état excité S_1 , plusieurs phénomènes peuvent apparaître :

- Une transition vers un niveau vibrationnel de S_0 de même énergie que S_1 peut se réaliser. C'est ce qu'on appelle la conversion interne. Suite à cette conversion, l'électron retourne à l'état fondamental via une relaxation vibrationnelle. Dans ce cas, aucune émission de

photons n'est observée. Pour ce type de relaxation, les temps de vie des états excités sont de l'ordre de 10^{-12} s à 10^{-10} s. Ces relaxations non-radiatives, entre deux niveaux d'énergie, entraînent une baisse du rendement quantique. (*rendement quantique = $\frac{\text{photon émis}}{\text{photon absorbés}}$*)

- Une transition vers le niveau fondamental S_0 ou un de ses états vibrationnels plus bas en énergie que S_1 . Cette transition électronique se manifeste par l'émission d'un photon, c'est ce qui est appelé la fluorescence. Dans ce cas, la durée de vie de l'espèce excitée est relativement courte (10^{-10} à 10^{-7} s)
- Une transition vers un niveau vibrationnel d'un état triplet, de même énergie que S_1 , peut apparaître, c'est ce qu'on appelle « intersystem crossing ». Lorsque cet état T_1 est peuplé, l'électron peut retourner à l'état fondamental S_0 via l'émission d'un photon, c'est ce qu'on appelle la phosphorescence. Dans ce cas, le temps de vie de l'état excité augmente considérablement. (10^{-6} à 10 s)

Lorsqu'une émission de photons est observée, il existe deux manières de différencier la fluorescence de la phosphorescence. En effet, le temps de vie de l'état excité est plus court pour la fluorescence que pour la phosphorescence, car les transitions d'un état triplet vers un état singulet induisent un changement de spin et sont alors interdites. Aussi, les énergies relatives à ces émissions sont différentes. Dans le cas de la fluorescence, les photons de plus hautes énergies correspondent aux transitions $S_1 \rightarrow S_0$, ce qui correspond aux absorptions les plus faibles en énergie ($S_0 \rightarrow S_1$). Lorsque les spectres d'absorption et d'émission sont représentés, il y a alors un léger recouvrement entre les bandes d'absorption et d'émission. En revanche, lors de la phosphorescence, les transitions de $T_1 \rightarrow S_0$ sont généralement plus faibles en énergie, il n'y a alors aucun recouvrement des bandes qui est observé. Dans le cas d'émission par fluorescence, il est possible de retrouver le gap HOMO-LUMO, en calculant l'énergie correspondant à la longueur d'onde d'émission où l'absorption et l'émission se recouvrent. Cette longueur d'onde correspond aux transitions $S_1 \rightarrow S_0$.

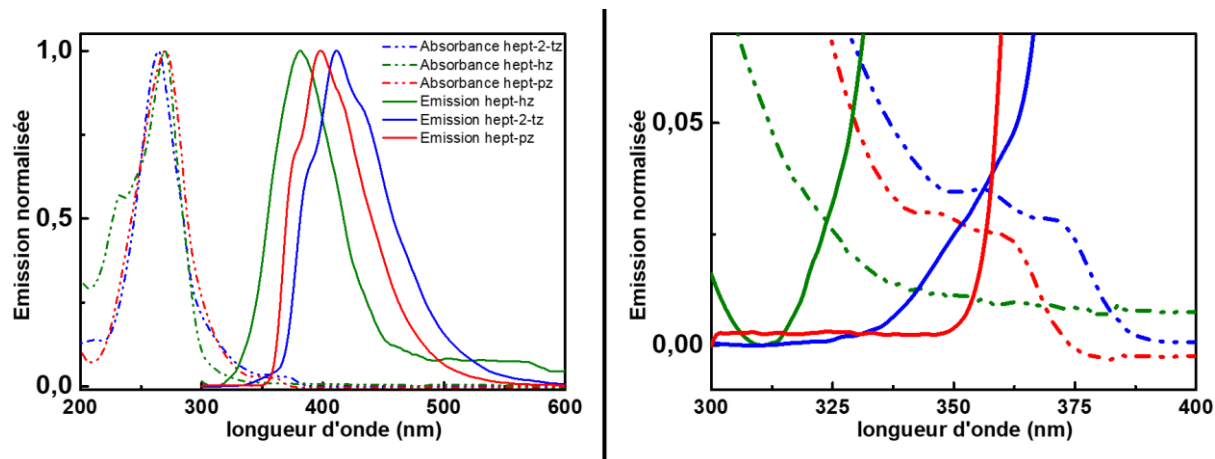


Figure IV-18: A droite : Spectres d'absorptions (pointillés) et d'émissions (lignes pleines) des ligands hept-2-tz (bleu), hept-hz (vert) et hept-pz (rouge). Tous les spectres ont été normalisés pour une meilleure lisibilité. Les longueurs d'onde d'excitation sont de 270 nm pour hept-pz et hept-hz et de 267 nm pour hept-2-tz. Un filtre bloquant les longueurs d'onde supérieures à 290 nm a été utilisé à la sortie de la source lumineuse. A gauche : Zoom sur la zone de recouvrement entre l'émission et l'absorption.

$$[\text{hept-hz}] = 6.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \quad [\text{hept-2-tz}] = 4.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \quad [\text{hept-pz}] = 5.10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

Sur la figure IV-18 sont représentés les spectres normalisés d'absorption et d'émission des ligands synthétisés. Les longueurs d'onde d'émission obtenues pour hept-pz, hept-hz et hept-2-tz sont comparables aux résultats obtenus dans de précédentes études, avec des maximums d'émission respectifs à 399 nm, 381 nm et 411 nm.^{18,20} Les énergies correspondantes à ces transitions sont respectivement de 3,1 eV, 3,25 eV et 3,0. Des excitations à différentes longueurs d'onde (230, 290 et 340 nm) ont été réalisées sans que le maximum d'émission ne soit modifié. Ainsi, les déplacements de Stokes sont calculés à partir de l'absorption de plus faible énergie et le maximum d'émission. Ces déplacements correspondant aux ligands hept-hz, hept-pz, et hept-2-tz sont respectivement de 0,41 eV, 0,28 eV et 0,29 eV. Ces valeurs sont relativement faibles par rapport à ce qui décrit dans la littérature, où les valeurs varient entre 0,4 eV et 0,9. Les substituants utilisés dans la littérature ont un caractère donneur, comme c'est le cas de l'hydrazine. En revanche, les substituants triazole et pyrazole étant peu donneur, ils peuvent être une raison pour laquelle les déplacements de Stokes obtenus pour ces deux ligands sont relativement faibles. Les recouvrements entre les bandes d'émissions et d'absorption pour hept-hz, hept-2-tz et hept-pz ont respectivement lieu à 323 nm 365 nm et 367 nm. Les énergies correspondantes sont respectivement des 3,8 eV 3,4 eV et 3,4 eV. Ce recouvrement entre les bandes d'absorptions et d'émissions permet de classer les photoémissions comme de la fluorescence. Pour les ligands hept-pz et hept-2-tz, les bandes d'émissions présentent des épaulements de part et d'autre du maximum d'absorption. Cela peut s'expliquer par la présence de trois bandes rapprochées, correspondant chacune à différentes conformations des molécules. Ces épaulements ne sont pas visibles pour hept-hz. Cela peut être dû à la différence entre les substituants ou à la faible intensité de l'émission de hept-hz et donc à une faible résolution du spectre d'émission.

Dans la littérature, seules des heptazines substitués par trois groupements identiques ont été analysées en fluorescence, pour lesquelles ces épaulements ne sont pas observés. Sur les ligands, la présence de différents substituants peut induire des états vibrationnels et ainsi favoriser la relaxation vers ces états.

Non seulement la modification des groupements liés à l'heptazine affecte l'énergie liée à l'émission d'un photon, mais cela affecte aussi le rendement quantique. Sur la figure 19 est représenté le rapport entre l'émission et l'absorbance à la longueur d'onde d'excitations, à une concentration donnée pour les différents ligands. L'absence de références dans l'acétonitrile pour ces longueurs d'onde d'émission et d'excitations a empêché le calcul des rendements quantiques. Cependant la figure IV-19 permet de comparer ce rendement pour différents ligands. Il apparaît que le ligand hept-pz a un bien meilleur rendement quantique que ligand hept-2-tz et hept-hz, ce dernier ne fluoresce que très faiblement. En effet, le rendement quantique de hept-pz est supérieur à celui de hept-2-tz d'un facteur 40 et à celui de hept-hz d'un facteur 350. L'ajout du substituant hydrazine apporte une fonction NH et sa vibration est connue pour atténuer ou supprimer la fluorescence. Dans le cas de hept-2-tz, seule la liaison N-N-N diffère de son homologue hept-pz, c'est pour cette raison que nous attribuons la chute du rendement quantique à cette fonction.

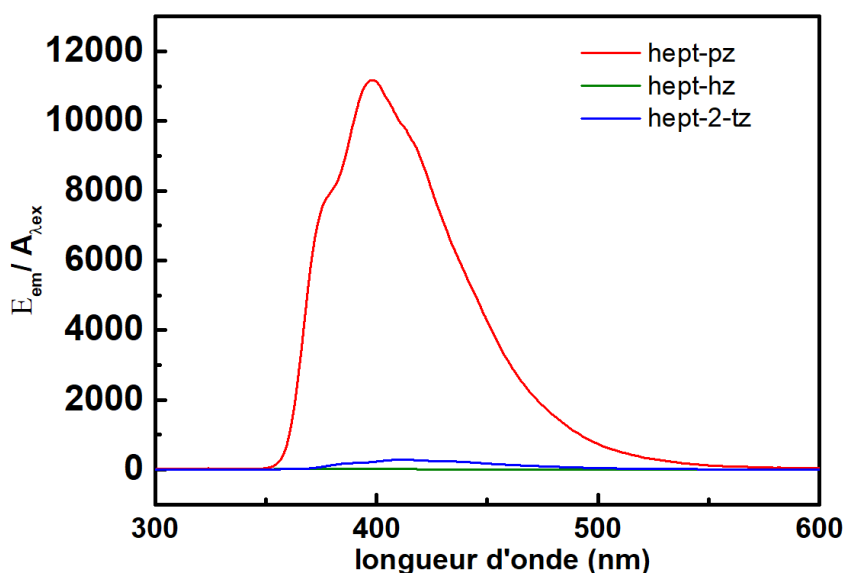


Figure IV-19: Spectre de fluorescence traçant l'émission divisé par l'absorption du composé en fonction de la longueur d'onde. En vert est représenté hept-hz, hept-2-tz en bleu et hept-pz en rouge

Les données obtenues sont proches de celles reportées dans la littérature. Bien que les temps de vie et rendements quantiques n'aient pas pu être mesurés, nous pouvons nous attendre à des résultats comparables à ceux déjà reportés dans de précédentes études. Les dérivés heptazines

présentent un temps de vie de l'ordre de 100ns et les rendements quantiques associés varient entre 0,4% et 20% ²¹⁻²³ (jusqu'à 91% dans certains cas, utilisant des substituants TPA)

IV-C-5. Electrochimie

Pour compléter l'étude des propriétés physicochimiques des ligands. Une analyse électrochimique est réalisée afin de mesurer les potentiels d'oxydation et de réduction.

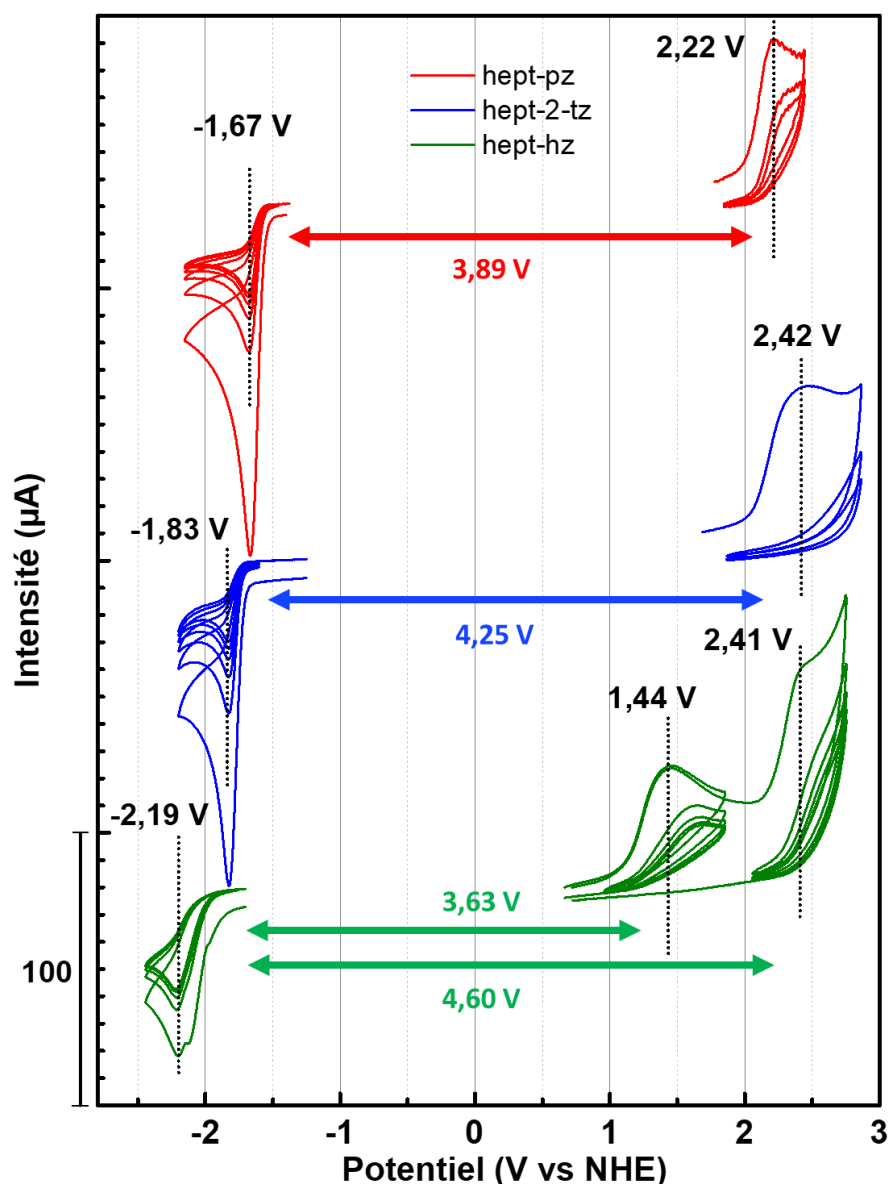


Figure IV-20: Voltampérométries cycliques des ligands hept-pz, hept-hz, hept-2-tz. Les potentiels ont été calibrés vs ENH via le potentiel du ferrocène.
Solvant : acétonitrile. Sel de fond : $[Bu_4NBF_4] = 0,1 M$. $[ligand] = 1,0 mM$.

Les heptazines ont généralement des vagues d'oxydations irréversibles à haut potentiel ($> 2V / ENH$), ainsi que des vagues de réductions irréversibles à bas potentiel ($< -1,5 V / ENH$). Les cyclovoltampérogrammes des ligands synthétisés sont représentés figure IV-20.

Les ligands hept-pz et hept-2-tz ont des potentiels de réduction et d'oxydation dans les gammes de potentiels attendus. En revanche, deux vagues d'oxydations sont observées pour le ligand hept-hz. La première oxydation a lieu à 1,44V, ce qui est très bas comparé aux potentiels des heptazines. Cette oxydation est due à la présence d'une amine tertiaire, disposant d'un doublet non liant facilement oxydable.²⁴ La seconde vague d'oxydation et la vague de réduction, sont à des potentiels correspondants aux potentiels habituels des heptazines.

Le calcul du gap HOMO-LUMO en utilisant les voltampérométries obtenues peut être source d'erreur. En effet, les réductions et oxydations étant irréversibles, nous n'avons pas accès aux réels potentiels redox. Des effets de surtensions peuvent augmenter les différences de potentiel mesurés.

Tableau IV-2 : Récapitulatif des gaps mesurés via différentes techniques analytiques.

	Hept-pz	Hept-2-tz	Hept-hz
Energies des transitions UV (eV)	4,6 ($\pi \rightarrow \pi^*$) 3,4 ($n \rightarrow \pi^*$)	4,6 ($\pi \rightarrow \pi^*$) 3,4 ($n \rightarrow \pi^*$)	4,6 ($\pi \rightarrow \pi^*$) 5,3
Energies des transitions en fluorescence (eV)	3,1 (maximum) 3,4 (intersection)	3,0 (maximum) 3,4 (intersection)	3,25 (maximum) 3,8 (intersection)
Différences de potentiels mesurés (V)	3,89	4,25	3,63 4,60

Dans le tableau 2, sont réunis les gaps mesurés via différentes techniques pour les trois ligands. Les gaps mesurés en spectroscopie pouvant correspondre au gap HOMO-LUMO sont plus faibles que les DDP mesurées en électrochimie. Comme énoncé précédemment, cette différence est probablement due au caractère irréversible des vagues d'oxydation et de réduction.

Chapitre V

Etude de complexation ligand heptazine/métaux de transition

Pour préparer des catalyseurs, l'ajout d'un ion métallique permet d'introduire un site catalytique, où les réactifs pourront se lier. Afin d'évaluer les propriétés de l'heptazine en tant que ligand, des expériences préliminaires ont été réalisées en mettant l'hexa(isobutyl)melem en présence de métaux de transition (Cu^{II} , Fe^{II} , Fe^0). Aucun phénomène de complexation n'a pu être mis en évidence suite à ces expériences, ce qui est en accord avec l'hypothèse selon laquelle les groupements heptazines seraient des bases molles et de mauvais ligand (cf. chapitre II). Dans la suite de ce chapitre, nous aborderons uniquement la complexation des ligands synthétisés précédemment avec des métaux de transition.

Certains métaux, tels que le platine, le palladium ou l'iridium sont généralement utilisés pour la catalyse dans le milieu de l'énergie. En effet, ces métaux ont une activité catalytique intéressante et offrent une diversité vis-à-vis du nombre de réactions qu'ils peuvent catalyser. Cependant, les ressources disponibles et l'énergie associée à leur prospection en font des ressources limitées dans le temps. Or les conditions environnementales actuelles tendent à utiliser des ressources plus abondantes et moins coûteuses en énergie.

Le choix des métaux s'est alors porté sur le fer $^{\text{II}}$ et le cobalt $^{\text{II}}$. Ces métaux sont présents dans de nombreuses protéines et catalyseurs de synthèse et font partie des métaux de transition les plus disponibles sur Terre.²⁵⁻²⁷ Le fer est utilisé dans de nombreuses recherches autour de la réduction et la fixation de l'oxygène, notamment dans des systèmes du type porphyrine. Il a ainsi été montré que le Fe^{2+} a une affinité pour lier l'oxygène^{28,29} et des systèmes biologiques du type cytochrome C oxydase montrent sa capacité à catalyser la réduction de O_2 en H_2O ³⁰. Le cobalt $^{\text{II}}$ est aussi un ion métallique étudié pour ses propriétés catalytiques, complexé par des porphyrines³¹ ou d'autres macrocycles azotés³², il permet notamment de catalyser la réduction du CO_2 ou de H^+ . Ces deux métaux sont aussi utilisés dans l'élaboration de catalyseurs avec des ligands triazines³³⁻³⁶ (structurellement proche des heptazines) pour catalyser diverses réactions de chimie organique, tel que l'alkylation d'amines via des alcools. De plus ces deux métaux ont déjà été utilisés lors du dopage du g-CN avec des ions métalliques ce qui a mené à une meilleure activité catalytique.³⁷⁻³⁹ Enfin, leurs coûts de production relativement faibles en font des cations métalliques à fort intérêt

pour l'élaboration de catalyseur. D'après le principe de Sabatier leurs activités catalytiques (pour les réactions qui nous intéressent) sont plus faibles que le platine ou l'iridium.⁴⁰⁻⁴² Cependant, la position des orbitales d des métaux (et/ou des ions métalliques) et leurs interactions avec les réactifs sont aussi des paramètres déterminants de l'activité catalytique⁴³. Pour remplacer les métaux rares, il est donc indispensable de comprendre comment moduler l'énergie des orbitales de ces ions métalliques : en modifiant leurs sphères de coordinations, par exemple.

Un troisième métal sera utilisé pour l'étude, le ruthénium ^{II}. Ce dernier dans la même colonne du tableau périodique que fer et permettra d'étudier la complexation avec un acide plus mou que les deux métaux précédents. Il est présent dans de nombreux complexes avec des ligands riches en azotes pour des applications en photocatalyses. Le nombre de publications traitant de ces complexes est croissant et elles proposent de nombreuses applications dans diverses photocatalyses, telles que la réduction de CO₂ ou encore la photosynthèse artificielle.⁴⁴⁻⁴⁶

V-A. Complexation du Fe^{II}

L'ion Fe²⁺ a une configuration électronique [Ar] 4s⁰ 3d⁶. La majorité des complexes de Fe²⁺ ont une géométrie octaédrique. Ainsi, après complexation, il existe deux configurations électroniques : haut spin et bas spin. Dans l'état haut spin, les électrons peuplent toutes les orbitales d après éclatement du champ de ligand, il s'agit alors d'un complexe paramagnétique. L'autre état, bas spin, est diamagnétique, les six électrons de la couche d sont répartis sur les trois orbitales ayant de plus basses énergies. (fig. IV-21)

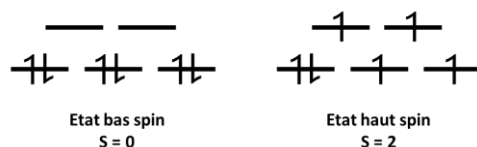


Figure V-1: Représentation du remplissage électronique des orbitales d pour un ion d⁶ dans l'état bas spin (à gauche) et haut spin (à droite).

La présence d'un état paramagnétisme et d'un autre diamagnétisme confère aux complexes de fer^{II} un intérêt vis-à-vis des études de composés à transitions de spin, passant d'un état S=2 à S=0.⁴⁷⁻⁴⁹

V-A-1. Préparation des sels de fer(II)

Un cahier des charges succin peut être rédigé de manière à choisir efficacement le sel de départ :

- Il doit être soluble dans les solvants organiques où les ligands sont également solubles
- Les contre-ions ne doivent pas être complexants.

Afin de respecter ces deux critères, plusieurs sels peuvent être présélectionnés, le tétrafluoroborate de fer(II), l'hexafluorophosphate de fer(II) ainsi que le triflate de fer(II). L'anion triflate (CF₃SO₃⁻) n'est pas le moins coordinant des trois, mais il présente l'avantage d'être facilement déshydraté. Dans certaines conditions, les deux autres sels peuvent se dégrader pour former des fluorures, connus pour être de très bon ligand. Le choix s'est ainsi porté sur le triflate de fer(II) (noté Fe(OTf)₂). Cependant, étant facilement oxydable à l'air, le sel fourni par Sigma-Aldrich présente une concentration massique de Fe(III) de 7%. Il est donc nécessaire de le purifier. La méthode utilisée est décrite dans la partie expérimentale et est inspirée d'une précédente méthode établie par Michael T. Jansky et John T. Yoke.⁵⁰ Le sel ainsi purifié, il peut être mis en solution avec les ligands pour l'étude de complexation. Afin de pouvoir comparer nos résultats, toutes les expériences ont été réalisées en utilisant l'acétonitrile comme solvant.

V-A-2. Complexation avec hept-pz

V-A-2-a. Etude par spectroscopie UV-Visible

La première étape, est de vérifier que le ligand utilisé coordonne le métal. Pour cela un moyen est d'analyser en spectroscopie UV-Vis l'influence de l'ajout de ligand sur le métal. Le triflate de fer^{II} dans l'acétonitrile forme un complexe octaédrique de fer^{II} coordonné par des molécules d'acétonitrile. Si le ligand hept-pz est un meilleur ligand que l'acétonitrile, les molécules de solvant autour du métal devraient être remplacées par un ou plusieurs ligands. Cet échange de ligands entraîne une modification du champ de ligand, et de l'énergie des transitions électroniques photo-induites associées. En spectroscopie UV-Vis, cela se traduit par un déplacement en longueur d'onde, ou l'apparition d'une ou plusieurs bandes d'absorption. La figure IV-22A trace l'évolution du spectre UV-Vis de 375 à 500nm lors de l'ajout successif de hept-pz sur Fe(OTf)₂.

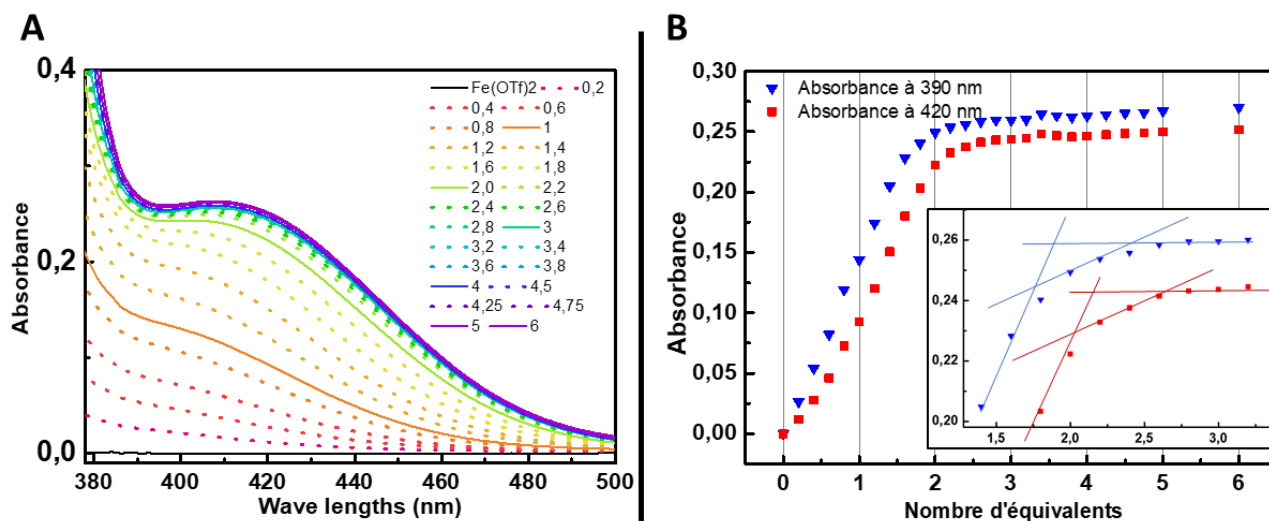


Figure V-2: Suivi UV-Vis de l'ajout successif de ligand à une solution de Fe(OTf)₂. (A) Spectres UV-Vis en fonction des ajouts de ligand. (B) Evolution de l'absorbance à 390 et 420 nm en fonction du nombre d'équivalent de ligand ajouté. Un zoom des courbes entre 1,5 et 3 équivalents est visible dans l'angle. Les lignes bleu et rouge sont des guides visuels. Solvant : Acétonitrile [Fe(OTf)₂]=5,0.10⁻⁴ mol.L⁻¹. Les courbes ont été normalisées en prenant compte du facteur de dilution lors des ajouts de ligand.

Lors de l'ajout, une bande d'absorption apparaît à 410 nm. Cette bande est attribuée à la formation d'un ou plusieurs complexes entre le cation de fer et le ligand hept-pz. L'énergie correspondante à cette transition est de 3,0 eV. La figure IV-22B trace l'évolution de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents ajoutés pour deux longueurs d'onde (390 et 420 nm). Au vu de ce graphique, il apparaît qu'au moins deux équivalents de ligands sont nécessaires pour que le système se stabilise. Cependant, sur l'agrandissement (fig. IV-22B) on constate que les courbes continuent d'évoluer jusqu'à l'ajout de trois équivalents, suggérant une faible constante d'association entre le métal et hept-pz ou la présence d'un complexe avec trois ligands. L'absence

de point isobestique sur les graphiques montre la formation de plusieurs espèces, ce qui confirme l'hypothèse de deux complexes avec des stœchiométries différentes.

Afin de vérifier si la présence des espèces est due à un équilibre ou des contraintes de cinétique, une autre série de spectres UV-Vis est réalisée en ajoutant différents équivalents de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ sur le ligand. S'il s'agit d'un équilibre, les spectres obtenus seront identiques au spectre de la figure 22 pour les mêmes ratio métal/ligand. Si la présence des deux espèces est due à une cinétique de complexation, alors la formation des espèces est indépendante de l'ordre d'ajout. Les différents spectres UV-Vis obtenus lors de cette expérience sont représentés figure IV-23A. L'évolution de l'intensité entre 390 et 440 nm lorsque le Fe^{II} est ajouté, montre que la concentration en complexe augmente. De plus, les maxima d'absorption sont aussi modifiés, lorsque 0,25 équivalent de ligand est ajouté le maximum est à 410 nm alors que lorsqu'un équivalent est ajouté le maximum est à 390nm. Ces résultats suggèrent la formation de plusieurs espèces lors des différents ajouts.

Lorsqu'un excès de fer est ajouté (>2éq), on observe une baisse de l'intensité à 420nm. Cela signifie que le complexe formé lors des premiers ajouts se dégrade pour former une nouvelle espèce non identifiée. Cela est aussi visible sur la figure IV-23B, où l'absorbance à 410nm décroît après l'ajout d'un équivalent de Fe^{II} .

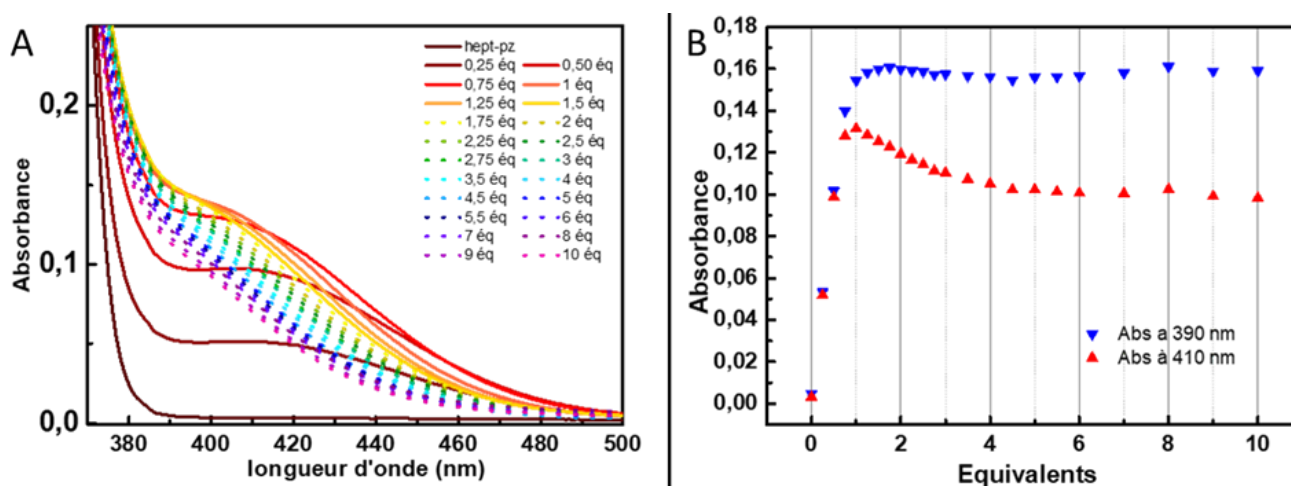


Figure V-3: Suivi UV-Vis de l'ajout successif de ligand à une solution de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$. (A) Spectres UV-Vis après les ajouts de ligand. (B) Evolution de l'absorbance à 390 et 410 nm en fonction du nombre d'équivalent de Fe^{II} ajouté. $[\text{hept-pz}]_i = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les courbes ont été normalisées en prenant compte du facteur de dilution lors des ajouts de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$.

Dans le cas de complexes octaédriques, de conformations électroniques haut-spin, ces absorptions à 390 et 410 nm sont habituellement assignées à des transitions de transfert de charges métal-ligands (MLTC) provenant de l'orbitale t_{2g} du métal vers la π^* du ligand.^{51,51-56}

En effet, pour les états hauts spins, une transition d-d peut être observée mais vers les plus faibles énergies (500 nm à 600nm) et avec des coefficients d'extinction molaire très faibles ($10\text{-}50\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^{57,58}. Dans les états bas spin, les transitions d-d sont alors autorisées et plusieurs bandes d'absorptions peuvent être observées⁵⁸.

Ainsi, bien que les coefficients d'absorptions molaires obtenus pour les complexes $\text{Fe}(\text{hept-pz})_x$ ($350\text{-}500\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) soient relativement faibles pour ce genre de transition, d'autres études ont obtenu des résultats similaires pour des complexes de fer haut spin. Elles sont donc attribuées à des MLCT.

Des transitions $\pi\rightarrow\pi^*$ sont observées pour hept-pz dans le proche UV. Ces mêmes bandes d'absorption sont observées pour le complexe et sont attribuées à des transitions $\pi\rightarrow\pi^*$. Ainsi, une étude sur l'impact de la complexation sur cette bande d'absorption à 270nm est réalisée. Les résultats montrent que cette complexation a un effet hypsochrome de 2nm sur le ligand.

Les analyses en spectroscopie UV-Vis fournissent ainsi deux informations majeures :

- Il existe une réaction de coordination entre le ligand hept-pz et le triflate de fer^{II} menant à la formation de plusieurs complexes.
- Les complexes de Fe^{II} formés semblent être stables pendant plusieurs jours à l'air, alors que le triflate de fer s'oxyde très rapidement à l'air. Confirmant aussi la complexation du fer(II) par hept-pz.

La présence de différentes espèces semble provenir de plusieurs stœchiométries possibles entre le ligand et le métal. La spectroscopie UV-Vis indique que les complexes formés sont $\text{Fe}(\text{hept-pz})_2(\text{AcN})_2^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{hept-pz})_3^{2+}$, cependant d'autres analyses sont nécessaires pour confirmer ce résultat.

V-A-2-b. Etude par Spectrométrie de masse- ESI

La spectrométrie de masse permet de détecter les rapports masse/charge de différentes espèces en solution. Cette technique permet alors d'identifier les complexes formés après l'ajout de différents équivalents. Les résultats de cette analyse montrent que deux complexes de Fe^{2+} sont présents. L'un d'un rapport m/z de 521,4 correspondants à un complexe $[\text{Fe}(\text{hept-pz})_2]^{2+}$ et l'autre ayant un rapport m/z de 768,0 correspondants au complexe de $[\text{Fe}(\text{hept-pz})_3]^{2+}$. Ces résultats confirment les stœchiométries observées en UV-Visible.

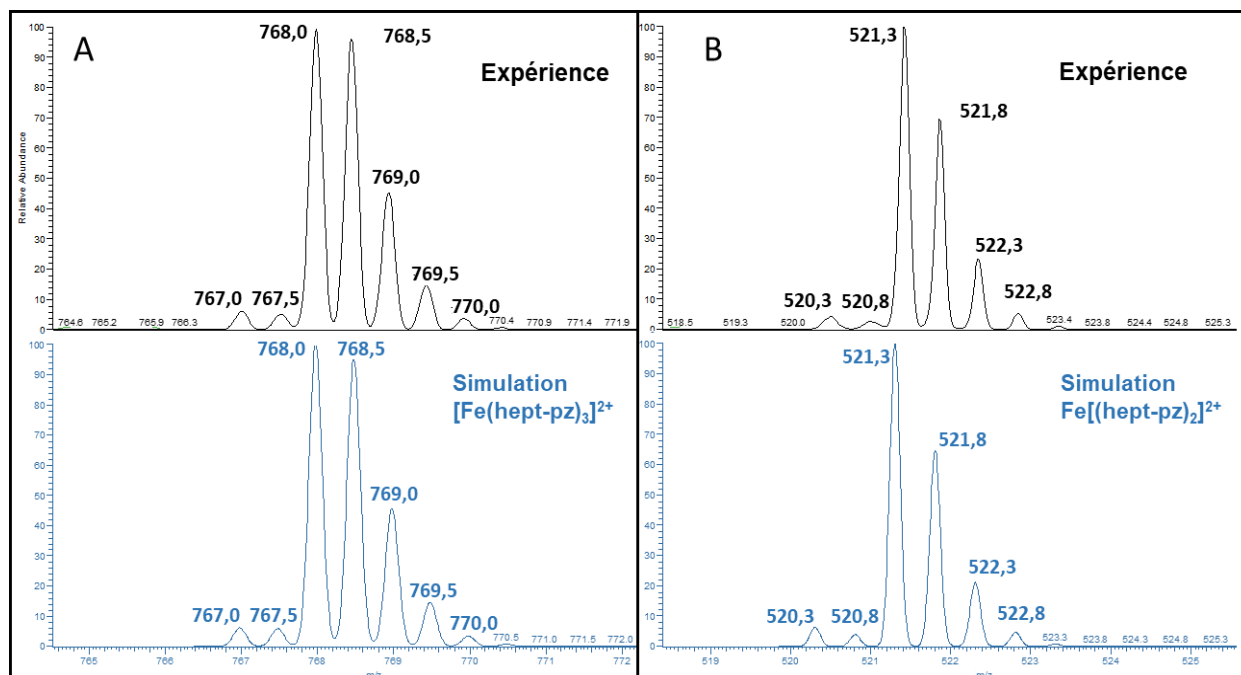


Figure V-4: Analyse des massifs isotopiques des composés correspondant aux complexes $[\text{Fe}(\text{hept-pz})_3]^{2+}$ (A) et $[\text{Fe}(\text{hept-pz})_2]^{2+}$. En haut les résultats expérimentaux, en bas les simulations des massifs isotopiques correspondants.

L'analyse du massif isotopique de ces composés (figure IV-24) indique la présence d'un atome de fer dans la structure moléculaire. Lors des analyses, de nombreux pics ont été observés ne correspondant pas aux espèces cherchées, cependant la spectrométrie de masse n'est pas une technique quantitative.

V-A-2-c. Etude par spectroscopie RMN

Afin de compléter cette étude, des analyses de spectroscopie RMN ont été réalisées. Les complexes de Fe^{II} formés étant haut spin et donc paramagnétique, les spectres obtenus ne permettent pas d'obtenir des informations précises sur la structure de la molécule en solution.

En effet, la présence d'un noyau paramagnétique a deux impacts sur le spectre RMN obtenu :

- L'un est d'élargir la fenêtre spectrale (dans notre cas, la faisant passer de 10ppm à 200 ou 300ppm, la valeur des déplacements chimiques pouvant être négatifs).
- Le second effet est d'élargir les signaux obtenus, parfois même à ce qu'ils soient confondus avec la ligne de base.

Les analyses de RMN paramagnétique du proton permettent d'obtenir certaines informations sur la structure du complexe, en particulier sur la position du métal. Pour cela, plusieurs échantillons ont été préparés avec différents rapports de concentrations entre le ligand et le fer. Les spectres obtenus sont rassemblés dans la figure IV-25.

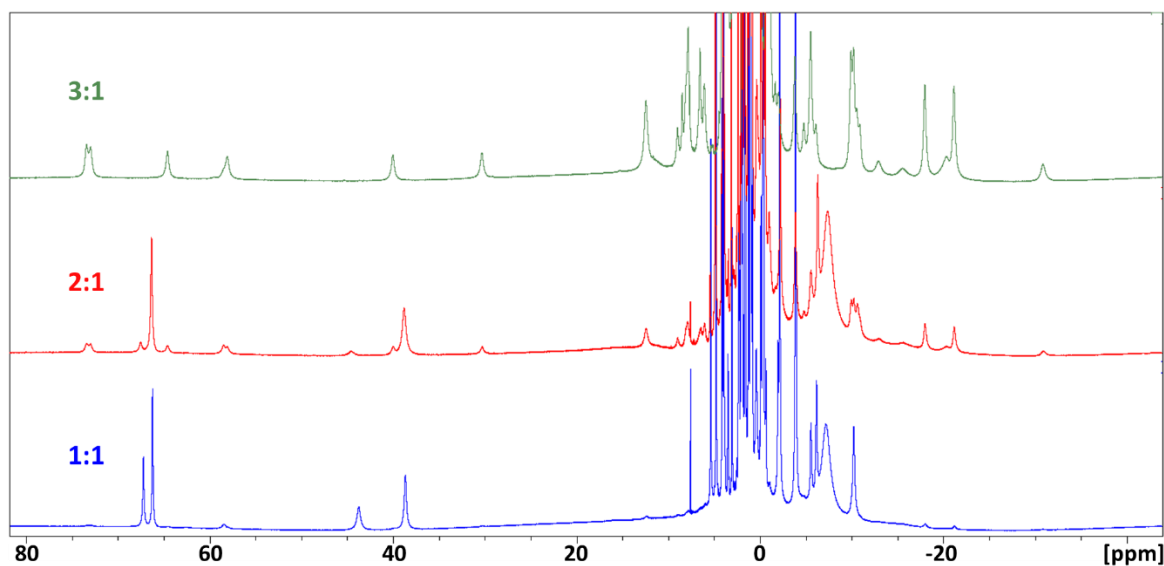


Figure V-5: Spectres de RMN paramagnétique du proton pour les échantillons préparés avec différents rapports de concentration de Fe^{II} et de ligand à 298K. Les rapports de concentrations ligand/metal sont (1:1) en bleu, (2:1) en rouge et (3:1) en vert. [hept-pz]=27mM

Ces résultats indiquent dans un premier temps qu'il n'existe que deux types de complexes. En effet, le spectre obtenu pour l'échantillon contenant des proportions entre le ligand et le métal de (2 : 1) est la somme des spectres des deux autres échantillons aux proportions (1 : 1) et (3 : 1). Ainsi, seuls ces deux échantillons seront utilisés dans le reste de l'étude.

Si deux espèces sont observées en spectroscopie RMN, il est intéressant de connaître leurs stœchiométries. Pour cela, les mêmes caractérisations en RMN paramagnétique sont réalisées

avec le ligand portant un deutérium en position 3 du pyrazole. De cette manière, la différence du nombre de signaux obtenus entre les deux expériences indiquera le nombre de ligands positionnés autour du fer dans chaque échantillon.

Un agrandissement sur la partie des spectres où les signaux disparaissent est disponible figure IV-26. Sur la figure IV-26A, les concentrations de ligand et de métal sont de (1 : 1), cependant, deux signaux (notés *) disparaissent lorsque le ligand deutéré est utilisé. Cela indique que deux protons ont été remplacés, la stœchiométrie du complexe analysé est donc $\text{Fe}(\text{hept-pz})_2$. De la même manière, la perte de 3 signaux (notés *) est observée pour l'échantillon préparé avec 3 équivalents de ligand pour un de métal. Cela signifie qu'il s'agit du complexe $\text{Fe}(\text{hept-pz})_3$.

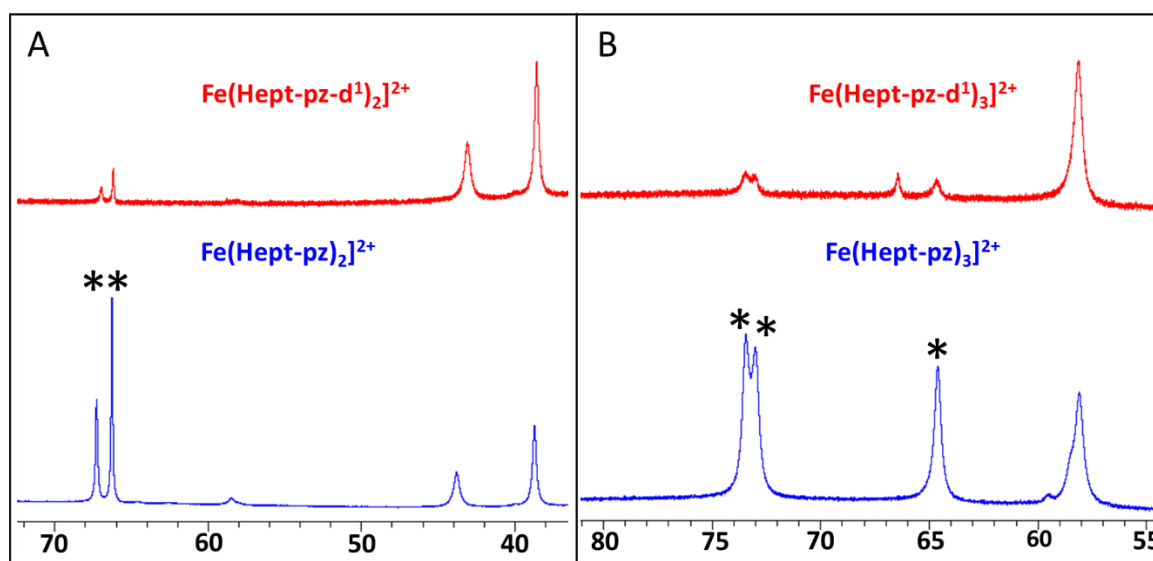


Figure V-6: Spectres de RMN paramagnétique du proton à 298K des échantillons préparés avec le ligand non marqué (bleu) et marqué au deutérium (rouge). (A) et (B) correspondent respectivement aux échantillons préparés avec des rapports de concentration (1:1) et (3:1) entre hept-pz et $\text{Fe}(\text{OTf})_2$.

Des spectres RMN 2D COSY ont été enregistrés afin de compléter la caractérisation, mais très peu de taches de corrélations ont pu être observées (annexes). Toutefois, il semblerait que les pics ayant des déplacements chimiques supérieurs à 20 ppm soient corrélés entre eux. Cette information, couplée aux résultats obtenus avec le ligand deutéré, nous permet d'affirmer que ces signaux correspondent aux groupements pyrazole liés aux ligands.

En RMN paramagnétique, plus un proton est proche du centre magnétique, plus son déplacement chimique est perturbé. La loi de Curie indique que la susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la température :

$$\chi_m = \frac{C}{T}$$

Dans cette formule, C est la constante de Curie du matériau étudié et T la température en Kelvin. Ainsi, plus un proton va être proche du noyau paramagnétique, plus son déplacement chimique sera dépendant de la température.

L'acquisition de plusieurs spectres du même échantillon à différentes températures, permet alors de déterminer quels sont les protons les plus proches du centre paramagnétique (ici Fe^{2+}). Sur la figure IV-27 sont tracées les variations des déplacements chimiques en fonction de $1/T$ pour les espèces $[\text{Fe}(\text{hept-pz})_2]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{hept-pz})_3]^{2+}$ observées. Sur la partie gauche de la figure, correspondant à l'espèce $[\text{Fe}(\text{hept-pz})_2]^{2+}$, les pics les plus sensibles aux variations de température (A et B) sont reliés aux protons (noté * fig. IV-26) du pyrazole. De même pour l'espèce $[\text{Fe}(\text{hept-pz})_3]^{2+}$, ces mêmes protons font partie des protons les plus sensibles aux variations de température. Cela indique que le cation Fe^{2+} est situé proche du groupement pyrazolyl. La stratégie consistant à modifier les groupements de l'heptazine pour améliorer son caractère de ligand est donc fructueuse. Cependant, il est encore impossible d'affirmer que la liaison $\text{N}_{\text{heptazine}}-\text{M}$ existe ainsi que de déterminer sa nature.

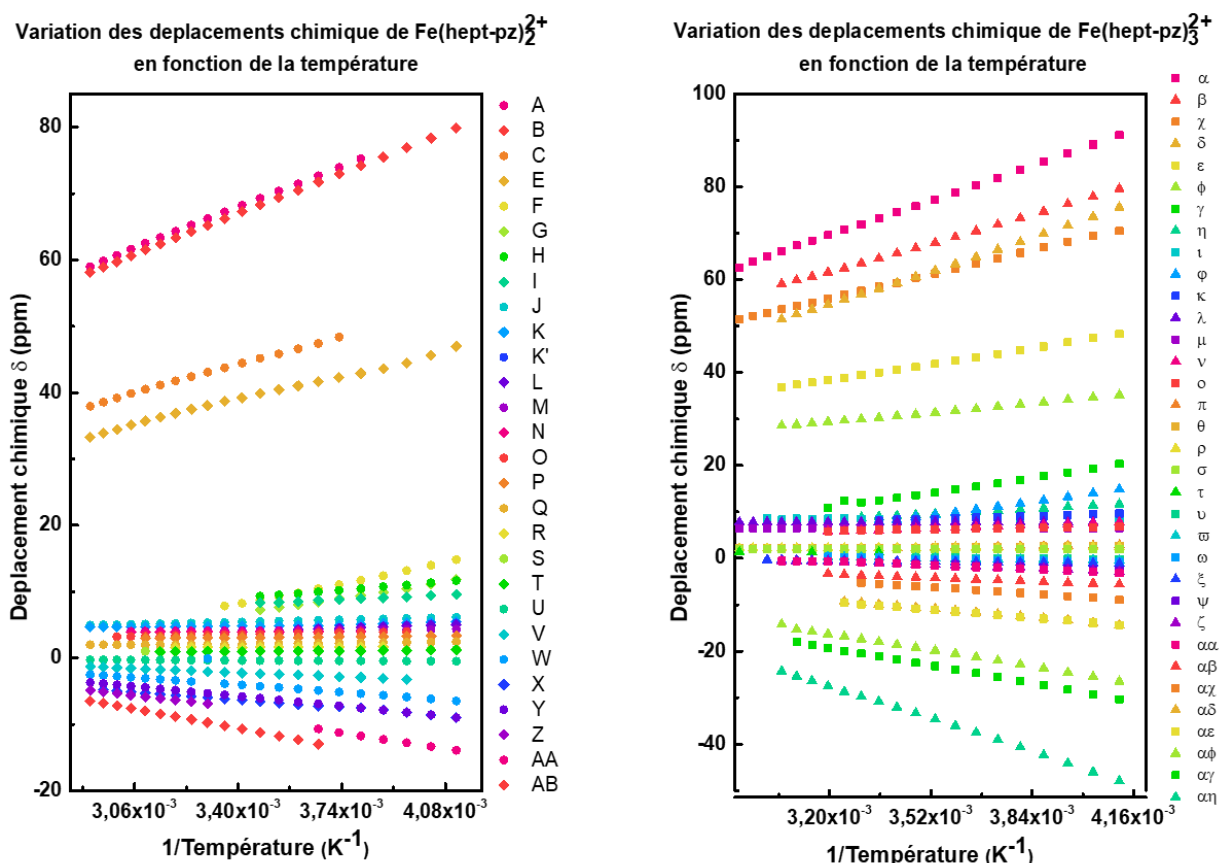


Figure V-7: Graphiques représentatifs de la variation du déplacement chimique des protons des complexes $[\text{Fe}(\text{hept-pz})_2]^{2+}$ (à gauche) et $[\text{Fe}(\text{hept-pz})_3]^{2+}$ (à droite) en fonction de l'inverse de la température.

V-A-3. Complexation avec hept-hz

Une étude similaire est ensuite réalisée avec le ligand hept-hz. Lors des analyses UV-Vis de la complexation, aucune transition électronique entre les orbitales du métal n'a pu être observée. Cela peut être expliqué de différentes manières :

- il n'y a pas de complexation entre le ligand et le fer. Ainsi, le spectre obtenu est une somme des deux spectres. Le triflate de fer ne présentant pas d'absorbance dans la région analysée (200-1100nm) seule l'absorption du ligand est observée.

- il y a formations d'un complexe entre le ligand et le fer, mais les transitions électroniques sont interdites par des règles de sélection relative au spin et à la symétrie. Ainsi, il n'y a pas de nouvelle bande d'absorption en UV-Vis.

-il y a formation d'un complexe entre le ligand et le fer, mais la bande n'est pas observable car dans la même région d'absorbance que l'heptazine.

Ce type d'analyse ne permettant pas de trancher sur la question de la complexation, d'autres caractérisations sont alors réalisées. De la même manière que pour le ligand hept-pz, s'il y a complexation, nous sommes partis du postulat que plusieurs complexes peuvent se former. Ainsi, pour chaque analyse, plusieurs échantillons avec des rapports de concentration différents entre le métal et le ligand ont été étudiés.

Lors des analyses en spectrométrie de masse, aucun pic correspondant aux complexes attendus n'a pu être observé. Encore une fois, la spectrométrie de masse n'étant pas une technique quantitative, il est difficile d'affirmer que l'absence d'un signal est une preuve de l'inexistence d'une espèce.

V-A-3-a. Etude par spectroscopie RMN

Les spectres RMN paramagnétiques du proton pour les rapports ligands/métal (3 : 1), (2 : 1) et (1 : 1) sont représentés figure 28. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec le ligand hept-pz. L'état électronique du Fe^{II} est haut spin et deux espèces peuvent être observées.

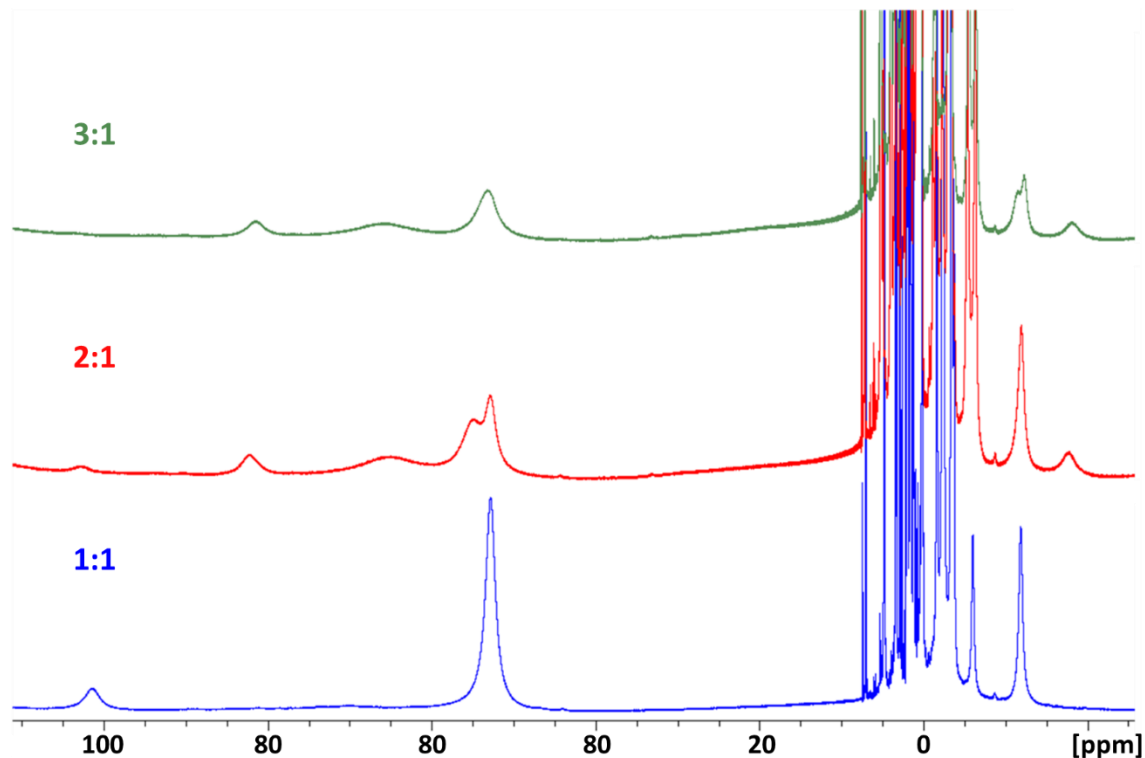


Figure V-8: Spectres de RMN paramagnétique du proton pour les échantillons préparés avec différents rapports de concentration de Fe^{II} et de ligand à 298K. Les rapports de concentrations ligand/métal sont (1:1) en bleu, (2:1) en rouge et (3:1) en vert. $[hept-hz]=27,5$

Le spectre correspondant au rapport de concentration (2 : 1) est la somme des spectres obtenus pour les rapports (1 : 1) et (3 : 1). Bien que les résultats soient très similaires à ceux obtenus avec le ligand hept-pz, nous ne pouvons pas déterminer le nombre de ligands situé autour du métal avec cette seule analyse. En effet, ces deux spectres n'ont pas une quantité de pics très différente et peuvent provenir de deux complexes de mêmes stœchiométries, mais aux géométries différentes. Celles-ci étant influencées par la concentration plus ou moins élevée d'heptazine en solution.

Des complexations ont été réalisées après déprotonation de hept-hz via de l'hydroxyde de tetraméthylammonium. Ces complexes ont été étudiés en RMN et les spectres obtenus sont représentés figure IV-29 pour un rapport de concentration 1 : 1. On constate que la fenêtre de déplacements chimiques et le nombre de pics observés sur le spectre correspondant (bleu) sont fortement réduits. La différence entre ces deux spectres étant trop importante, nous ne sommes alors pas en mesure d'utiliser ces résultats pour la caractérisation des complexes avec le ligand protoné.

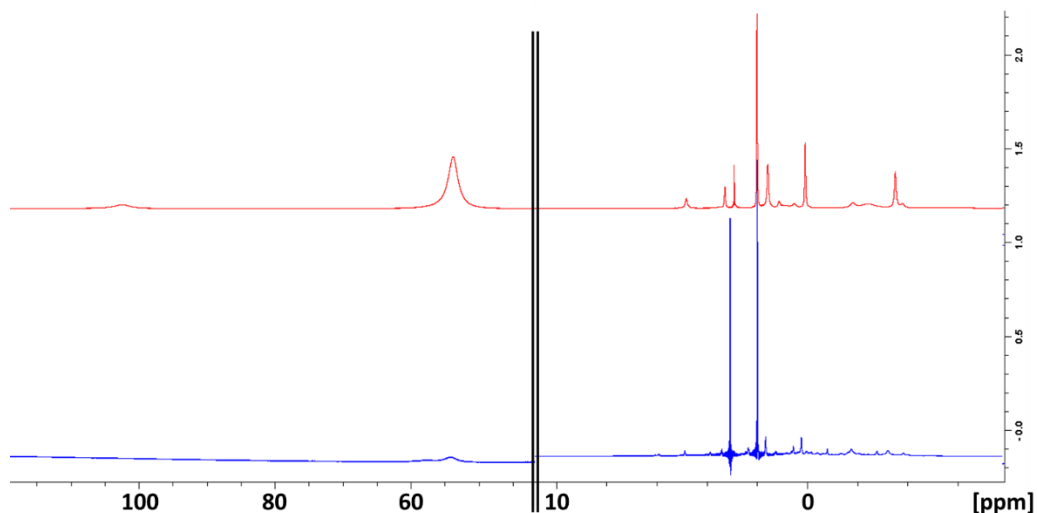


Figure V-9: Spectre RMN du proton obtenu du complexe de Fe avec le ligand hept-hz lorsque le rapport de concentration est de 1 : 1. En bleu est représenté le spectre obtenu avec le ligand déprotoné et en rouge avec le ligand protoné.

Afin de compléter cette étude, des spectres RMN du proton ont été enregistrés à différentes températures. La figure IV-30 représente la variation des déplacements chimiques en fonction de l'inverse de la température pour les espèces formées. On constate alors que lorsque les spectres sont enregistrés à plus haute température ($1/T$ proche de 0) des pics apparaissent pour le ratio 3 : 1. On obtient alors un nombre de pic pour le ratio 3 : 1 bien supérieur au nombre de pics obtenus pour le ratio 1 : 1, traduisant d'un plus grand nombre de ligands autour du métal lorsque le ratio est de 3 : 1.

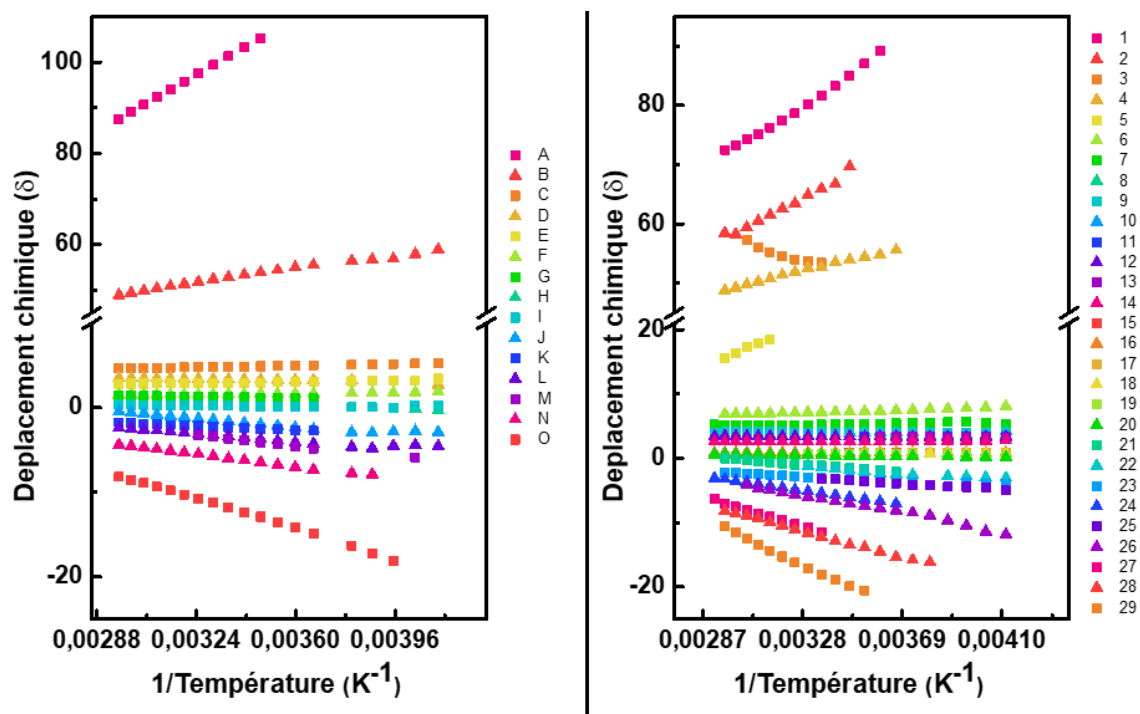


Figure V-10 : Graphiques représentatifs de la variation du déplacement chimique des protons des complexes $Fe(hept-hz)_2^{2+}$ (à gauche) et $Fe(hept-hz)_3^{2+}$ (à droite) en fonction de l'inverse de la température.

Lors des études en RMN du carbone, aucun signal n'a été observé dans les déplacements chimiques supérieurs à 100ppm. De ce fait, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des

informations complémentaires. Bien que l'identification des espèces obtenues suite aux complexations n'ait pas été réalisable dans le cas d'hept-hz, nous pouvons émettre l'hypothèse que les ligands hept-pz et hept-hz se comportent de manière comparable. Les deux espèces observées pouvant correspondre à $\text{Fe}(\text{hept-hz})_2^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{hept-hz})_3^{2+}$.

V-A-4. Etudes électrochimiques des complexes de fer^{II}

Afin d'étudier les effets de la complexation du cation Fe²⁺ par des ligands du type heptazine, il est intéressant de comparer leurs propriétés électrochimiques. Les figures 31 et 32 représentent les voltampérométries cycliques obtenues pour le triflate de fer et différents équivalents des ligands hept-pz (fig. IV-31) et hept-hz (fig. IV-32).

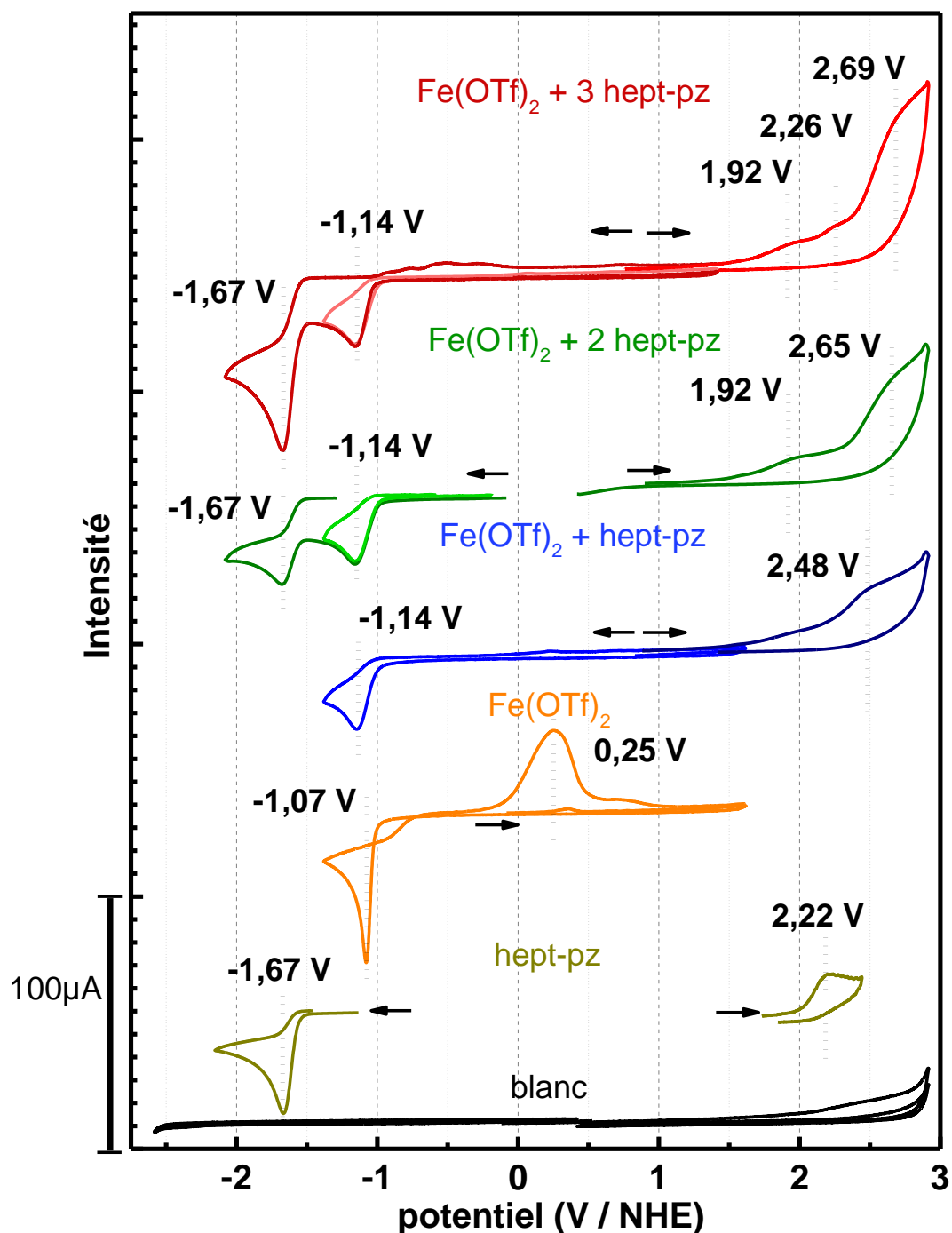


Figure V-11: Cyclovoltampérométries du ligand hept-pz (jaune), du triflate de fer^{II} (orange), ainsi que différents rapports de concentration entre le ligand et le métal. En rouge, 3 ligands pour un métal, en vert, deux ligands pour un métal et en bleu, un ligand pour un métal. Ces cyclovoltampérométries ont été enregistrées à 100 mV/s dans une solution saline d'acétonitrile. Electrolyte : [Bu₄NBF₄] = 0,1 M [Fe(OTf)₂] = 1,0 mM. Les potentiels ont été calibrés vs ENH via le potentiel du ferrocène.

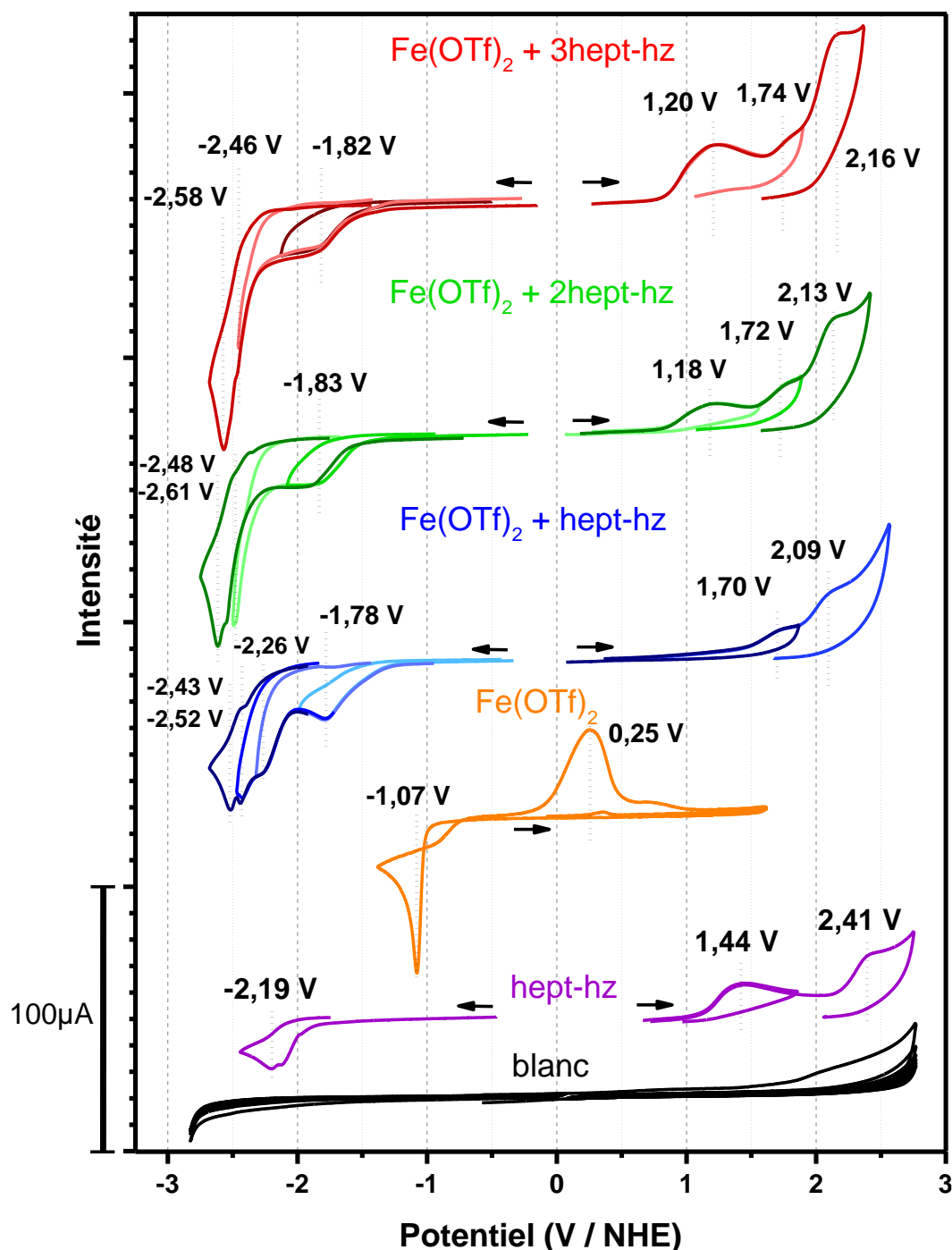


Figure V-12: Cyclovoltampérogrammes du ligand hept-hz (violet), du triflate de fer^{II} (orange), ainsi que différents rapports de concentration entre le ligand et le métal. En rouge, 3 ligands pour un métal, en vert, deux ligands pour un métal et en bleu, un ligand pour un métal. Ces cyclovoltampérogrammes ont été enregistrés à 100mV/s dans une solution saline d'acétonitrile. Electrolyte : [Bu₄NBF₄] = 0,1M [Fe(OTf)₂] = 1,0 mM. Les potentiels ont été calibrés vs ENH via le potentiel du ferrocène.

Dans un premier temps, pour le triflate de fer^{II}, aucune oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} n'est observée, mais l'on observe la réduction à deux électrons du Fe^{II} en Fe⁰ à -1,07 V / ENH. Cette réduction forme un dépôt de fer métallique sur l'électrode qui peut être oxydé en Fe^{II} à 0,25 V / ENH. Lors de la complexation, même lorsqu'un seul équivalent de ligand est ajouté, cette réoxydation disparaît, pour laisser place à des réductions totalement irréversibles.

Concernant ces réductions, lors de la complexation avec hept-pz, les voltampérogrammes obtenus sont modifiés :

- Les potentiels de réduction ont des valeurs identiques aux potentiels de réductions du ligand et du sel de fer.
- Lorsqu'un seul équivalent de hept-pz est ajouté, une seule vague est observée en réduction à un potentiel proche de la réduction du fer (-1,14 V). Sa cinétique et son intensité sont cependant plus faibles. Il ne s'agit donc probablement pas de la réduction du Fe^{II} en Fe^0 . Cette réduction est présente pour les deux autres ratios métal/ligand et présente les mêmes caractéristiques.
- Lorsque deux (ou plus) équivalents de hept-pz sont ajoutés, une nouvelle vague de réduction apparaît au même potentiel que celle du ligand libre (-1,67 V). L'intensité de cette vague est proportionnelle à la quantité de ligand ajouté. En effet, si la première réduction correspond à un transfert d'un électron, alors cette seconde réduction correspond à un transfert d'un électron dans le cas du ratio 2 :1 et de deux électrons pour le ratio 3 :1.

En revanche, la complexation avec hept-hz affecte différemment les voltampérogrammes obtenus :

- La première réduction observée est bien plus faible que pour l'ion Fe^{2+} avec un potentiel de diminué de 0,71V dès l'ajout du premier équivalent de ligand. Cette réduction reste dans la même gamme de potentiel (-1,8 V) lorsque deux et trois équivalents de hept-hz sont ajoutés. Cette réduction est attribuée au transfert d'un seul électron.
- Les réductions suivantes ont lieu à des potentiels bien inférieurs au ligand. Une fois le premier équivalent ajouté, les autres équivalents ne semblent pas affecter significativement le système vis-à-vis de la réduction. En effet, mise à part la perte d'une vague de réduction à 2,26 V, les autres vagues sont de même intensité dans la même gamme de potentiel. Ces réductions successives sont proches en potentiel et leur somme correspond au transfert de trois électrons.

Les oxydations sont, en contrepartie, plus impactées par l'ajout de différents équivalents de ligands :

- Les potentiels d'oxydations ne correspondent pas aux oxydations du ligand libre (sauf lors de l'ajout de trois équivalents de hept-pz, où une vague est enregistrée à 2,26 V et peut être attribué à un excès de ligand).
- Lors de l'ajout d'un équivalent de ligand, les potentiels d'oxydations sont alors augmentés par rapport aux ligands libres.

- Dans chaque cas, lors de l'ajout de plusieurs équivalents, de nouvelles vagues de plus bas potentiels apparaissent.

Les différences de potentiel (DDP) mesurées pour chaque cas est similaire. Pour les complexes avec hept-pz, les DDP obtenues sont de 3,62 V, 3,06 V et 3,06 V pour les rapports 1 :1, 2 :1 et 3 :1. De même, pour le ligand hept-hz les DDP obtenues sont de 3,48 V, 3,01V, 3,02V pour les rapports 1 :1, 2 :1 et 3 :1.

Dans le cas de la complexation avec hept-pz, les DDP mesurées pour les rapports ligand/métal 2 :1 et 3 :1 sont supérieures à l'énergie des transitions en UV-Vis. Les vagues redox étant irréversibles, nous n'avons pas accès aux potentiels réels des couples redox, ce qui est certainement à l'origine de cette différence.

Contrairement aux exemples trouvés dans la littérature concernant des complexes avec des triazines, les voltampérogramme obtenus ne présentent pas d'oxydation du Fe(II) en Fe(III).^{59,60}

Ces résultats nous permettent de tirer plusieurs conclusions :

- La présence de ligands en solution perturbe les propriétés redox du métal. Cela est observable même lorsque le ligand est en défaut où l'oxydation du dépôt de Fe⁰, qui suit la réduction à 0,98 V, n'est pas observé.
- Pour chaque ligand, les espèces FeL₂ et FeL₃ ont les mêmes potentiels de réduction.
- Pour hept-pz les réductions ont lieu au même potentiel que l'ion Fe²⁺ et le ligand libre en solution. Ces réductions sont donc attribuées aux réductions du fer et du ligand.
- Pour chaque ligand, le nombre de pics d'oxydation augmente avec le nombre d'équivalent ajouté. Suggérant que ces oxydations sont liées aux ligands. Ces oxydations ayant lieu à différents potentiels, soit les ligands ne sont pas équivalents, soit l'ajout d'un électron au système rend l'oxydation des ligands suivant plus difficile.

V-B. Complexation du Co^{II}

Les complexes de Co²⁺ font l'objet de nombreuses recherches dans le domaine la catalyse et des transitions de spin.⁶¹⁻⁶³ L'ion cobalt (II) a une configuration électronique [Ar] 4s⁰ d⁷. Ce nombre impair d'électrons dans la couche *d* signifie qu'il n'existe pas de complexe mononucléaire de Co^{II} diamagnétique. Contrairement au fer^{II}, la géométrie des complexes de Co est plus variée. Ainsi, la conformation des ligands autour du métal peut former des complexes octaédriques, tétraédriques, ou encore plus rarement plan carré.^{64,65} Cette diversité de géométrie, rend difficile la prédiction des propriétés spectroscopiques des complexes de cobalt^{II}. La géométrie octaédrique présente différents états de spins, les états hauts spin ont trois électrons célibataires alors que les état bas spin n'en n'ont qu'un. Ces état hauts spins et bas spin dépendent de l'environnement chimique du métal, le champ cristallin sera plus ou moins élevé en fonction des ligands utilisés. Une classification des ligands appelés « série spectrochimique des ligands » classe les ligands en fonction de leurs influences sur le champ cristallin. Ainsi, les ligands cyanures (CN⁻) augmente plus fortement le Δ_o que les ligands iodure (I⁻).

V-B-1. Sel de Co^{II}

L'étude de complexation réalisée sur le cobalt est similaire à celle réalisée sur le fer. C'est-à-dire que le sel de cobalt choisi, doit répondre aux mêmes exigences. Le perchlorate de cobalt ^{II} remplit de nombreux critères, cependant les risques d'explosions associés aux perchlorates de métaux rendent leurs déshydratations délicates. C'est pourquoi le choix du contre-ion c'est à nouveau porté sur le triflate. Ce dernier n'étant pas commercialisé, il a été synthétisé au laboratoire. Une fois le sel synthétisé et purifié, il peut être utilisé pour les études de complexation.

V-B-2. Complexation avec hept-pz

V-B-2-a. Etude par spectroscopie UV-Visible

Lorsque le Co^{II} est mis en solution avec hept-pz, aucun changement de couleur significatif apparaît. En revanche, les suivis par spectroscopie UV-Visible montrent une différence dans les bandes d'absorptions. En effet, la bande située dans le visible est dans la même gamme de longueur d'onde (430-600nm), mais les longueurs d'onde pour les maxima d'absorption varient significativement. En revanche une bande large dans le proche infrarouge, à 1080 nm, n'est pas (ou très peu) affectée par la complexation. Sur la figure IV-33 sont représentés les spectres UV-Vis correspondant au suivi de la complexation du triflate de cobalt par hept-pz.

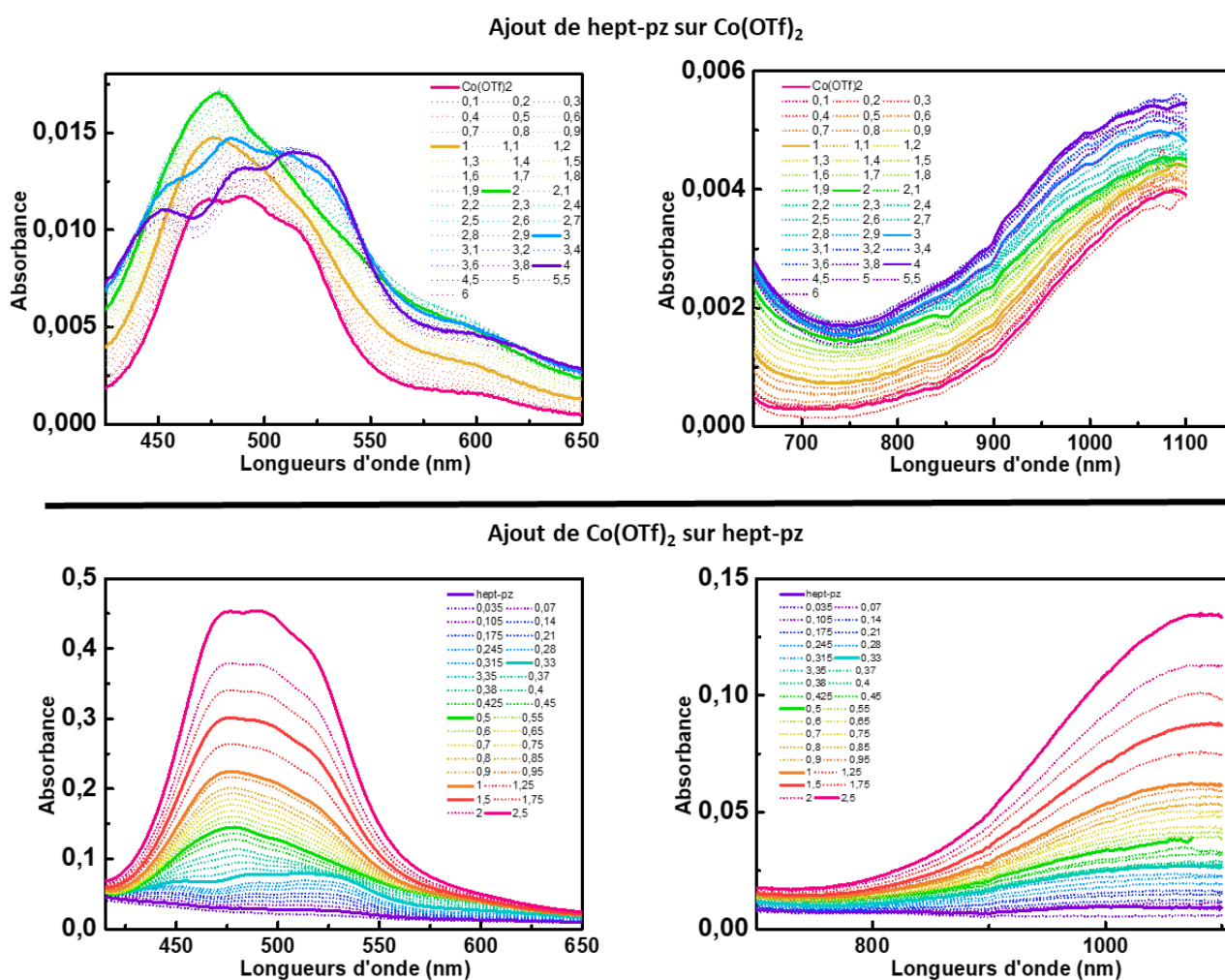


Figure V-13: Spectres UV-Visible de la complexation du cobalt II par hept-pz. En haut : Evolutions des spectres UV-Vis en fonction des ajouts de ligand, à gauche sont représenté les bandes dans le visible et à droite dans le proche infra-rouge. $[\text{Co}]_i=1,66\text{mM}$ En bas : Evolutions des spectres UV-Vis en fonction des ajouts de $\text{Co}(\text{OTf})_2$, à gauche sont représenté les bandes dans le visible et à droite dans le proche infra-rouge. $[\text{hept-pz}]_i = 20,2\text{mM}$. Solvant : Acétonitrile

Lors de l'ajout du ligand sur le métal, le spectre obtenu dans le visible pour les proportions 1 : 1 semble être une combinaison du spectre de $\text{Co}(\text{OTf})_2$ et du spectre pour les proportions (2 : 1).

De même, le spectre pour les proportions 3 :1 semblent être une combinaison du spectre pour 2 :1 et celui obtenu avec un excès de ligand.

Ainsi, plusieurs espèces distinctes peuvent être observées sur la bande d'absorption dans le visible :

- Sur le spectre du triflate de cobalt en rose, plusieurs maxima sont visibles, à 472, 490 et 513 nm. (2,63 2,53 2,42 eV)
- Après l'ajout d'un équivalent, le spectre obtenu ne présente plus qu'un maximum à 477nm. (2,60eV)
- Enfin, après l'ajout du ligand en excès (4 équivalents), une dernière espèce est visible avec trois maxima à 452, 488 et 514nm. (2,74 2,54 2,41eV)

Il apparaît donc que deux complexes différents se forment avec deux ou trois ligands pour un métal.

Ces résultats sont confirmés au vu de la figure représentant les spectres UV-Vis obtenus lors de l'ajout de différents équivalents de $\text{Co}(\text{OTf})_2$ sur le ligand hept-pz. Le nombre de spectres différents obtenus, ainsi que leurs formes, sont comparables à ceux obtenus lors de l'ajout du ligand sur le cobalt(II). Ces espèces sont donc en équilibres en solution.

Les absorptions à $\pm 490\text{nm}$ et à 1080 nm ainsi que leurs coefficients d'absorptions molaires (respectivement $10\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $3,5\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) sont caractéristiques des transitions d-d des complexes octaédriques de Co^{II} .⁶⁶⁻⁷¹

Dans le cas du complexe avec trois ligands, seule la géométrie octaédrique est possible. En revanche lorsque deux équivalents de ligand sont présents en solution, les géométries peuvent varier. Cependant la modification de la géométrie entraîne aussi une variation du champ de ligand. Ainsi, pour les mêmes ligands, le paramètre du champ cristallin en symétrie tétraédrique est plus faible que celui en symétrie octaédrique d'un facteur 4/9. Les absorptions ayant lieu dans la même gamme de longueurs d'onde, le complexe présent avec deux équivalents de hept-pz est considéré comme octaédrique. La sphère de coordination du métal est alors complétée avec des acétonitriles.

Comme pour le cas de la complexation avec le Fe^{II} une bande dans le proche UV (270nm) avec un coefficient d'extinction élevé ($\pm 10^5\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) est observée. Elle est attribuée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des ligands.

Lorsque des transitions d-d sont observées, alors les diagrammes de Tanabe-Sugano permettent de définir le paramètre du champ cristallin Δ_o , l'énergie de la répulsion électronique ainsi que l'état de spin pour les complexes des métaux de transition dans une géométrie octaédrique. Pour chaque configuration électronique il existe un diagramme de Tanabe-Sugano.

L'ion Co^{2+} étant de configuration d^7 , nous nous intéresserons précisément à ce diagramme (figure IV-34). L'axe des abscisses représente le paramètre du champ cristallin Δ_0 divisé par le paramètre de Racah B . L'axe des ordonnées représente l'énergie des transitions électroniques là encore divisée par B . Ce paramètre de Racah B décrit les répulsions électroniques individuelles et est lié à l'effet néphélauxétique.⁷² Sur le diagramme chaque ligne correspond à un état électronique et leurs étiquettes de symétrie sont écrites du côté droit de la table. Pour que les transitions soient permises, la multiplicité de spin doit être constante, ainsi seuls les états représentés par les lignes bleues sont accessibles depuis l'état fondamentale.

Les complexes n'étant pas parfaitement octaédriques, les valeurs obtenues lors de l'exploitation des diagrammes de Tanabe-Sugano ne sont pas des valeurs exactes. Toutefois, elles permettent d'obtenir une bonne approximation sur la répulsion électronique et le paramètre du champ cristallin.

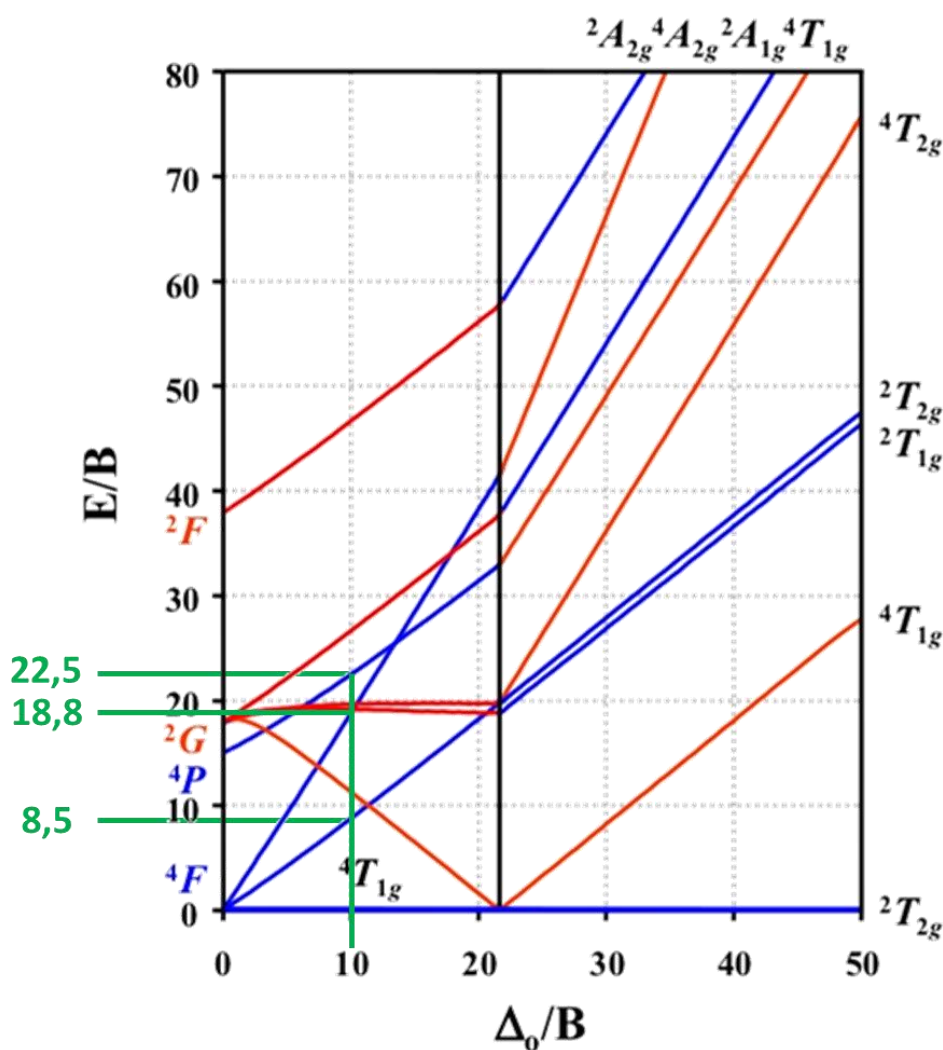


Figure V-14: Diagramme de Tanabe-Sugano pour la configuration électronique d^7 . En bleu sont représentés les états accessibles depuis l'état fondamental et en rouge les états inaccessibles. Les lignes vertes servent de guides visuels.

Ce diagramme ne permet pas d'expliquer la présence de plusieurs bandes d'absorption située dans le visible. La présence de ces bandes proches en énergies peut être attribuée au fait que la géométrie du complexe n'est pas parfaitement octaédrique, entraîne une légère différence d'énergie entre les orbitales. Une autre explication peut être la présence de couplages spin-orbites, modifiant aussi l'énergie des orbitales d. Cette différence se répercute alors sur les spectres UV-Vis où plusieurs bandes proches en énergie sont observées. Ainsi, une valeur moyenne de ces bandes sera utilisée lors de l'exploitation du diagramme de Tanabe-Sugano.

La valeur moyenne obtenue est de 2,6eV pour le complexe présent lors de la présence d'un excès de ligands en solution. Cette valeur est identique à celle obtenue pour le complexe avec deux équivalents de ligands en solution. La transition à 1080 nm correspond à une énergie de 1,15 eV.

Les transitions observées correspondent alors à des transitions de l'état haut spin entre ${}^4T_{1g}$ vers ${}^4T_{2g}$ (pour la transition de 1,15eV) et vers ${}^4A_{2g}$ (pour la transition de 2,6eV). La transition vers ${}^4T_{1g}$ correspondant à une transition de 3,0 eV (413 nm) n'est pas observée. Cette transition peut être cachée par l'absorption intense des ligands.

Pour les transitions de 2,6eV et 1,15eV on obtient respectivement des valeurs de E/B de 8,6 et 18,8, les paramètres de Racah calculés sont alors de 0,13 eV et 0,14 eV. La valeur moyenne de ce paramètre est ensuite utilisée pour calculer la valeur de Δ_o , pour lequel on obtient 1,35eV. Le paramètre B permet aussi d'indiquer de la nature de la liaison entre le ligand et le métal. Ainsi, les énergies des bandes observées pour l'ion Co^{2+} hexacoordonné avec des acétonitriles ou avec le ligand hept-pz étant sensiblement identique, les paramètres de Racah sont eux aussi identiques.

En résumé, les analyses par spectroscopie UV-Visible permettent d'obtenir différentes informations :

- Deux complexes différents peuvent se former en fonction de la quantité de ligands en solution. Elles semblent correspondre à des complexes avec deux et trois ligands dans la sphère de coordination du Co^{II} .
- Ces deux complexes sont en équilibre.
- L'absence de différence d'énergie entre transitions d-d des deux complexes permet de conclure qu'ils sont de géométrie octaédrique.
- Une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ située sur le ligand est observable dans le proche UV.
- Les complexes obtenus sont dans un état haut spin.
- La valeur moyenne du paramètre de Racah B, lié à la répulsion électronique individuelle, est de 0,135eV, ce qui correspond plutôt à une liaison ionique.
- La valeur approximative du paramètre du camp cristallin Δ_o est de 1,35 eV.

D'autres analyses sont toutefois nécessaires pour déterminer précisément le nombre de ligands autour du métal, l'état de spin des complexes et obtenir des informations structurales.

V-B-2-b. Etude par spectrométrie de masse

Des analyses de spectrométrie de masse ont été réalisées sur différents échantillon avec des rapports de concentrations entre le ligand et le Co^{II} différents (1 :1, 2 :1 et 3 :1). Pour chaque échantillon deux complexes ont pu être observés.

L'une avec un rapport m/z = 522,9, correspond au complexe [Co(hept-pz)₂]²⁺ et l'autre avec un rapport m/z=769,4, au complexe [Co(hept-pz)₃]²⁺. Les massifs isotopiques obtenus ainsi que les simulations réalisées sont disponibles figure IV-35.

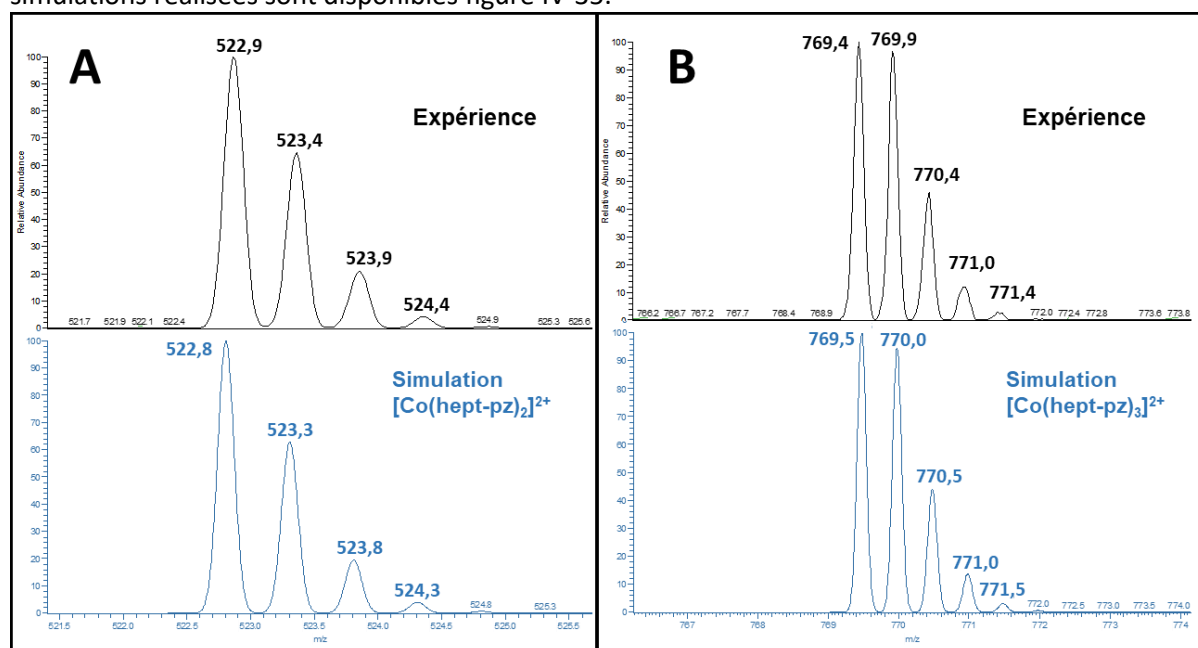


Figure V-15: Spectres de masse des complexes [Co(hept-pz)₂]²⁺ (A) et [Co(hept-pz)₃]²⁺. En noir sont représentés les résultats expérimentaux et en bleu les simulations de spectres relatifs aux complexes analysés.

La présence des deux espèces pour chaque échantillon confirme la présence d'un équilibre entre les complexes. De plus, les stœchiométries observées en spectrométrie de masse sont identiques aux ratios métal/ligand correspondant aux différents complexes observés en spectroscopie UV-Visible.

V-B-2-c. Etude par spectroscopie RMN

Des études par RMN paramagnétique ont été réalisées afin d'obtenir des informations structurales des complexes en solution. La figure IV-36 représente les spectres RMN paramagnétique du proton pour différents équivalents de hept-pz ajoutés sur le sel de cobalt.

Les résultats obtenus concordent avec les résultats recueillis en spectroscopie UV Vis et spectrométrie de masse où deux complexes ont été observés. En effet, sur les trois spectres présentés, seulement deux sont différents (avec des rapports de concentrations ligand : métal 1 :1 et 3 :1)

alors que le spectre obtenu pour les rapports de concentrations 2 :1 est une association des deux autres spectres.

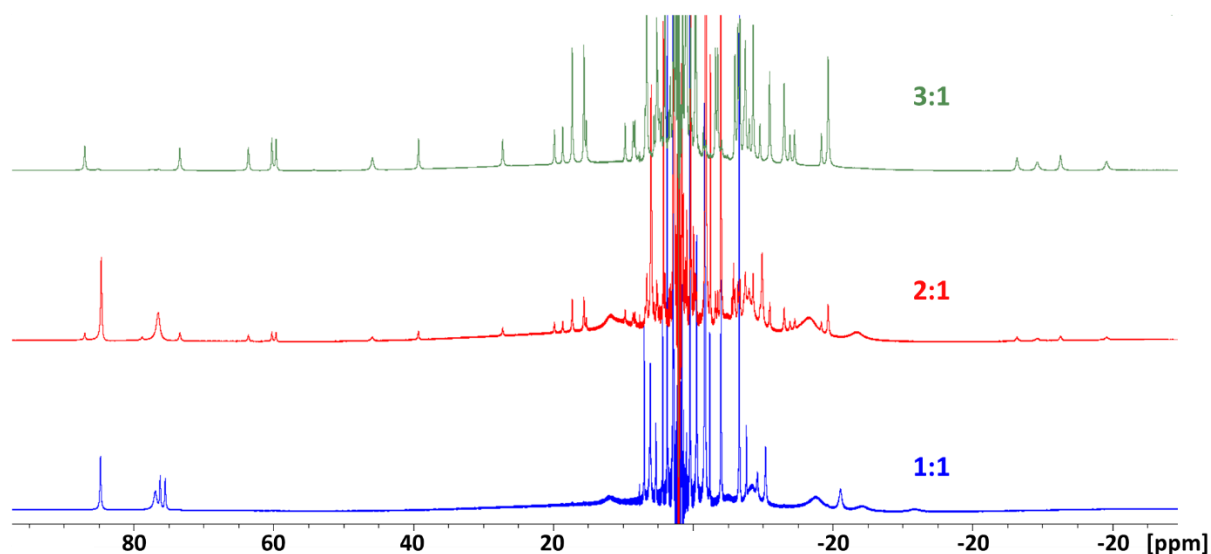


Figure V-16: Spectres de RMN paramagnétique du proton pour les échantillons préparés avec différents rapports de concentration entre Co^{II} et le ligand. Les rapports de concentrations ligand/metal sont (1:1) en bleu, (2:1) en rouge et (3:1) en vert. $[\text{hept-pz}] = 27 \text{ mM}$ $T = 298 \text{ K}$.

Les spectres RMN obtenus s'étendent sur une fenêtre spectrale de 150 ppm (-60 à 90 ppm). Des fenêtres spectrales d'ordre de grandeur similaires sont obtenues dans la littérature pour le cas de cobalt(II) haut spin.⁷³⁻⁷⁵ Dans le cas de complexes bas spin, les fenêtres spectrales obtenues sont généralement beaucoup plus petite.^{76,77} Le spin de $\frac{1}{2}$ dans le cas des complexes bas spins affecte beaucoup moins le signal obtenu que dans le cas d'un spin $S = 3/2$ des complexes hauts spins.

Afin de déterminer le nombre de ligands situés autour du métal, les mêmes analyses sont reproduites en utilisant le ligand hept-pz deutéré. Un agrandissement sur la zone des spectres RMN ^1H où les pics disparaissent est représenté figure IV-37 pour les rapports de concentration 1 :1 et 3 :1. Les spectres représentés figure IV-37A attestent de la perte de 2 pics (notés *), alors que les spectres de la figure IV-37B démontrent la perte de 3 pics (notés *). Ainsi, l'espèce formée lorsque le rapport est de 1 :1 possède deux ligands complexés et l'espèce présente lorsque le rapport est de 3 :1 possède trois ligands complexés. Ces résultats permettent de conclure que les deux espèces formées correspondent aux complexes $[\text{Co}(\text{hept-pz})_2](\text{OTf})_2$ et $[\text{Co}(\text{hept-pz})_3](\text{OTf})_2$. Sur la figure IV-37B, lors de l'utilisation de hept-pz- d^1 l'apparition d'un pic supplémentaire (\square) est observé. Il n'a pas encore été possible de déterminer l'origine de ce signal.

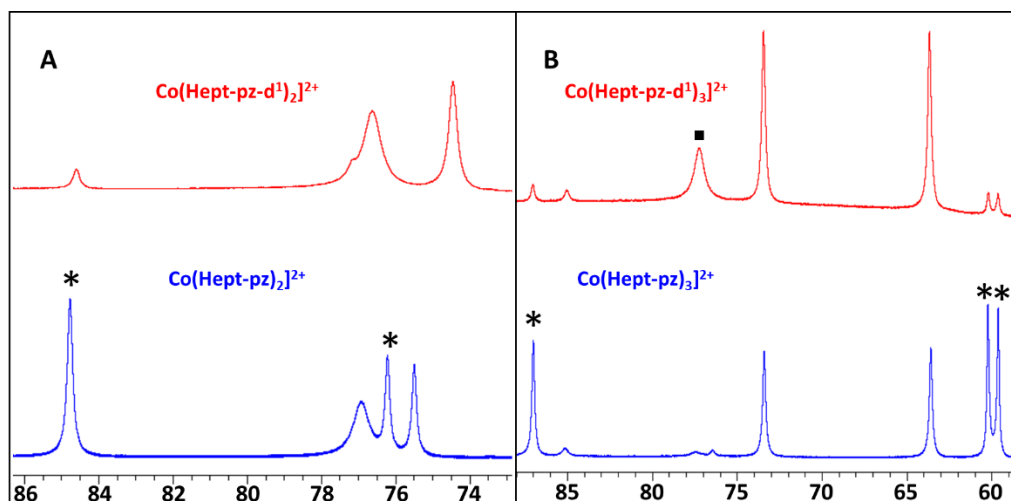


Figure V-17: Spectres de RMN paramagnétique du proton à 298K des échantillons préparés avec le ligand non marqué (bleu) et marqué au deutérium (rouge). (A) et (B) correspondent respectivement aux échantillons préparés avec des rapports de concentration (1:1) et (3:1) entre hept-pz et $\text{Fe}(\text{OTf})_2$.

Afin de compléter cette étude, des analyses RMN en fonction de la température ont été réalisées. Sur ces graphiques (fig. IV-38), les protons échangeables par des deutériums sont notés A et B pour le complexe $[\text{Co}(\text{hept-pz})_2](\text{OTf})_2$ et ① ⑥ et ⑦ pour $[\text{Co}(\text{hept-pz})_3](\text{OTf})_2$. Ces protons font partie des protons les plus affectés par les variations de température. Ainsi, il est possible d'affirmer que le métal est complexé au niveau du groupement pyrazole. Ne disposant

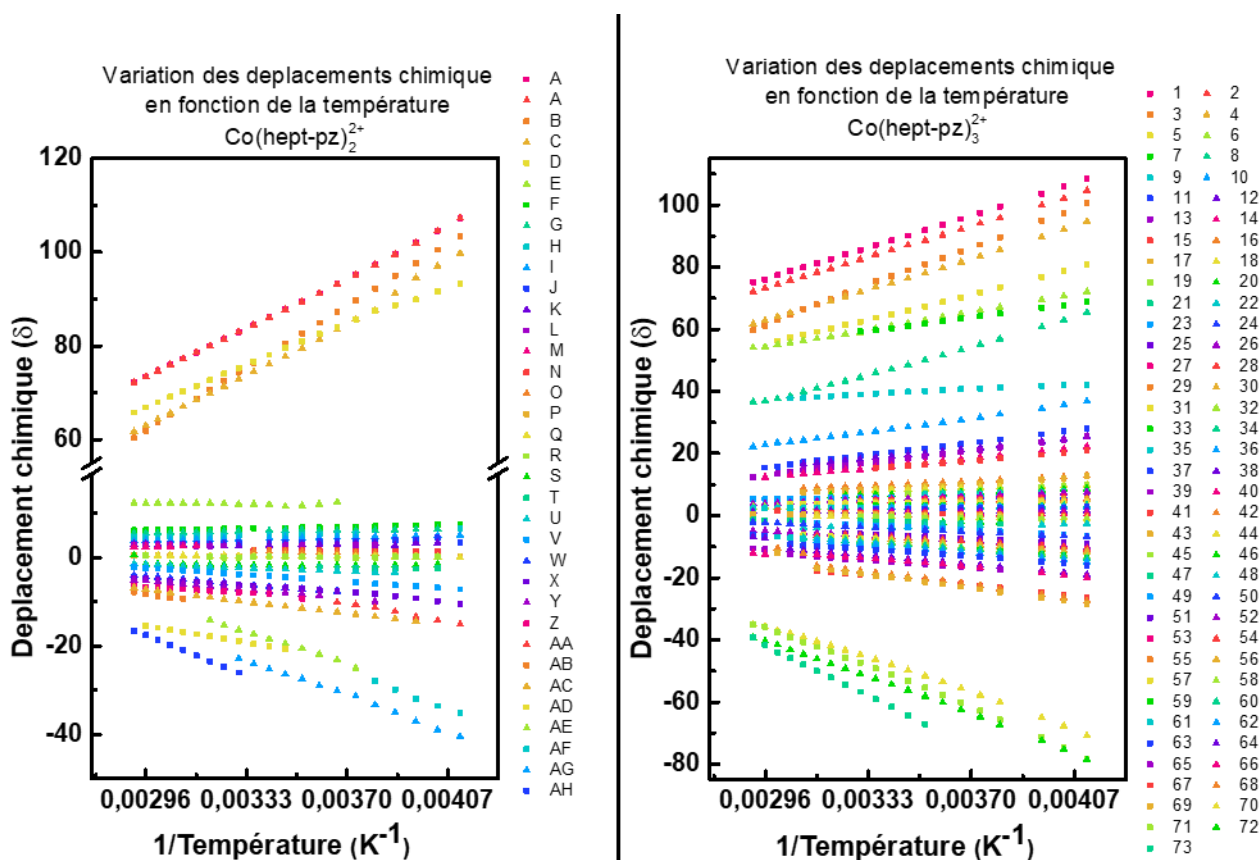


Figure V-18: Graphiques représentatifs de la variation du déplacement chimique des protons des complexes $[\text{Co}(\text{hept-pz})_2]^{2+}$ (à gauche) et $[\text{Co}(\text{hept-pz})_3]^{2+}$ (à droite) en fonction de l'inverse de la température.

pas de spectre RMN du carbone ou de spectres 2D, il est difficile d'obtenir des informations sur le reste de la structure en particulier sur l'heptazine.

En conclusion, le ligand hept-pz a la capacité de complexer le cobalt^{II}, en formant des complexes octaédriques haut spin possédant deux ou trois ligands heptazines dans la sphère de coordination du métal. Dans le de $\text{Co}(\text{hept-pz})_2^{2+}$, la sphère de coordination est complétée par des acétonitriles, et la formule du complexe est $[\text{Co}(\text{hept-pz})_2(\text{AcN})_2](\text{OTf})_2$.

V-B-3. Complexation avec hept-hz

V-B-3-a. Etude par spectroscopie UV-Visible

Lors de la complexation du cobalt avec hept-hz une évolution du spectre UV-vis a été constatée. La figure IV-39 représente le suivi des spectres UV-Vis en fonction du rapport de concentration entre les réactifs. Lors de l'ajout du ligand sur le triflate de cobalt (fig. IV-39A), deux espèces sont identifiables. Pour chaque espèce, deux transitions sont observées, une dans le visible et une seconde dans le proche infrarouge. La complexation à un effet bathochromique sur la bande d'absorption dans le proche infrarouge, déplaçant son maximum hors de la fenêtre spectrale du spectromètre utilisé.

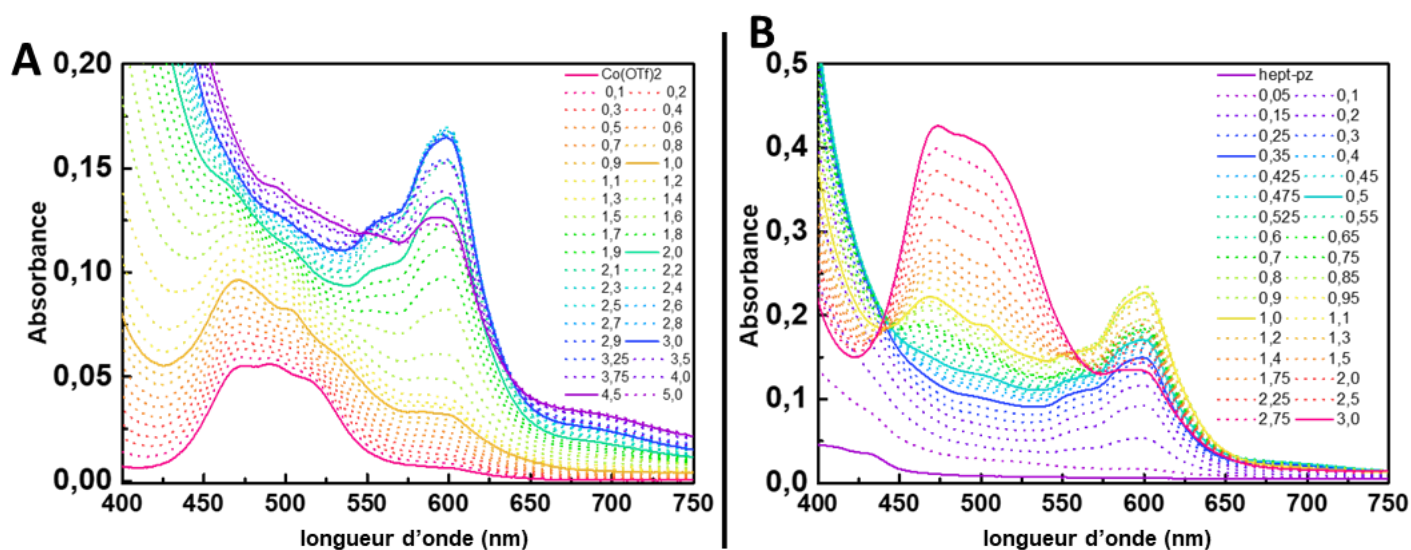


Figure V-19: Spectres UV-Visible de la complexation du cobalt^{II} par hept-hz. (A) Evolutions des spectres UV-Vis en fonction des ajouts de ligand. $[\text{Co}]^{2+}=3,31\text{mM}$ (B) Evolutions des spectres UV-Vis en fonction des ajouts de $\text{Co}(\text{OTf})_2$. $[\text{hept-pz}]^1 = 8,2\text{mM}$ Solvant : Acétonitrile

Les bandes d'absorptions dans le visible permettent toutefois de discerner plusieurs espèces. La première apparaît lorsque l'équivalence est atteinte, sa bande d'absorption correspondante est située dans la même gamme de longueur d'onde que celle du triflate de cobalt avec un maximum d'absorption à 472nm (2,63 eV). La seconde est observée lorsque trois équivalents ou plus sont ajoutés, elle se manifeste par l'apparition d'une bande de plus basse énergie à 602 nm (2,06 eV). Comme pour les complexes avec hept-pz, la gamme d'énergie de ces

bandes d'absorption et leurs coefficients d'extinction molaire ($30 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $48 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) sont caractéristiques des transitions d-d observées pour les complexes de Co^{II} .⁶⁶⁻⁷¹

Sur la figure IV-39B lorsque 0,35 équivalent de cobalt est ajouté, le spectre obtenu est similaire au spectre correspondant figure IV-39A. En revanche, la présence de la bande à 602 nm à l'équivalence sur la figure IV-39B, montre que le complexe avec un nombre plus important de ligands est encore présent et qu'un excès de cobalt est nécessaire pour dissocier le ligand.

Deux types de complexes, plus ou moins riches en ligands, peuvent être formés avec hept-hz et le cobalt. Aussi, comme en témoigne la figure IV-39B, les complexes ayant un plus grand nombre de ligands dans la sphère de coordination sont plus stables. Ce dernier étant formé lorsque trois équivalents de ligands sont présents en solution, il est possible de conclure que le complexe possède trois ligands autour du métal. Ainsi, les transitions d-d observées variant peu en énergie pour les deux complexes formés, ils sont tous deux de géométrie octaédrique.

Bien que l'absence de maximum pour la bande dans l'infrarouge ne permette pas d'utiliser les diagrammes de Tanabe-Sugano, nous pouvons tout de même émettre des hypothèses quant à l'état de spin des complexes. En effet, les bandes d'absorptions obtenues sont caractéristiques des complexes de cobalt(II) octaédrique et proches en énergies des bandes observées lors de la complexation avec hept-pz. Les deux ligands étant comparables, il est attendu des complexes obtenus avec hept-hz d'être dans l'état haut spin, avec des valeurs de Δ_0 proche de celle obtenue avec hept-pz.

V-B-3-b. Etude par spectroscopie RMN

Les spectres RMN du proton pour plusieurs rapports de concentration entre le ligand et le métal sont représentés sur la figure IV-40.

Comme lors des études en spectroscopie UV-Visible, deux spectres différents sont observés, pour les proportions 1 : 1 et 3 : 1. le spectre avec deux équivalents de ligands en vert est une combinaison des spectre bleu et rouge. Aussi, la quantité de pics obtenus dans les déplacements chimiques élevés est faible comparée aux espèces précédemment étudiées.

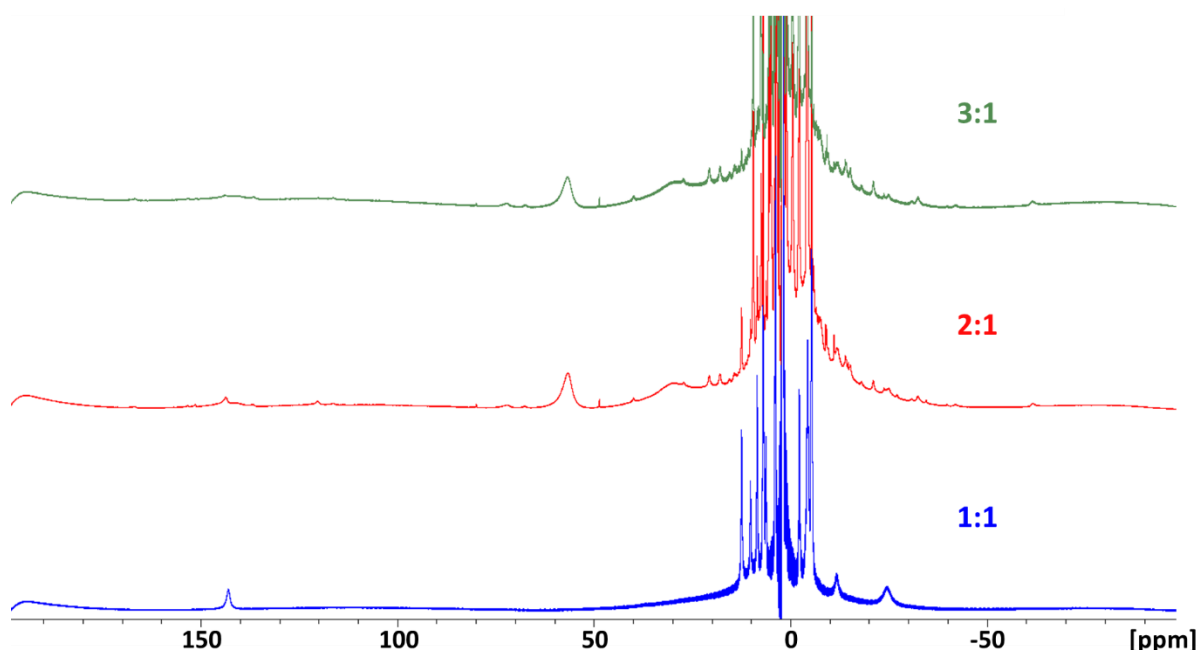


Figure V-20: Spectres de RMN paramagnétique du proton pour les échantillons préparés avec différent rapport de concentration entre Co^{II} et hept-hz. Les rapports de concentrations ligand/métal sont (1:1) en bleu, (2:1) en rouge et (3:1) en vert. $[\text{hept-hz}] = 27 \text{ mM}$

La fenêtre spectrale obtenue s'étend sur 200ppm pour le complexe 1 :1, cette valeur est comparable à celle obtenue lors de la caractérisation des complexes de cobalt avec hept-pz et a de nombreux exemples de la littérature.⁷³⁻⁷⁵ Cela confirme donc l'hypothèse émise lors des analyses UV-visible sur la configuration haut spin des complexes $\text{Co}(\text{hept-hz})_x^{2+}$. Lorsque le ligand et le métal sont en proportion 3 :1, la fenêtre spectrale est plus petite (100ppm). Cependant, la quantité de pics étant réduite, il est difficile de conclure sur l'état de spin. Cette diminution de la fenêtre peut être causée par un élargissement des signaux, les rendant imperceptibles.

La faible quantité de pics sur ces spectres rend leur étude compliquée. Une déprotonation du ligand est réalisée, afin de déterminer si, les pics après 50 ppm correspondent aux protons de l'azote de l'hydrazine. Cependant, comme pour les complexes $[\text{Fe}(\text{hept-hz})_x]^{2+}$, la différence entre les spectres obtenus est trop importante pour pouvoir apporter des informations.

Un suivi de l'évolution des spectres RMN du proton en fonction de la température est toutefois réalisé. Certains pics peuvent apparaître avec la variation de température, permettant ainsi une meilleure exploitation des spectres RMN. L'évolution des déplacements chimiques en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure 41.

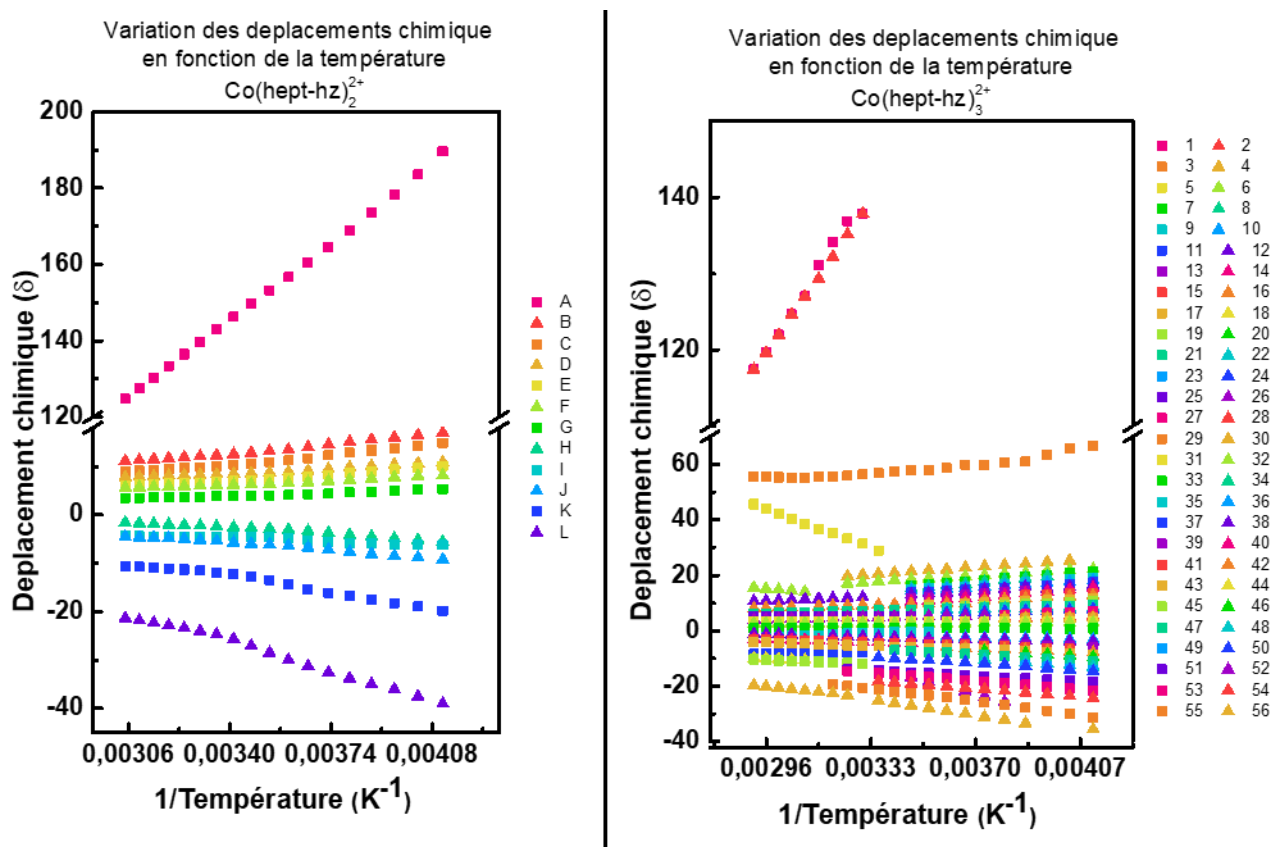


Figure V-21: Graphiques représentatifs de la variation du déplacement chimique des protons des complexes $[Co(hept-hz)_2]^{2+}$ (à gauche) et $[Co(hept-hz)_3]^{2+}$ (à droite) en fonction de l'inverse de la température.

Peu de pics supplémentaires sont observés lorsque la température varie. Pour l'échantillon avec un équivalent de ligand, seuls deux pics sont majoritairement affectés par la température (A et L). Pour l'échantillon avec trois équivalents de ligand, trois pics sont dépendants de la température : 1, 2 et 5. Si les protons correspondant à ces déplacements chimiques sont les protons liés aux azotes, alors il s'agit des espèces $[Co(hept-hz)_2](OTf)_2$ et $[Co(hept-hz)_3](OTf)_2$.

V-B-4. Etudes électrochimiques des complexes de Co^{II}

Afin d'étudier les effets de la complexation du cation Co²⁺ par des ligands du type heptazine, une étude de leurs propriétés électrochimiques est réalisée. Les figures IV-42 et IV-43 représentent respectivement les voltampérométries cycliques obtenues pour le triflate de fer et différents équivalents des ligands hept-pz et hept-hz.

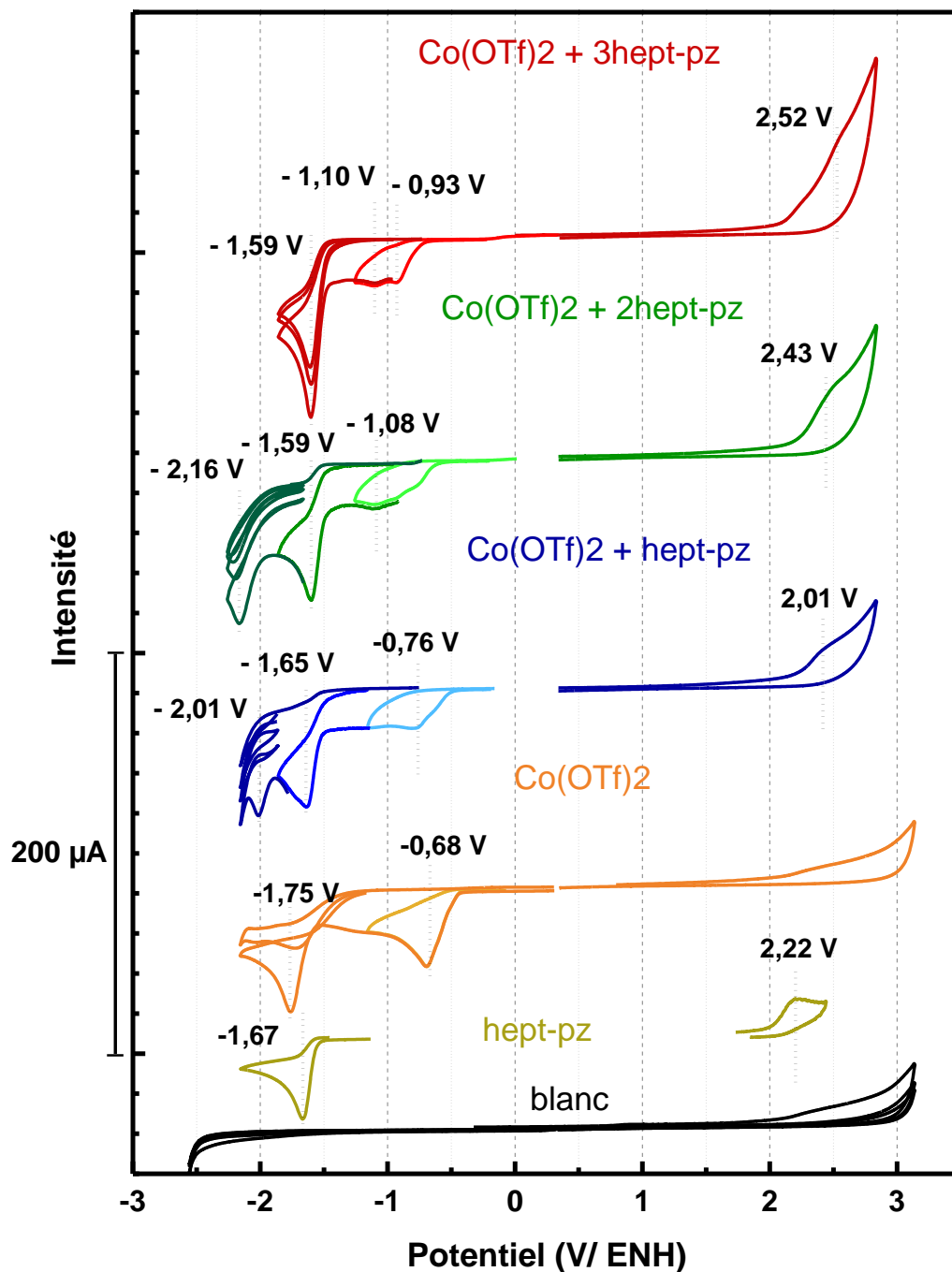


Figure V-22: Cyclovoltampérométries du ligand hept-pz (jaune), du triflate de Cobalt^{II} (orange), ainsi que différents rapports de concentration entre le ligand et le métal. En rouge, 3 ligands pour un métal, en vert, deux ligands pour un métal et en bleu, un ligand pour un métal. Ces cyclovoltampérométries ont été enregistrées à 100mV/s dans une solution saline d'acétonitrile. Electrolyte : [Bu₄NBF₄] = 0,1M [Co(OTf)₂] = 1,0 mM. Les potentiels ont été calibrés vs ENH via le potentiel redox du ferrocène.

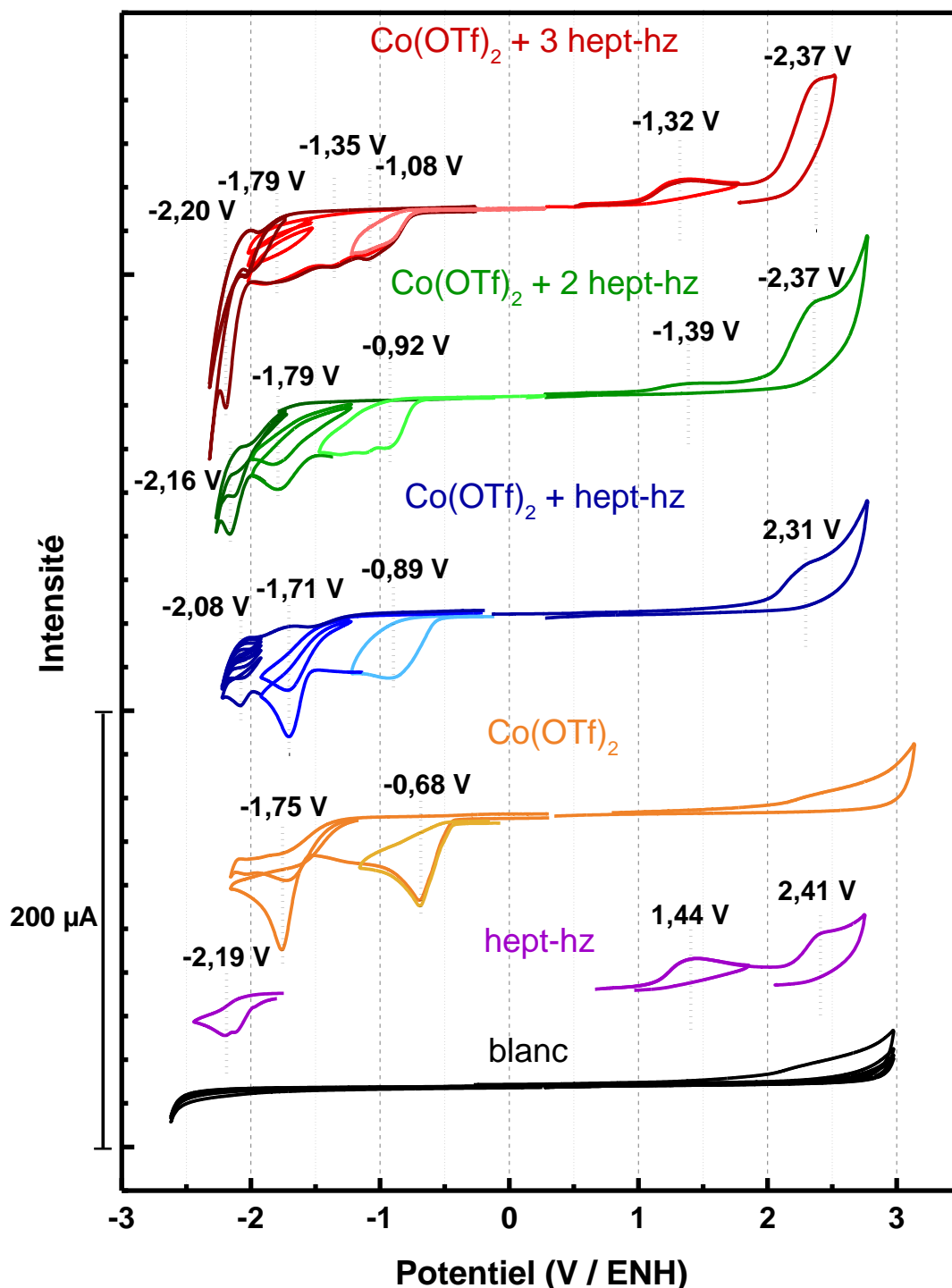


Figure V-23: Cyclovoltampérommes du ligand hept-hz (violet), du triflate de Cobalt^{II} (orange), ainsi que différents rapports de concentration entre le ligand et le métal. En rouge, 3 ligands pour un métal, en vert, deux ligands pour un métal et en bleu, un ligand pour un métal. Ces cyclovoltampérommes ont été enregistrés à 100mV/s dans une solution saline d'acétonitrile. Electrolyte : $[\text{Bu}_4\text{NBF}_4] = 0,1\text{M}$ $[\text{Co}(\text{OTf})_2] = 1,0 \text{ mM}$. Les potentiels ont été calibrés vs ENH via le potentiel du ferrocène.

Dans un premier temps, aucune oxydation du cobalt (II) en cobalt(III) n'est observée dans la fenêtre de potentiel analysée. En réduction, deux vagues successives sont enregistrées, correspondants aux couples $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ à -0,68 V puis $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{0}}$ à -1,75V.

La complexation avec hept-pz modifie les réductions observées sur les voltampérogramme de différentes manières :

- A chaque ajout de ligand, la première réduction varie en potentiel. Lors de l'ajout du premier équivalent, la première réduction a lieu à -0,76 V, puis -1,08 V pour le second équivalent. Lorsque trois équivalents de ligand sont en solution, deux vagues successives sont enregistrées à -0,93 V et -1,10 V. La vague à -1,10 V étant de faible intensité, elle est attribuée à une espèce minoritaire (ex : complexe avec une conformation différente). Cette vague de réduction ne varie pas en intensité lors des différents ajouts. Aussi, les potentiels étant dans chaque cas significativement supérieurs au potentiel de réduction du ligand, ces réductions sont attribuées aux réductions du Co^{II} en Co^{I} .
- La seconde vague de réduction est observée pour chaque ratio métal/ligand à des potentiels similaires (-1,6 V). Ce potentiel étant proche des réductions du ligand et de la seconde réduction du cobalt, elle est difficilement attribuable. En revanche, son intensité augmente en fonction du nombre d'équivalents de hept-pz ajouté, suggérant qu'il s'agit de la réduction des ligands complexés. Contrairement aux réductions observées avec les complexes de fer, ces réductions ont lieu au même potentiel.
- Lorsqu'un équivalent est ajouté, une troisième vague de réduction est observée à -2,01 V. Alors que l'intensité de celle-ci augmente lors de l'ajout du second équivalent, elle disparaît après l'ajout du troisième. Cette réduction est donc attribuée à la réduction de Co^{I} en Co^0 pour le complexe $[\text{Co}(\text{hept-hz})_2(\text{AcN})_2]^{2+}$.

Pour le ligand hept-hz, un comportement comparable est observé :

- L'ajout de ligand réduit le potentiel de la première réduction. Lors de l'ajout du premier équivalent, la première réduction a lieu à -0,89 V, puis à -0,92 V et -1,08 V lors de l'ajout de deux et trois équivalents de ligand. Comme lors de la complexation avec hept-pz, cette vague ne varie pas en intensité lors des différents ajouts. Aussi, les potentiels étant dans chaque cas significativement supérieurs au potentiel de réduction du ligand, ces réductions sont attribuées aux réductions du Co^{II} en Co^{I} .
- Une seconde réduction a lieu à -1,71 V (pour le ratio 1 :1) et -1,79 V (pour le ratio 2 :1 et 3 :1). Cette réduction diminue en intensité lors de l'ajout du second et du troisième équivalent. Elle est attribuée à la réduction de Co^{I} en Co^0 de l'espèce $[\text{Co}(\text{hept-hz})_2]^{2+}$. La diminution de l'intensité lors de l'ajout du second équivalent est en accord avec les résultats obtenus en spectroscopie UV-Visible, où un équilibre entre les deux espèces était observé, favorisant l'espèce $[\text{Co}(\text{hept-hz})_3]^{2+}$.

- Une troisième vague de réduction est observée pour chaque rapport de concentration à -2,0 V. Cette vague croît proportionnellement avec l'ajout de ligand. De plus, étant située à un potentiel proche de celui de hept-pz, cette réduction est attribuée aux ligands complexés. Comme pour les complexes de cobalt avec hept-pz, les réductions des ligands ont lieu au même potentiel.

En revanche, l'oxydation semble peu impactée par l'ajout de différents équivalents de ligands. En effet, lors de la complexation avec hept-pz, les oxydations, dont l'intensité augmente avec le nombre d'équivalent ajouté, ont toute lieu à 2,2 V, légèrement supérieur à l'oxydation du ligand. De même, avec hept-hz, des réductions, dont les intensités sont croissantes avec l'ajout de différents équivalents de ligand, sont observées à des potentiels légèrement inférieurs aux réductions du ligand (-1,0 V et -2,0 V). Ainsi, pour chaque ligand, les oxydations sont attribuées aux ligands liés au métal. Comme pour leurs réductions, les oxydations des ligands ont lieu au même potentiel.

Les différences de potentiels ont été mesurés pour chaque ligand. Pour les complexes avec hept-pz, les DDP obtenues sont de 2,71 V, 2,82 V et 2,85 V pour les rapports de concentrations 1 :1, 2 :1 et 3 :1. Ces valeurs sont proches des énergies obtenues en spectroscopie UV visible pour les transitions d-d (entre 2,6 et 2,7 eV). Pour les ligands avec hept-hz, les DDP obtenues sont de 2,62 V, 1,78 V et 1,74 V. La chute de la DDP entre les rapports de concentration 1 :1 et 3 :1 s'observe aussi en spectroscopie UV-visible où la transition pour l'espèce $[\text{Co}(\text{hept-hz})_3]^{2+}$ (2,06 V) est plus faible en énergie que la transition pour $[\text{Co}(\text{hept-hz})_2]^{2+}$ (2,63V)

Ces études électrochimiques permettent de tirer plusieurs conclusions :

- Lors de la complexation du Co^{II} avec les ligands hept-pz et hept-hz, la réduction du Co^{I} en Co^0 a lieu à plus haut potentiel pour les espèces du type CoL_2^{2+} que pour les espèces du type CoL_3^{2+} .
- Les ligands autour du cobalt s'oxydent et se réduisent aux mêmes potentiels, suggérant une équivalence entre eux.

V-C. Complexation du Ru^{II}

Le ruthénium ^{II} a une configuration électronique [Kr] 5s⁰ 4d⁶. Comme pour le Fe^{II}, les complexes de Ru^{II} sont généralement de géométrie octaédrique, cependant, le Δ_o du Ru^{II} est plus important. Cette différence d'énergie entre les orbitales liées au métal est la raison pour laquelle ces complexes sont généralement bas-spin (diamagnétiques). Cet état bas-spin permet l'apparition de transitions d-d photo-induites autorisées par les règles de sélection. Les absorptions liées à ces transitions, ont lieu dans le visible (400-600 nm) et ont des coefficients d'absorption molaire souvent importants ($\approx 10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹). La photochimie du ruthénium est l'objet de nombreuses recherches car l'état excité Ru^{II}* induit par l'absorption d'un photon permet de réaliser de nombreuses réactions photocatalytiques tant en réduction qu'en oxydation.^{45,46,78,79} De manière générale, en chimie, les principales recherches liées aux complexes de ruthénium s'intéressent à cet état excité.

V-C-1. Complexation avec hept-pz et caractérisation

Pour la complexation du Ru^{II} le précurseur utilisé est le chlorure de cis-bis(bipyridine)ruthénium(II). Ce sel présente l'avantage d'avoir seulement deux positions disponibles pour réaliser l'échange de ligands. Il n'y a donc qu'une seule stœchiométrie possible. Les complexes de ruthénium sont connus pour avoir une cinétique d'échange de ligand lente, il est donc indispensable de chauffer lors de la synthèse. En revanche, cette cinétique lente permet d'obtenir des complexes relativement stables une fois isolés. La complexation est réalisée dans l'éthanol à ébullition pendant 30h pour obtenir le complexe [Ru(hept-pz)(bpy)₂]Cl₂. Les contre ions ont ensuite été échangés par des BF₄⁻ pour faire précipiter le complexe. Le complexe [Ru(hept-pz)(bpy)₂](BF₄)₂ ainsi formé est purifié via cristallisation en faisant diffuser du toluène dans le chloroforme où le complexe est soluble. Un rendement de 34% est obtenu.

V-C-1-a. Etudes par DRX

Après synthèse du complexe, des cristaux ont pu être isolés, permettant d'obtenir une structure par DRX. (Figure V-24). La résolution de la structure a été réalisée par Jacques Pécaut du laboratoire SyMMES du CEA-Grenoble.

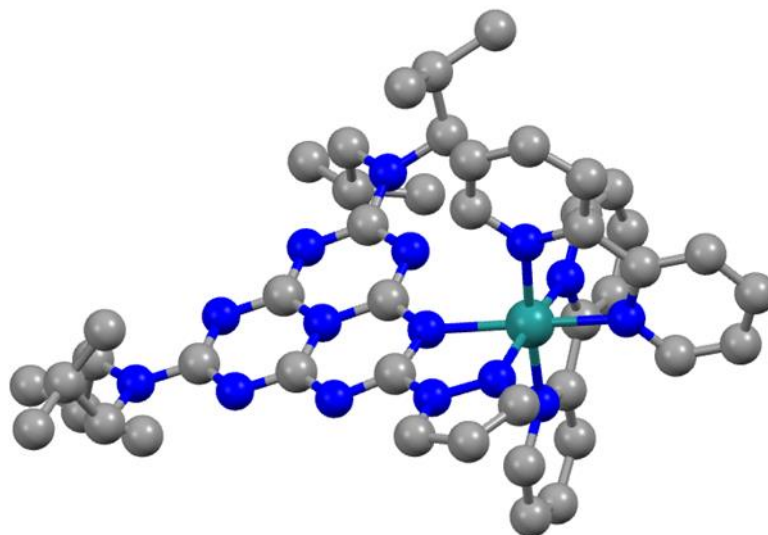


Figure V-24: Dessin Mercury de la structure du complexe $[Ru(bpy)_2(hept-pz)]^{2+}$ obtenue par DRX. En gris, les atomes de carbone, en bleu les azotes et en vert le ruthénium. Les atomes d'hydrogènes, les contre-ions et molécules de chloroforme ont été supprimé pour une meilleure visibilité.

Tableau V-1: Récapitulatifs des paramètres cristallins des cristaux obtenus de $[Ru(bpy)_2(hept-pz)_2](BF_4)_2$.

Formule brute	$C_{45} H_{55} N_{15} Ru, 4(CHCl_3), 2(BF_4)$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/n (14)$
$V [Å]^3$	7196.48
$a [Å] ; b [Å] ; c [Å]$	14.4921 (10) ; 26.146 (2) ; 20.044 (2)
$\alpha [^\circ] ; \beta [^\circ] ; \gamma [^\circ]$	90 ; 108,643 (9) ; 90
Z (nombre d'équivalent)	4

Dans la maille du cristal, quatre molécules de chloroforme sont présentes pour chaque complexe. L'arrangement de ces complexes dans le cristal fonctionne par paires. Dans chaque paire, les complexes sont orientés de manière à ce que les plans des heptazines soient parallèles l'un à l'autre séparés de 2,733 Å (fig. IV-45-A). Cette distance est relativement faible comparée à l'empilement qui peut être observé dans le cas du melem et du ligand hept-pz ($\approx 3,3$ Å). Entre les plans de différentes paires, il existe un angle dièdre de 67,5°. (fig. IV-45-B)

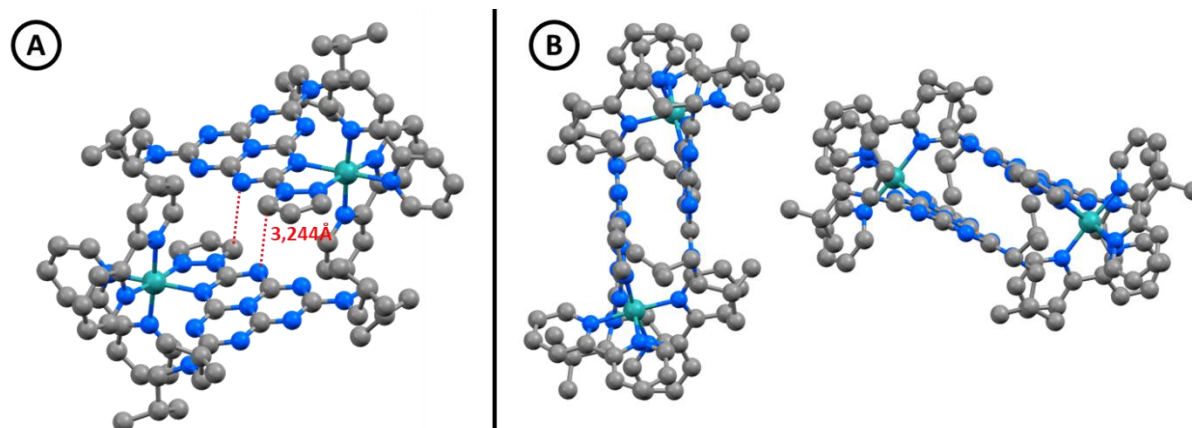


Figure V-25 : Dessin Mercury de la structure du complexe $[Ru(bpy)_2(hept-pz)]^{2+}$ obtenue par DRX. En gris, les atomes de carbone, en bleu les azotes et en vert le ruthénium. Les atomes d'hydrogènes, les contre-ions et molécules de chloroforme ont été supprimé pour une meilleure visibilité. A – Représentation de l'empilement au sein d'une paire de complexe. B- Représentation de deux paires et de l'angle entre les plans.

A propos de la structure du complexe, les contre-ions BF_4^- sont tous deux situés de part et d'autre du groupement heptazine. Il apparait clairement sur cette structure que le ruthénium est complexé au ligand hept-pz via les azotes du pyrazole et de l'heptazine. Le complexe formé est ainsi octaédrique. Cette complexation entraîne une distorsion de la liaison $C_{heptazine}-N_{pyrazole}$, augmentant l'angle entre les deux groupements de $1,7^\circ$ à $12,6^\circ$. L'heptazine n'est pas significativement affectée par la complexation. En effet, les atomes de l'heptazine sont toujours dans le plan avec le même écart type. De plus les distances C-N de l'heptazine ne sont pas modifiées. On retrouve le même comportement des chaînes isobutyles, que pour le ligand non complexé, situées de part et d'autre du plan de l'heptazine. Aussi, le ligand se courbe autour du métal, la distance entre les azotes complexant passe alors de 2,76 à 2,58 Å. Ces mêmes phénomènes ont lieu avec les ligands bipyridines, où la complexation brise la symétrie de la molécule. De plus, les tailles des liaisons $M-L_{hept-pz}$ sont similaires aux tailles des liaisons M-L observées pour des ligands avec des triazines (tableau IV-4).

Tableau V-2: Récapitulatif des distances azotes-métal pour différents complexes de la littérature.

	Distance $N_{heptazine^-}$ Métal et $N_{triazine}$ -Métal	Distance $N_{bipyridine^-}$ Métal
$[Ru(bpy)_2(hept-pz)](BF_4)_2$ (ligand heptazine)	2,127 Å	2,05 Å
$[Ru(t^iBu_2bpy)_2(2-appt)]^{2+}$ (ligand triazine) ⁸⁰	2,117 Å	2,05-2,08 Å
$[Ru(tbbpy)_2(tpt)](BF_4)_2$ (ligand triazine) ⁸¹	2,100 Å	2,05-2,07 Å
$[Ru(bpy)_2(2-QTNH)]^{2+}$ (ligand triazine) ⁷⁸	2,093 Å	2,06-2,07 Å
$[Ru(bpy)_2(3-IQTNH)]^{2+}$ (ligand triazine) ⁷⁸	2,126 Å	2,04-2,07 Å

Ces informations structurales permettent d'affirmer que le ligand hept-pz est un ligand des métaux de transition. Le parallélisme entre les heptazines dans le cristal suggère la possibilité de π -stacking entre les complexes en solution. Outre cela, elles permettent aussi d'utiliser des calculs DFT pour obtenir plus d'informations sur la nature des liaisons M-L.

V-C-1-b. Etude électrochimique

Des études en voltampérométrie cycliques ont été réalisées sur le complexe. (fig. IV-49).

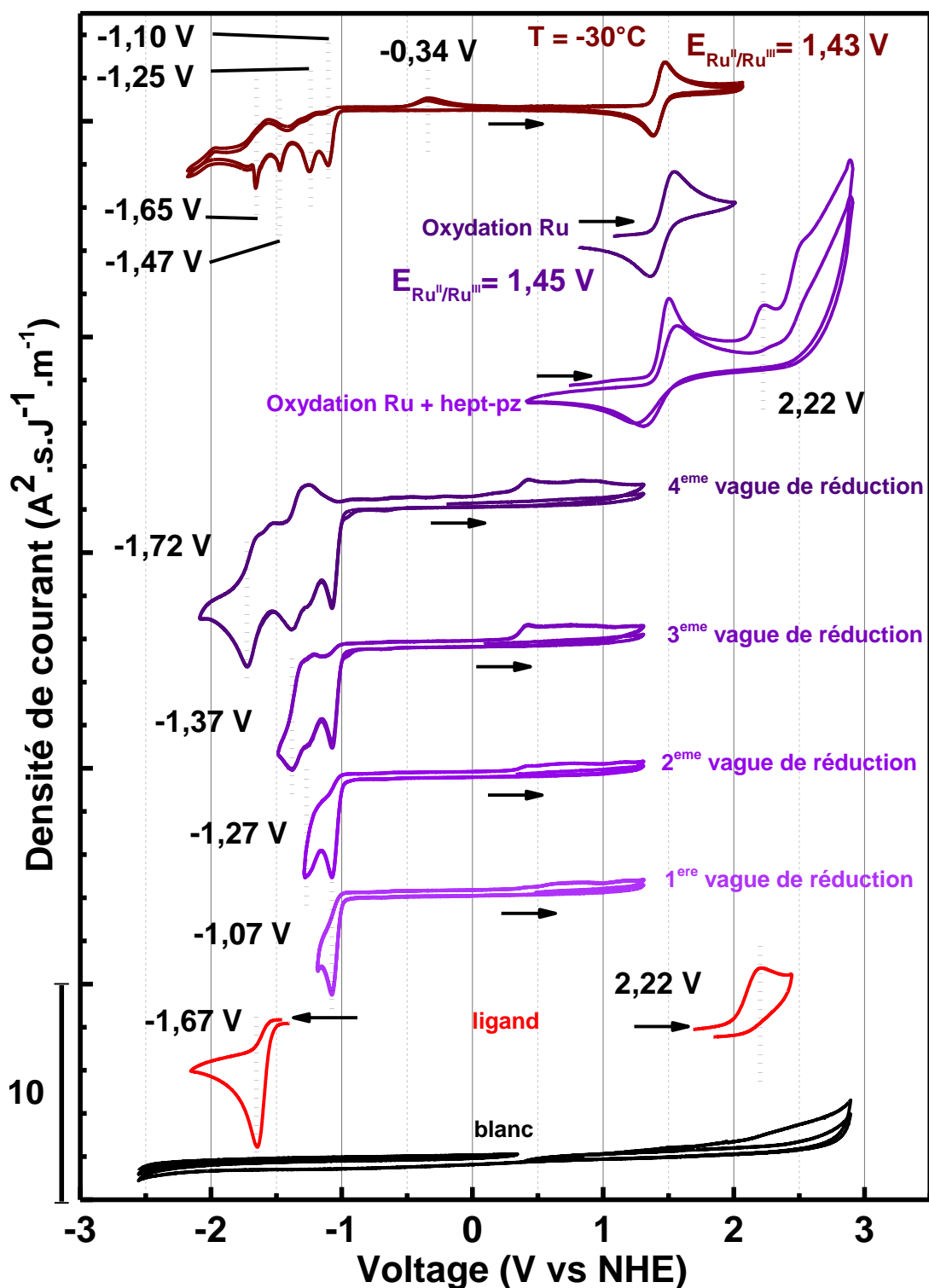


Figure V-26: Cyclovoltampérométrie cyclique du complexe $[Ru(bpy)_2(hept-pz)](BF_4)_2$ et du ligand hept-pz. Les cyclovoltampérogrammes ont été divisés par la surface de l'électrode et la vitesse de balayage. Les potentiels sont calibrés vs ENH à l'aide du couple du ferrocène. Solvant : Acétonitrile ; $[NBu_4BF_4] = 0,1M$; $[Ru(bpy)_2(hept-pz)^{2+}] = 1,0mM$.

Sur ces voltampérogramme, on observe deux oxydations :

- Une oxydation réversible, qui a lieu à 1,45 V, elle est attribuée au couple Ru^{II}/Ru^{III}. Ce résultat est comparable avec d'autres complexes de ruthénium. En effet, l'oxydation du Ru est généralement réversible et à lieu dans cette gamme de potentiel pour les complexes utilisant des ligands triazines.^{78,79,82-85} Ce résultat est en accord avec des calculs effectués au laboratoire, par Jean-Marie Mouesca, qui estimaient cette oxydation à un potentiel de 1,40 V/NHE.
- La seconde oxydation est irréversible et à lieu à 2,22 V. Son potentiel étant proche du ligand hept-pz, elle lui est attribuée. L'oxydation de hept-pz libre en solution étant irréversible, il était attendu que son comportement soit similaire une fois complexé.

En revanche, toutes les réductions enregistrées sont irréversibles. A température ambiante, quatre réductions sont présentes à -1,07, -1,27, -1,37 et -1,72 V. Le potentiel de la première vague de réduction est en accord les calculs réalisés pour laquelle on obtenait -1,02 V/ENH. D'après la littérature et ces calculs ces réductions sont attribuées aux ligands bipyridines et hept-pz. En comparaison, les vagues de réduction du complexe [Ru(bpy)₃]²⁺ sont réversibles et ont lieu dans la même gamme de potentiel.

Bien qu'irréversible, il est important de remarquer sur les voltampérogrammes obtenus, qu'après réduction, une oxydation a lieu lorsque les plus hauts potentiels sont atteints (0,42V / ENH). De plus, cette oxydation semble régénérer l'espèce précédemment réduite car aucune diminution de courant lors des réductions n'est observée au cours des différents cycles.

Ce type de comportement peut être expliqué par un réarrangement intra- ou intermoléculaire, notamment la formation de pi-mère, stabilisant ainsi l'espèce réduite et la rendant plus difficile à oxyder. D'autres cyclovoltampérométries cycliques ont été enregistrées à basse température (-30°C) pour diminuer la cinétique de ces réarrangements. Ces expériences ont mené à une meilleure séparation des vagues correspondantes aux réductions, mais aussi à une diminution du potentiel d'oxydation de l'espèce réduite de 0,76 V. Nous pouvons alors supposer que la DDP entre l'oxydation et la réduction est causée par un réarrangement moléculaire. Pour ces complexes, la DDP mesurée entre l'oxydation du Ru^{II} et la première réduction est de 2,41 V, et de 2,60 V avec la seconde réduction.

V-C-1-c. Etude par spectroscopie UV-Visible

Afin de compléter l'étude du complexe, des analyses en spectroscopie UV-Visible ont été réalisées afin de définir les propriétés optiques de ce complexe. Ces résultats sont rassemblés dans la figure IV-50.

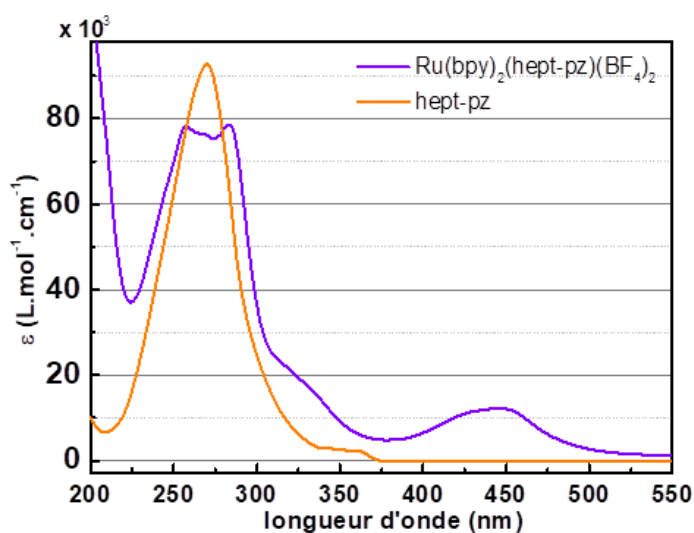


Figure V-27: Spectres UV-visible du complexe $[Ru(bpy)_2(hept-pz)](BF_4)_2$ (violet) et du ligand hept-pz (orange)

Le spectre obtenu présente deux bandes d'absorption dans le visible et proche-UV, à 446 nm (2,78 eV) et 270 nm (4,59 eV), avec des coefficients d'absorptions molaires respectifs de $1,23 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $7,6 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette bande à 446 nm se retrouve dans de nombreux complexes de ruthénium-bipyridine, comme c'est le cas avec $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ avec un maximum d'absorption à 450 nm. Dans le cas du $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, cette bande est associée aux transferts de charges métal-ligand. Au vu de la forte similarité entre ces deux résultats, la bande observée à 446 nm fig. 46 est aussi associée aux MLTC.

La seconde bande présente à 270 nm est associée aux transferts de charges des ligands via une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ situé sur les ligands hept-pz et bipyridine. Ces mêmes transitions sont observées dans le cas de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et $[Ru(bpy)_2L]^{2+}$ (L = ligand).^{78,79,84}

Les complexes de ruthénium présentent habituellement des propriétés de fluorescences, une étude de spectrofluorimétrie est alors réalisée. Il en résulte qu'aucune émission de photons n'est enregistrée lors des excitations à 270 nm ou 450 nm. Cela indique qu'un transfert de charge a lieu entre le Ru^{II} et le ligand, favorisant la relaxation non radiative.

I-A-1-a. Etude DFT

Afin de mieux déterminer la nature de la liaison heptazine-métal, des calculs de chimie théorique ont été réalisés. Ces calculs ont été réalisés par un membre du laboratoire spécialiste de ces méthodes, Jean-Marie Mouesca. Ces calculs se basent sur les principes de la mécanique quantique, notamment sur l'équation de Schrödinger. Cette équation décrit l'état d'un système à M atomes de coordonnées X_i et à N électrons de coordonnées x_j suivant la relation suivante :

$$\mathcal{H}\Psi(X_1, \dots, X_i, \dots, X_M, x_1, \dots, x_j, \dots, x_N) = E\Psi(X_1, \dots, X_i, \dots, X_M, x_1, \dots, x_j, \dots, x_N)$$

Dans cette formule E représente l'énergie sur système, Ψ la fonction d'onde et l'opérateur Hamiltonien (\mathcal{H}) se décompose en cinq opérateurs :

$$\mathcal{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U}_{en} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn}$$

Ces opérateurs peuvent être regroupés en deux familles : \hat{T}_n et \hat{T}_e sont des termes d'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement, et \hat{U}_{en} , \hat{U}_{ee} et \hat{U}_{nn} sont des termes d'énergie potentielle décrivant respectivement l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux, la répulsion coulombienne entre électrons et la répulsion coulombienne entre noyaux.

L'objectif des calculs de chimie théorique est de trouver une solution la plus exacte possible à cette équation. Ainsi, plusieurs méthodes existent utilisant différentes approximations. La méthode Hartree-Fock, par exemple, se base sur l'approximation de Born-Oppenheimer, les principes d'exclusion de Pauli et à la définition de la fonction d'onde par un déterminant de Slater. Cette méthode est efficace, mais lorsque le nombre d'atomes devient trop important, la puissance de calcul nécessaire devient trop importante pour être réalisable. Pour cela, d'autres méthodes ont été élaborées telle que la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode ne considère plus un système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde, mais comme une fonctionnelle de sa densité électronique $\rho = |\Psi|^2$. Il s'agit donc d'une approche localisée, la densité étant dépendante des trois variables de l'espace (x, y et z). Ainsi, la densité est plus facile à traiter mathématiquement.

Cette méthode repose sur un formalisme exact, cependant le terme d'échange-corrélation est inconnu. Pour cela nous avons choisi d'utiliser l'approximation non-locale du gradient généralisé (GGA) basée sur le potentiel d'échange-corrélation VWN développé par Vosko, Wilk et Nusair dont les termes sont corrigés par Becke pour l'échange et Perdew pour la corrélation (plus communément noté GGA-VBP). L'ensemble des calculs a été réalisé l'aide du code ADF (Amsterdam Density Functional) développé par E.J. Baerend et al. en utilisant des bases triple-zeta.

Afin de simplifier les calculs, les chaînes isobutyles du ligand hept-pz ont été remplacées par des méthyles. Il est admis que cet échange perturbe peu l'énergie et la répartition des orbitales moléculaire. Suite à une optimisation de la géométrie dans le vide, nous avons pu calculer l'énergie des orbitales du complexe et les densités électroniques qui leur sont associées. Ainsi, l'HOMO-7 ($E = -10,98$ eV) est l'orbitale liante entre l'azote de l'heptazine et le ruthénium. (fig. IV-46) Sur cette figure, on constate que cette orbitale est la combinaison d'une orbitale π^* de hept-pz et des orbitales d_{xz} et d_{yx} du Ru. De plus, nous n'avons pas été en mesure de trouver l'orbitale anti-liante associée à l'HOMO-7 dans les orbitales de plus hautes énergies (de l'HOMO-6 à la LUMO+24), ce qui signifie que celle-ci est beaucoup plus haute en énergie. L'hypothèse selon laquelle le ligand hept-pz a un caractère π -accepteur est alors validée.

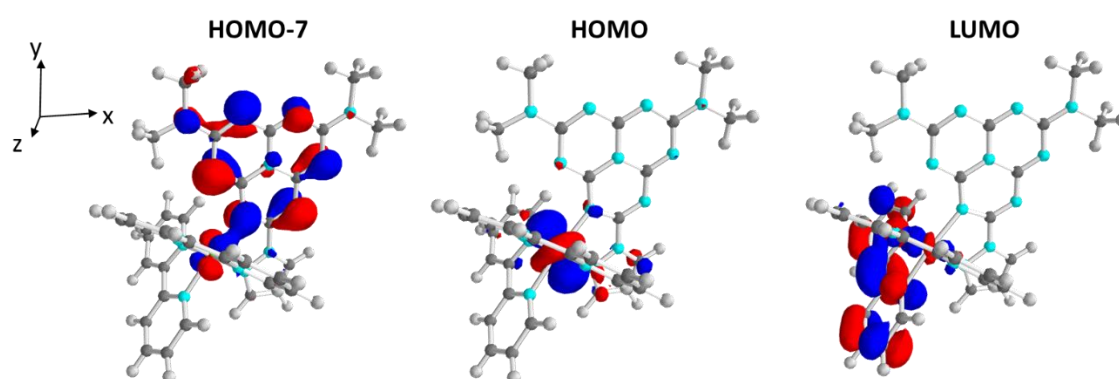


Figure V-28: Représentations de l'orbitale HOMO-7 attribuée à la liaison liante entre le métal et le ligand hept-pz. Le plan de l'heptazine est dans le plan xy. Les orbitales sont représentées avec une iso-densité fixée à 0,04 u.a.

Les orbitales HOMO ($E = -9,97$ eV) et LUMO ($E = -8,06$ eV) sont représentées figure IV-46 et l'on observe que ces orbitales correspondent respectivement à une combinaison des orbitales d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} du métal et à une orbitale π^* d'une bipyridine. Les niveaux d'énergies situés entre l'HOMO-7 et l'HOMO correspondent aux orbitales anti-liantes des bipyridines et de l'heptazine, n'interagissant pas avec le Ru.

Dans l'objectif de localiser l'électron après réduction, ces calculs ont été réalisés sur le complexe réduit par un électron. (fig. IV-47). On remarque que l'orbitale occupée (par un électron célibataire de spin α) est localisée sur les ligands bipyridines et hept-pz, ce qui est comparable à ce qui peut être observé dans le cas de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.

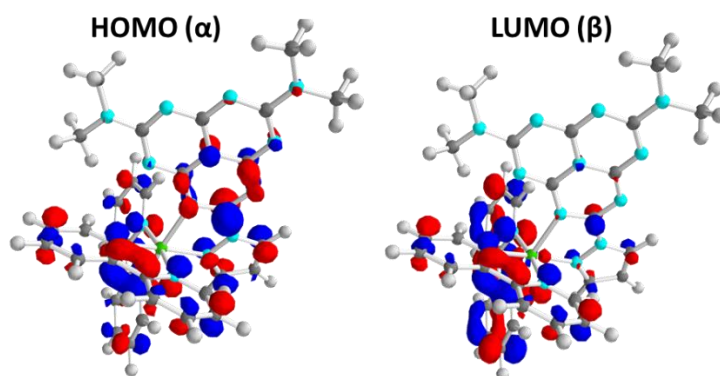


Figure V-29 : Représentations de l'orbitale HOMO et LUMO du complexe $[Ru(bpy)_2(hept-pz)]^+$.

Ces mêmes calculs ont été réalisés sur le complexe oxydé (figure IV-48). On constate alors que l'orbitale dont provient l'électron (LUMO (β)) est majoritairement centrée sur le métal et partiellement sur l'heptazine, ce qui signifie que la première oxydation devrait correspondre à l'oxydation de Ru^{II} en Ru^{III} . L'heptazine étant un ligand π -accepteur, cet état oxydé augmente le caractère acide du métal, pouvant affaiblir la liaison heptazine-ruthénium. En effet, sur la figure 48, l'HOMO (α) résultante semble être anti-liante entre le métal et l'heptazine, cependant on remarque que l'HOMO-7 correspond toujours à une liaison liante entre le métal et l'heptazine. Ainsi, l'orbitale liante étant peuplée par deux électrons et l'anti-liante par un électron, il existe une liaison métal-ligand après oxydation.

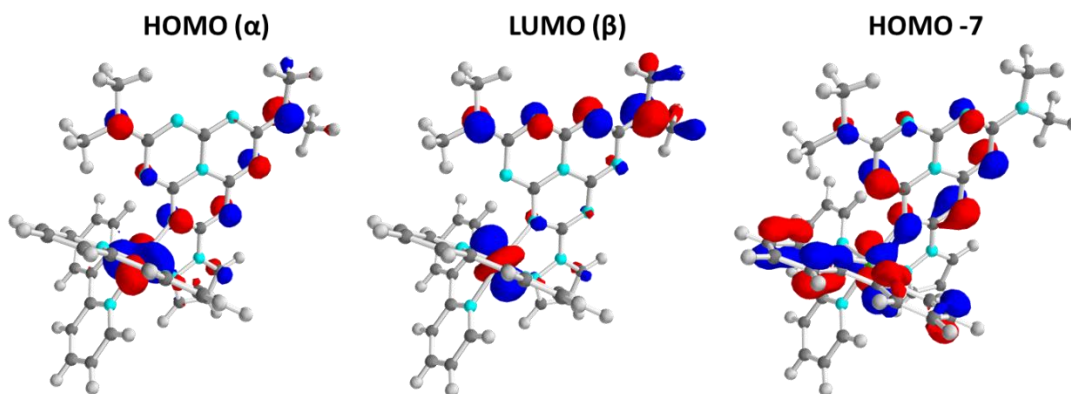


Figure V-30 : Représentations des orbitales HOMO, LUMO et HOMO-7 du complexe $[Ru(bpy)_2(hept-pz)]^{3+}$.

V-C-2. Complexation avec hept-hz et hept-2-tz

D'autres ligands ont été utilisés pour réaliser des complexes avec le ruthénium, mais les produits formés n'ont pas pu être isolés.

V-C-2-a. Complexation avec hept-hz

La complexation de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ par le ligand hept-hz a été réalisée en suivant le même mode opératoire que lors de la complexation avec hept-pz. Après des tentatives de purification, aucun cristal n'a pu être isolé, toutefois lors de l'échange du contre-ion Cl^- par BF_4^- , un précipité a pu être isolé.

Des études par spectroscopie RMN ont permis de caractériser le complexe $[\text{Ru}(\text{hept-hz})(\text{bpy})_2](\text{BF}_4)_2$. La comparaison des spectres obtenus en RMN du proton et RMN du carbone 13 entre l'espèce $[\text{Ru}(\text{hept-pz})(\text{bpy})_2](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Ru}(\text{hept-hz})(\text{bpy})_2](\text{BF}_4)_2$ permet d'affirmer que le complexe est formé. L'attribution des pics a été réalisée à l'aide des spectres COSY, NOESY, HMBC et HSQC disponibles en annexes.

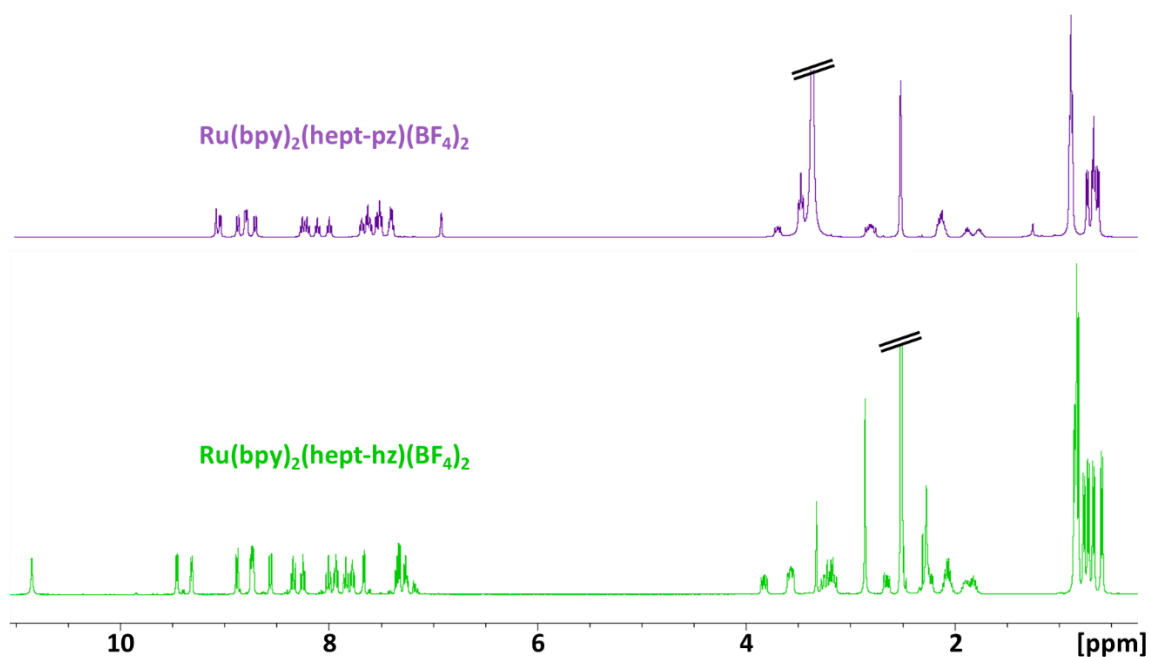


Figure V-31: Spectre RMN des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{hept-hz})](\text{BF}_4)_2$ (vert) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{hept-pz})](\text{BF}_4)_2$ (violet). Solvant : DMSO-d_6

Les analyses en RMN du proton (figure IV-51) indiquent de la présence de nombreuses impuretés. Ces dernières n'ont pas pu être éliminées et empêchent le bon déroulement des autres analyses des propriétés physico-chimiques.

L'espèce a aussi été caractérisée en spectrométrie de masse, où l'on mesure un pic à $m/z = 898,5$ correspondant au complexe $[\text{Ru}(\text{hept-hz})(\text{bpy})_2]^+$ où le ligand hept-hz est déprotoné.

V-C-2-b. Complexation avec hept-2-tz

Des complexations avec hept-2-tz ont été réalisées pour la synthèse de complexe binucléaire. Les analyses de spectrométrie de masse n'ont montré que la présence de complexes mononucléaires de Ru^{II} qui n'ont pas pu être isolés. Les complications liées à la purification de ce composé n'ont pas permis de caractériser ce complexe.

IV-C. Conclusion

L'unité heptazine, n'ayant pas les caractéristiques nécessaires pour être ligands, des modifications ont dû être apportées. Ainsi, deux types de ligand ont été réalisés, l'un avec un groupement aromatique, tel que le pyrazole ou le triazole, comme groupement complexant, l'autre avec un groupement non-aromatique hydrazine. Après caractérisation de ces ligands, des études de complexations ont été effectuées, afin d'observer l'impact de ces ligands sur des cations de métaux de transitions riches en électrons : le fer (II), le cobalt (II) et le ruthénium (II). Ces études ont permis d'obtenir des résultats sur le comportement de ces nouveaux ligands.

Lorsque les ligands sont mis en solution avec les triflates de Fe^{II} et de Co^{II}, plusieurs ligands complexent le métal pour former deux complexes, de formule générale : ML₂ et ML₃. La présence des espèces ML₃ lorsque deux équivalents de ligands sont ajoutés, ainsi que la possibilité de modifier la stœchiométrie en modifiant les rapports métal/ligand, témoigne de l'équilibre entre les deux espèces. Dans le cas des complexes de cobalt^{II} avec hept-hz, la présence de Fe(hept-hz)₃ à l'équivalence en UV-visible et électrochimie, indique que la stœchiométrie ML₃ semble privilégiée. L'absence de structure cristalline a compliqué l'analyse des interactions métal-ligand, mais d'autres analyses spectroscopiques ont permis d'apporter la preuve d'une complexation. Elles ont aussi permis de confirmer la position du site de complexation sur les ligands sur les hétéroatomes désirés.

En électrochimie, il y a une nette différence entre les deux métaux : Alors que les réductions du fer semblent peu affectées par l'ajout des ligands, le cobalt voit ses potentiels redox varier significativement. En plus de la variation des potentiels redox, le nombre de couples redox observés est aussi modifié. Chaque espèce ayant ainsi une signature électrochimique particulière. Les oxydation et réduction relative aux ligands sont aussi différentes en fonction des métaux utilisés. Alors que les réductions et oxydations des ligands autour du métal ont lieu successivement avec le fer(II), elles sont simultanées lorsque les ligands complexent le cobalt. Les ligands sont équivalents lorsque complexés au cobalt(II).

En complément du Co et Fe, des complexes de ruthénium ont été synthétisés, permettant d'accéder à une structure DRX. Cette structure montre que le ligand hept-pz complexe le Ru via

l'azote de l'unité heptazine de manière comparable à ce qui peut être observé avec des ligands triazines. Des calculs DFT ont confirmé notre hypothèse et ont montré que la nature du ligand hept-pz est du type π -attracteur. Cette liaison est relativement stable et ne semble pas impactée par l'oxydation du métal.

La spectroscopie UV-Vis ainsi que l'absence de fluorescence de ce complexe indique la présence de transferts de charges entre le métal et le ligand. En électrochimie, bien que l'oxydation du ruthénium soit réversible, toutes les réductions observées sont irréversibles. Et correspondent à ce qui était prédit par les calculs DFT. Afin d'améliorer les propriétés électrochimiques, un autre ligand a été imaginé, présentant les propriétés nécessaires pour former un complexe avec les propriétés souhaitées.

Enfin, les études impliquant le Fe^{II} et le Co^{II} ont indiqué que pour chaque métal, les ligands synthétisés forment des complexes avec deux stœchiométries en équilibre. La présence de ces deux espèces empêche de mener à bien les études des propriétés physicochimiques des complexes. Afin de limiter le nombre d'espèces formées, d'autres architectures moléculaires ont été imaginées.

Dans le prochain chapitre, nous verrons quelles solutions sont apportées aux problèmes rencontrés, ainsi que les résultats associés.

Références:

- (1) Akaike, K.; Aoyama, K.; Dekubo, S.; Onishi, A.; Kanai, K. Characterizing Electronic Structure near the Energy Gap of Graphitic Carbon Nitride Based on Rational Interpretation of Chemical Analysis. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (7), 2341–2352. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05316>.
- (2) Chiş, V.; Mile, G.; Ştiufiuc, R.; Leopold, N.; Oltean, M. Vibrational and Electronic Structure of PTCDI and Melamine–PTCDI Complexes. *J. Mol. Struct.* **2009**, *924–926*, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.12.038>.
- (3) Singh, N. K. Synthesis, Characterisation and Antibacterial Studies of Iron (II), Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc (II). Complexes of Pyridine-4-Carboxaldehyde Isonicotinoyl Hydrazone. *Indian J. Chem.* **1984**, *23A*, 1011–1015.
- (4) de Bruin, B.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. Molecular and Electronic Structures of Bis(Pyridine-2,6-Diimine)Metal Complexes [ML₂](PF₆)_n (n = 0, 1, 2, 3; M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (13), 2936–2947. <https://doi.org/10.1021/ic000113j>.
- (5) Gao, H.-L.; Ding, B.; Yi, L.; Cheng, P.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P.; Jiang, Z.-H. Syntheses and Structures of 1D and 2D Coordination Polymers Derived from Pyridine-2,4,6-Tricarboxylic Acid. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8* (2), 151–154. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.11.023>.
- (6) Yang, X.-J.; Drepper, F.; Wu, B.; Sun, W.-H.; Haehnel, W.; Janiak, C. From Model Compounds to Protein Binding: Syntheses, Characterizations and Fluorescence Studies of [Ru II (Bipy)(Terpy)L] 2+ Complexes (Bipy = 2,2'-Bipyridine; Terpy = 2,2':6',2''-Terpyridine; L = Imidazole, Pyrazole and Derivatives, Cytochrome c). *Dalton Trans.* **2005**, *0* (2), 256–267. <https://doi.org/10.1039/B414999H>.

- (7) Li, K.; Darkwa, J.; Guzei, I. A.; Mapolie, S. F. Synthesis and Evaluation of Substituted Pyrazoles Palladium(II) Complexes as Ethylene Polymerization Catalysts. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *660* (1), 108–115. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01799-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01799-0).
- (8) Casarin, M.; Corvaja, C.; di Nicola, C.; Falcomer, D.; Franco, L.; Monari, M.; Pandolfo, L.; Pettinari, C.; Piccinelli, F.; Tagliatesta, P. Spontaneous Self-Assembly of an Unsymmetric Trinuclear Triangular Copper(II) Pyrazolate Complex, [Cu₃(M₃-OH)(μ-Pz)₃(MeCOO)₂(Hpz)] (Hpz = Pyrazole). Synthesis, Experimental and Theoretical Characterization, Reactivity, and Catalytic Activity. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (19), 5865–5876. <https://doi.org/10.1021/ic049260y>.
- (9) Huang, D.; Zhao, P.; Astruc, D. Catalysis by 1,2,3-Triazole- and Related Transition-Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *272*, 145–165. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.04.006>.
- (10) Kuroiwa, K.; Shibata, T.; Sasaki, S.; Ohba, M.; Takahara, A.; Kunitake, T.; Kimizuka, N. Supramolecular control of spin-crossover phenomena in lipophilic Fe(II)-1,2,4-triazole complexes. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44* (17), 5192–5202. <https://doi.org/10.1002/pola.21601>.
- (11) Beckmann, U.; Brooker, S. Cobalt(II) Complexes of Pyridazine or Triazole Containing Ligands: Spin-State Control. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245* (1), 17–29. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00030-4).
- (12) Nicholls, D.; Rowley, M.; Swindells, R. Hydrazine Complexes of Cobalt(II) Chloride. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1966**, *0* (0), 950–952. <https://doi.org/10.1039/J19660000950>.
- (13) Patil, K. C. Metal-Hydrazine Complexes as Precursors to Oxide Materials. *J. Chem. Sci.* **1986**, *96* (6), 459–464. <https://doi.org/10.1007/BF02936298>.
- (14) Sacconi, L.; Sabatini, A. The Infra-Red Spectra of Metal(II)-Hydrazine Complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25* (11), 1389–1393. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(63\)80408-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(63)80408-X).
- (15) Wagler, J.; El-Gamel, N. E. A.; Kroke, E. The Structure And Tautomerism Of Cyameluric Acid*. *Z. Für Naturforschung B* **2006**, *61* (8), 975–978. <https://doi.org/10.1515/znb-2006-0808>.
- (16) El-Gamel, N. E. A.; Seyfarth, L.; Wagler, J.; Ehrenberg, H.; Schwarz, M.; Senker, J.; Kroke, E. The Tautomeric Forms of Cyameluric Acid Derivatives. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13* (4), 1158–1173. <https://doi.org/10.1002/chem.200600435>.
- (17) Schroeder, H.; Kober, E. Some Reactions of Cyameluric Chloride. *J. Org. Chem.* **1962**, *27* (12), 4262–4266.
- (18) Zambon, A. Modèles Chimiques Du Nitrure de Carbone Graphitique: Lien Structure-Propriétés, Grenoble Alpes, 2015.
- (19) Zambon, A.; Mouesca, J.-M.; Gheorghiu, C.; Bayle, P. A.; Pécaut, J.; Claeys-Bruno, M.; Gambarelli, S.; Dubois, L. S-Heptazine Oligomers: Promising Structural Models for Graphitic Carbon Nitride. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (2), 945–950. <https://doi.org/10.1039/C5SC02992A>.
- (20) Galmiche, L.; Allain, C.; Le, T.; Guillot, R.; Audebert, P. Renewing Accessible Heptazine Chemistry: 2,5,8- Tris(3,5-Diethyl-Pyrazolyl)-Heptazine, a New Highly Soluble Heptazine Derivative with Exchangeable Groups, and Examples of Newly Derived Heptazines and Their Physical Chemistry. *Chem. Sci.* **2019**. <https://doi.org/10.1039/c9sc00665f>.
- (21) Siva Kumar, I.; Kumar, S. Tri-s-Triazine (s-Heptazine), a Novel Electron-Deficient Core for Soft Self-Assembled Supramolecular Structures. *Chem Commun* **2017**, *53* (83), 11445–11448. <https://doi.org/10.1039/C7CC05899C>.
- (22) Bala, I.; Singh, H.; Battula, V. R.; Gupta, S. P.; De, J.; Kumar, S.; Kailasam, K.; Pal, S. K. Heptazine: An Electron-Deficient Fluorescent Core for Discotic Liquid Crystals. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23* (59), 14718–14722. <https://doi.org/10.1002/chem.201703364>.
- (23) Li, J.; Nakagawa, T.; MacDonald, J.; Zhang, Q.; Nomura, H.; Miyazaki, H.; Adachi, C. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diode Based on a Hidden Thermally Activated Delayed Fluorescence Channel in a Heptazine Derivative. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (24), 3319–3323. <https://doi.org/10.1002/adma.201300575>.

- (24) Pellegrin, Y.; Odobel, F. Sacrificial Electron Donor Reagents for Solar Fuel Production. *Comptes Rendus Chim.* **2017**, *20* (3), 283–295. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.11.026>.
- (25) Karam, A. R.; Catarí, E. L.; López-Linares, F.; Agrifoglio, G.; Albano, C. L.; Díaz-Barrios, A.; Lehmann, T. E.; Pekerar, S. V.; Albornoz, L. A.; Atencio, R.; et al. Synthesis, Characterization and Olefin Polymerization Studies of Iron(II) and Cobalt(II) Catalysts Bearing 2,6-Bis(Pyrazol-1-Yl)Pyridines and 2,6-Bis(Pyrazol-1-Ylmethyl)Pyridines Ligands. *Appl. Catal. Gen.* **2005**, *280* (2), 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.047>.
- (26) Moonshiram, D.; Gimbert-Suriñach, C.; Guda, A.; Picon, A.; Lehmann, C. S.; Zhang, X.; Doumy, G.; March, A. M.; Benet-Buchholz, J.; Soldatov, A.; et al. Tracking the Structural and Electronic Configurations of a Cobalt Proton Reduction Catalyst in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (33), 10586–10596. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05680>.
- (27) Suess, H. E.; Urey, H. C. Abundances of the Elements. *Rev. Modern Phy.* **22**.
- (28) Dodelet, J.-P.; Chenitz, R.; Yang, L.; Lefèvre, M. A New Catalytic Site for the Electroreduction of Oxygen? *ChemCatChem* **2014**, *6* (7), 1866–1867. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402133>.
- (29) Collman, J. P.; Gagne, R. R.; Reed, C.; Halbert, T. R.; Lang, G.; Robinson, W. T. Picket Fence Porphyrins. Synthetic Models for Oxygen Binding Hemoproteins. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (6), 1427–1439. <https://doi.org/10.1021/ja00839a026>.
- (30) Yoshikawa, S.; Shimada, A.; Shinzawa-Itoh, K. Respiratory Conservation of Energy with Dioxygen: Cytochrome c Oxidase. In *Sustaining Life on Planet Earth: Metalloenzymes Mastering Dioxygen and Other Chewy Gases*; Kroneck, P. M. H., Sosa Torres, M. E., Eds.; Metal Ions in Life Sciences; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 89–130. https://doi.org/10.1007/978-3-319-12415-5_4.
- (31) Lin, S.; Diercks, C. S.; Zhang, Y.-B.; Kornienko, N.; Nichols, E. M.; Zhao, Y.; Paris, A. R.; Kim, D.; Yang, P.; Yaghi, O. M.; et al. Covalent Organic Frameworks Comprising Cobalt Porphyrins for Catalytic CO₂ Reduction in Water. *Science* **2015**, *349* (6253), 1208–1213. <https://doi.org/10.1126/science.aac8343>.
- (32) Connolly, P.; Espenson, J. H. Cobalt-Catalyzed Evolution of Molecular Hydrogen. *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (16), 2684–2688. <https://doi.org/10.1021/ic00236a006>.
- (33) Mastalir, M.; Stöger, B.; Pittenauer, E.; Puchberger, M.; Allmaier, G.; Kirchner, K. Air Stable Iron(II) PNP Pincer Complexes as Efficient Catalysts for the Selective Alkylation of Amines with Alcohols. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358* (23), 3824–3831. <https://doi.org/10.1002/adsc.201600689>.
- (34) Gorgas, N.; Stöger, B.; Veiros, L. F.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Kirchner, K. Efficient Hydrogenation of Ketones and Aldehydes Catalyzed by Well-Defined Iron(II) PNP Pincer Complexes: Evidence for an Insertion Mechanism. *Organometallics* **2014**, *33* (23), 6905–6914. <https://doi.org/10.1021/om5009814>.
- (35) Rösler, S.; Ertl, M.; Irrgang, T.; Kempe, R. Cobalt-Catalyzed Alkylation of Aromatic Amines by Alcohols. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (50), 15046–15050. <https://doi.org/10.1002/anie.201507955>.
- (36) Freitag, F.; Irrgang, T.; Kempe, R. Cobalt-Catalyzed Alkylation of Secondary Alcohols with Primary Alcohols via Borrowing Hydrogen/Hydrogen Autotransfer. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23* (50), 12110–12113. <https://doi.org/10.1002/chem.201701211>.
- (37) Li, Z.; Kong, C.; Lu, G. Visible Photocatalytic Water Splitting and Photocatalytic Two-Electron Oxygen Formation over Cu- and Fe-Doped g-C₃N₄. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (1), 56–63. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09469>.
- (38) Tonda, S.; Kumar, S.; Kandula, S.; Shanker, V. Fe-Doped and -Mediated Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Performance under Natural Sunlight. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (19), 6772–6780. <https://doi.org/10.1039/C3TA15358D>.
- (39) Zheng, Y.; Jiao, Y.; Zhu, Y.; Cai, Q.; Vasileff, A.; Li, L. H.; Han, Y.; Chen, Y.; Qiao, S.-Z. Molecule-Level g-C₃N₄ Coordinated Transition Metals as a New Class of Electrocatalysts for Oxygen

- Electrode Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (9), 3336–3339. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b13100>.
- (40) Medford, A. J.; Vojvodic, A.; Hummelshøj, J. S.; Voss, J.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Bligaard, T.; Nilsson, A.; Nørskov, J. K. From the Sabatier Principle to a Predictive Theory of Transition-Metal Heterogeneous Catalysis. *J. Catal.* **2015**, *328*, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.033>.
- (41) Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (46), 17886–17892. <https://doi.org/10.1021/jp047349j>.
- (42) Bligaard, T.; Nørskov, J. K.; Dahl, S.; Matthiesen, J.; Christensen, C. H.; Sehested, J. The Brønsted–Evans–Polanyi Relation and the Volcano Curve in Heterogeneous Catalysis. *J. Catal.* **2004**, *224* (1), 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.034>.
- (43) Quaino, P.; Juarez, F.; Santos, E.; Schmickler, W. Volcano Plots in Hydrogen Electrocatalysis – Uses and Abuses. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 846–854. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.96>.
- (44) Ma, Z.; Liu, Q.; Li, S.; Wu, R.; Han, Z.; Zheng, X.; Lin, J. Ruthenium Carbonyl Complexes Bearing Bidentate Pyridine-Alkoxide Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Reactivity. *Inorganica Chim. Acta* **2019**, *484*, 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.021>.
- (45) Kuriki, R.; Ishitani, O.; Maeda, K. Unique Solvent Effects on Visible-Light CO₂ Reduction over Ruthenium(II)-Complex/Carbon Nitride Hybrid Photocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (9), 6011–6018. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11836>.
- (46) Konduri, R.; Ye, H.; MacDonnell, F. M.; Serroni, S.; Campagna, S.; Rajeshwar, K. Ruthenium Photocatalysts Capable of Reversibly Storing up to Four Electrons in a Single Acceptor Ligand: A Step Closer to Artificial Photosynthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (17), 3185–3187. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020902\)41:17<3185::AID-ANIE3185>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020902)41:17<3185::AID-ANIE3185>3.0.CO;2-Z).
- (47) Olguín, J.; Brooker, S. Spin Crossover Active Iron(II) Complexes of Selected Pyrazole-Pyridine/Pyrazine Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (1), 203–240. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.08.002>.
- (48) A. GOODWIN, H. SPN TRANSITIONS IN SIX-COORDINATE IRON(II) COMPLEXES. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 293–325.
- (49) Tchougréeff, A. L.; V. Soudackov, A.; Kahn, O. High-Spin-Low-Spin Transitions in Fe(II) Complexes by Effective Hamiltonian Method. *Chem. Phys.* **1993**, *193*, 19–26.
- (50) Jansky, M. T.; Yoke, J. T. Hydrates and Tertiary Amine Complexes of Cobalt (II) and Nickel (II) Trifluoromethanesulfonates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41* (12), 1707–1709.
- (51) Ruminski, R. R.; Petersen, J. D. Tris(2,2'-Bipyrimidine)M (M = Fe(II), Co(II), Ni(II)) Perchlorate Complexes. Spectroscopic Properties for Precursor Complexes in the Preparation of Polymetallic Systems. *Inorganica Chim. Acta* **1985**, *97* (2), 129–134. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)86574-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)86574-3).
- (52) E. Thorarinsdottir, A.; I. Gaudette, A.; David Harris, T. Spin-Crossover and High-Spin Iron(II) Complexes as Chemical Shift 19 F Magnetic Resonance Thermometers. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (3), 2448–2456. <https://doi.org/10.1039/C6SC04287B>.
- (53) Goldsmith, C. R.; Jonas, R. T.; Cole, A. P.; Stack, T. D. P. A Spectrochemical Walk: Single-Site Perturbation within a Series of Six-Coordinate Ferrous Complexes. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (18), 4642–4652. <https://doi.org/10.1021/ic025616z>.
- (54) Balland, V.; Banse, F.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Nierlich, M.; Girerd, J.-J. Iron Complexes Containing the Ligand N,N'-Bis(6-Methyl-2-Pyridylmethyl)-N,N'-Bis(2-Pyridylmethyl)Ethane-1,2-Diamine: Structural, Spectroscopic, and Electrochemical Studies, Reactivity with Hydrogen Peroxide and the Formation of a Low-Spin Fe–OOH Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003* (13), 2529–2535. <https://doi.org/10.1002/ejic.200200694>.
- (55) Mialane, P.; Nivorojkine, A.; Pratviel, G.; Azéma, L.; Slany, M.; Godde, F.; Simaan, A.; Banse, F.; Kargar-Grisel, T.; Bouchoux, G.; et al. Structures of Fe(II) Complexes with N,N,N'-Tris(2-

- Pyridylmethyl)Ethane-1,2-Diamine Type Ligands. Bleomycin-like DNA Cleavage and Enhancement by an Alkylammonium Substituent on the N' Atom of the Ligand. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (6), 1085–1092. <https://doi.org/10.1021/ic971059i>.
- (56) Braterman, P. S.; Song, J. I.; Peacock, R. D. Electronic Absorption Spectra of the Iron(II) Complexes of 2,2'-Bipyridine, 2,2'-Bipyrimidine, 1,10-Phenanthroline, and 2,2':6',2''-Terpyridine and Their Reduction Products. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (4), 555–559. <https://doi.org/10.1021/ic00030a006>.
- (57) Diebold, A.; Hagen, K. S. Iron(II) Polyamine Chemistry: Variation of Spin State and Coordination Number in Solid State and Solution with Iron(II) Tris(2-Pyridylmethyl)Amine Complexes. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (2), 215–223. <https://doi.org/10.1021/ic971105e>.
- (58) Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin State Switching in Iron Coordination Compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9* (1), 342–391. <https://doi.org/10.3762/bjoc.9.39>.
- (59) Hage, R.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. Structure and Properties of New Pyridyltriazine Low-Spin Iron(II) Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **1990**, *172* (1), 19–23. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)80444-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)80444-2).
- (60) Chen, S.-S.; Kapoor, R. C. Voltammetry of the Iron(II)-{3-(2-Pyridyl)-5,6-Diphenyl-1,2,4-Triazine} Complex Using GCE in Acetonitrile. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, *343* (4), 403–404. <https://doi.org/10.1007/BF00322880>.
- (61) Queyriaux, N.; Jane, R. T.; Massin, J.; Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M. Recent Developments in Hydrogen Evolving Molecular Cobalt(II)–Polypyridyl Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304–305*, 3–19. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.014>.
- (62) Kommagalla, Y.; Chatani, N. Cobalt(II)-Catalyzed C H Functionalization Using an N,N'-Bidentate Directing Group. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *350*, 117–135. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.018>.
- (63) Hayami, S.; Komatsu, Y.; Shimizu, T.; Kamihata, H.; Lee, Y. H. Spin-Crossover in Cobalt(II) Compounds Containing Terpyridine and Its Derivatives. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (17–18), 1981–1990. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.05.016>.
- (64) Cibian, M.; Hanan, G. S. Geometry and Spin Change at the Heart of a Cobalt(II) Complex: A Special Case of Solvatomorphism. *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21* (26), 9474–9481. <https://doi.org/10.1002/chem.201500852>.
- (65) Petriček, S. Octahedral and Tetrahedral Cobalt(II) Sites in Cobalt Chloride Complexes with Polyethers. *Croat. Chem. Acta* **2011**, 515–520. <https://doi.org/10.5562/cca1747>.
- (66) Majumder, A.; Gramlich, V.; Rosair, G. M.; Batten, S. R.; Masuda, J. D.; Ribas, J.; Sutter, J.-P.; Desplanches, C.; Mitra, S. Five New Cobalt(II) and Copper(II)-1,2,4,5-Benzenetetracarboxylate Supramolecular Architectures: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6* (10), 2355–2368. <https://doi.org/10.1021/cg060337y>.
- (67) Medlycott, E. A.; Theobald, I.; Hanan, G. S. Coll Complexes of Triazine-Based Tridentate Ligands with Positive and Attractive Coll/III Redox Couples. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (7), 1223–1226. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400831>.
- (68) Ben Aribia, K.; Moehl, T.; M. Zakeeruddin, S.; Grätzel, M. Tridentate Cobalt Complexes as Alternative Redox Couples for High-Efficiency Dye -Sensitized Solar Cells. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (1), 454–459. <https://doi.org/10.1039/C2SC21401F>.
- (69) Burschka, J.; Dualeh, A.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Cevey-Ha, N.-L.; Yi, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Tris(2-(1 H -Pyrazol-1-Yl)Pyridine)Cobalt(III) as p-Type Dopant for Organic Semiconductors and Its Application in Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (45), 18042–18045. <https://doi.org/10.1021/ja207367t>.
- (70) Ramírez-Delgado, V.; Cruz-Ramírez, M.; Hernández-Ayala, L. F.; Reyes-Vidal, Y.; Patakfalvi, R.; García-Ramos, J. C.; Tenorio, F. J.; Ruiz-Azuara, L.; Ortiz-Frade, L. The Role of the π Acceptor Character of Polypyridine Ligands on the Electrochemical Response of Co(II) Complexes and Its Effect on the Homogenous Electron Transfer Rate Constant with the Enzyme Glucose Oxidase. **12**.

- (71) Palmer, R. A.; Piper, T. S. 2,2'-Bipyridine Complexes. I. Polarized Crystal Spectra of Tris (2,2'-Bipyridine)Copper(II), -Nickel(II), -Cobalt(II), -Iron(II), and -Ruthenium(II). *Inorg. Chem.* **1966**, *5* (5), 864–878. <https://doi.org/10.1021/ic50039a034>.
- (72) Gao, F.; Zhang, S. Investigation of Mechanism of Nephelauxetic Effect. *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58* (12), 1991–1994. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(96\)00139-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00139-4).
- (73) Sánchez-Viveros, J. M.; Bucio-Ortega, J.; Ortiz-Pastrana, N.; Olguín, J. Mononuclear Complexes of FeII, CoII and CoIII Containing Imine-Based Ligands of 8-Aminoquinoline and 7-Aminoindazole: Spin State Tuning of FeII Complexes in Solution. *New J. Chem.* **2019**, *43* (25), 9776–9783. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01622H>.
- (74) Długopolska, K.; Ruman, T.; Danilczuk, M.; Pogocki, D. Analysis of NMR Shifts of High-Spin Cobalt(II) Pyrazolylborate Complexes. *Appl. Magn. Reson.* **2009**, *35* (2), 271–283. <https://doi.org/10.1007/s00723-008-0161-1>.
- (75) Bertini, I.; Messori, L.; Golub, G.; Cohen, H.; Meyerstein, D. A ¹H NMR Study of the Complex of Cobalt (II) with 2, 5, 8, 11-Tetramethyl-2, 5, 8, 11-Tetraazadodecane in Aerated Aqueous Solutions. *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *235* (1–2), 5–8.
- (76) La Mar, G. N.; Walker, F. Ann. Proton Nuclear Magnetic Resonance and Electron Spin Resonance Investigation of Axial Solvation in Planar, Low-Spin Cobalt(II) Porphyrin Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (6), 1790–1796. <https://doi.org/10.1021/ja00787a017>.
- (77) Brodie, J. D.; Poe, M. Proton Magnetic Resonance Studies of Vitamin B12. Proton Magnetic Resonance Spectra of Some Cobalamins and Cobinamides. *Biochemistry* **1971**, *10* (5), 914–922. <https://doi.org/10.1021/bi00781a029>.
- (78) Chen, Y.; Xu, W.; Kou, J.; Wei, X.; Yu, B.; Chao, H.; Ji, L. Synthesis, Crystal Structures, Electrochemical and Spectroscopic Properties of Ruthenium(II) Complexes Containing Diamino-1,3,5-Triazine Derivatives. *Sci. China Chem.* **2010**, *53* (10), 2099–2105. <https://doi.org/10.1007/s11426-010-4099-4>.
- (79) Goss, C. A.; Abruna, H. D. Spectral, Electrochemical and Electrocatalytic Properties of 1, 10-Phenanthroline-5, 6-Dione Complexes of Transition Metals. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (25), 4263–4267.
- (80) Ma, D.-L.; Che, C.-M.; Siu, F.-M.; Yang, M.; Wong, K.-Y. DNA Binding and Cytotoxicity of Ruthenium(II) and Rhenium(I) Complexes of 2-Amino-4-Phenylamino-6-(2-Pyridyl)-1,3,5-Triazine. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (3), 740–749. <https://doi.org/10.1021/ic061518s>.
- (81) Schwalbe, M.; Karnahl, M.; Görls, H.; Chartrand, D.; Laverdiere, F.; Hanan, G. S.; Tschierlei, S.; Dietzek, B.; Schmitt, M.; Popp, J.; et al. Ruthenium Polypyridine Complexes of Tris-(2-Pyridyl)-1,3,5-Triazine—Unusual Building Blocks for the Synthesis of Photochemical Molecular Devices. *Dalton Trans.* **2009**, No. 20, 4012–4022. <https://doi.org/10.1039/B822550H>.
- (82) Lefebvre, J.-F.; Schindler, J.; Traber, P.; Zhang, Y.; Kupfer, S.; Gräfe, S.; Baussanne, I.; Demeunynck, M.; Mouesca, J.-M.; Gambarelli, S.; et al. An Artificial Photosynthetic System for Photoaccumulation of Two Electrons on a Fused Dipyrrophenazine (Dppz)–Pyridoquinolinone Ligand. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (17), 4152–4159. <https://doi.org/10.1039/C7SC04348A>.
- (83) Xu, K.; Zhao, J.; G. Moore, E. Photo-Induced Electron Transfer in a Diamino-Substituted Ru(Bpy) 3 [PF 6] 2 Complex and Its Application as a Triplet Photosensitizer for Nitric Oxide (NO)-Activated Triplet–Triplet Annihilation Upconversion. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, *15* (8), 995–1005. <https://doi.org/10.1039/C6PP00153J>.
- (84) Mulhern, D. Ruthenium(II) Tris(Heteroleptic) Complexes Containing a Triazole Ligand.
- (85) Wang, Y.; Perez, W. J.; Zheng, G. Y.; Rillema, D. P.; Huber, C. L. Preparation, Purification, and Characterization of Binuclear Ruthenium(II) Complexes: Bridging Ligands Based on Diazfluorenes. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (9), 2227–2234. <https://doi.org/10.1021/ic970534+>.

Chapitre VI

Ligands de seconde génération et complexations

VI-A. Introduction

Dans le chapitre précédent, les complexes de ligands bidentates dérivés d'heptazines ont montré deux problématiques principales :

- (i) Les heptazine « simples », complexées ou non, ont un comportement irréversible en électrochimie.
- (ii) Des complexes de différentes stœchiométries (rapport métal/ligand : 1 :2 et 1 :3)

Dans ce chapitre, nous allons essayer de contourner ces deux « difficultés ». Pour le point (i), la thèse d'Adrien Zambon a montré que les oligomères d'heptazine étaient réversibles en réduction. Un ligand bidentate du type « trimère d'heptazines » a été synthétisé. Concernant le second point, une stratégie visant à augmenter la denticité des ligands à base d'heptazines sera suivie. Dans une première partie, nous décrirons la synthèse du ligand trimère d'heptazines et les résultats obtenus lors de la complexation, avant de s'intéresser aux résultats obtenus avec le ligand tetradentate.

VI-B. Trimère d'heptazines et complexation

VI-B-1. Elaboration du ligand

VI-B-1-a. Stratégie de Synthèse

Le complexe $[\text{Ru}(\text{hept-pz})(\text{bpy})_2](\text{BF}_4)_2$ est stable et facilement isolable. En revanche, en électrochimie, le caractère irréversible des réductions indique que son utilisation en tant que catalyseur peut être limitée. En effet, nous avons expliqué plus tôt que la réversibilité de la réduction permet de montrer que l'état réduit est stable et que le catalyseur peut rendre l'électron à un potentiel proche de celui de la réduction.

Dans le but de synthétiser un complexe présentant des réductions réversibles, un nouveau ligand a été pensé. Celui-ci, à l'inverse des précédents, doit présenter des réductions réversibles. La grande majorité des heptazines présentent des réductions et oxydations irréversibles. Cependant, les oligomères ont des réductions réversibles.¹ Ainsi un ligand trimère d'heptazine (noté $\text{hept}_3\text{-pz}$) a été synthétisé.

Il a été montré par B. Lotsch que des oligomères d'heptazines sont de bons candidats pour le stockage d'électrons.² Cette possibilité de stocker des électrons photo-induits présente un réel avantage lors de la réalisation de photo-catalyseurs. Le trimère pourrait se comporter comme un réservoir à électrons pour pouvoir les transmettre simultanément à l'espèce oxydante.

Le choix du substituant complexant s'est réalisé à partir des résultats obtenus avec hept-pz , hept-hz et hept-2-tz . Le substituant pyrazole étant le seul ayant permis d'isoler et de caractériser le complexe, le choix s'est porté sur ce même substituant. La rétrosynthèse (fig. 1) montre les différentes étapes de la synthèse :

- Substitution nucléophile de hept-HNBu sur hept-Cl_2 après déprotonation de hept-HNBu par du BuLi , pour former le dimère.
- Substitution nucléophile de hept-HNBu-Pz sur le dimère après déprotonation de hept-HNBu-Cl par du BuLi , pour former $\text{hept}_3\text{-pz}$.

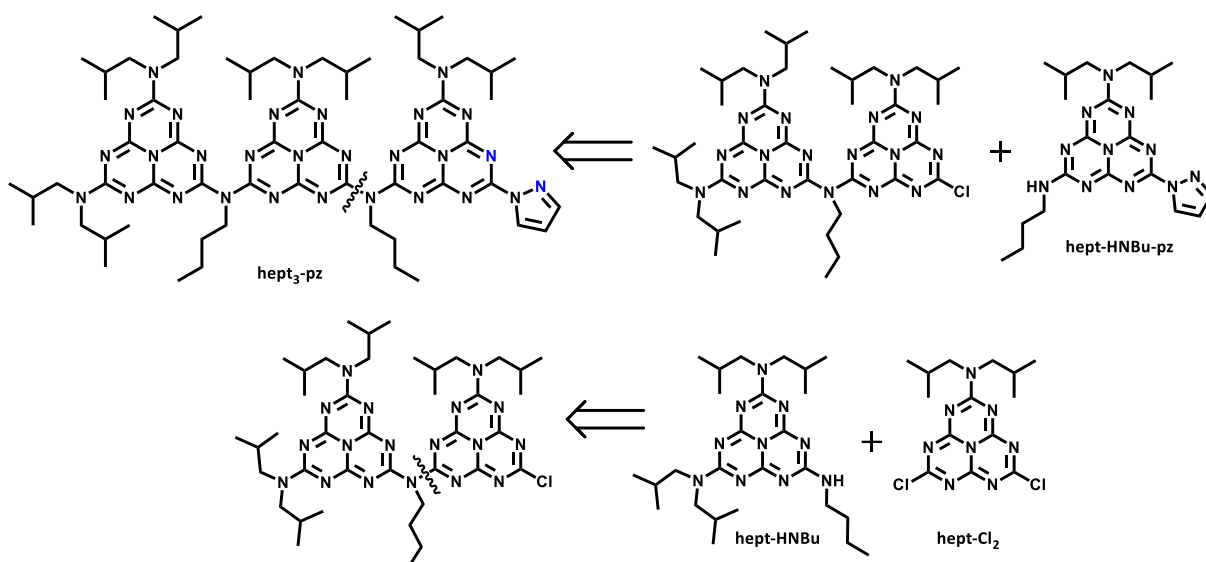


Figure VI-1: Rétrosynthèse du ligand hept₃-pz

Pour cette synthèse, l'ensemble des étapes (déprotonations et substitutions nucléophiles) se font dans le THF à -90°C sous atmosphère inerte. Le dimère formé après la première étape n'est pas isolé, après l'ajout de hept-HNBu, la solution est amenée progressivement à température ambiante sous agitation, puis est refroidie pour être utilisée lors de la seconde substitution. Les synthèses des heptazines hept-HNBu et hept-HNBu-Pz sont décrites dans la partie expérimentale et mènent à des rendements respectifs de 87% et 53 % à partir du chlorure de cyamérulyl. Le rendement de la synthèse du trimère est de 8,5%. Ce rendement est très faible comparé aux autres heptazines synthétisés. Plusieurs paramètres permettent d'expliquer ce faible rendement :

- L'utilisation de BuLi avec des heptazines mène souvent à de faibles rendements dus à la formation de nombreuses impuretés.
- Le dimère n'ayant pas été purifié, des impuretés ont pu réagir lors de la seconde étape.
- Le caractère nucléophile de l'azote de la fonction butylamine est atténué par l'électronégativité de l'heptazine.

Après synthèse, le produit est purifié sur colonne de silice. La présence d'impuretés, aux polarités proches de celle de hept₃-pz, implique la réalisation de plusieurs purifications successives pour obtenir le composé. De manière générale, il n'a pas été possible de réaliser cette synthèse avec une masse totale de réactifs supérieures à 400 mg, permettant d'obtenir 20 mg de produit purifié.

I-A-1-a. Caractérisation

Spectroscopie RMN

Afin de caractériser la molécule obtenue, des analyses en spectroscopie RMN du proton ont été réalisées et sont disponibles figure V-2. L'attribution des pics a été réalisée à l'aide des spectres COSY, NOESY, HSQC et HMBC disponibles en annexe.

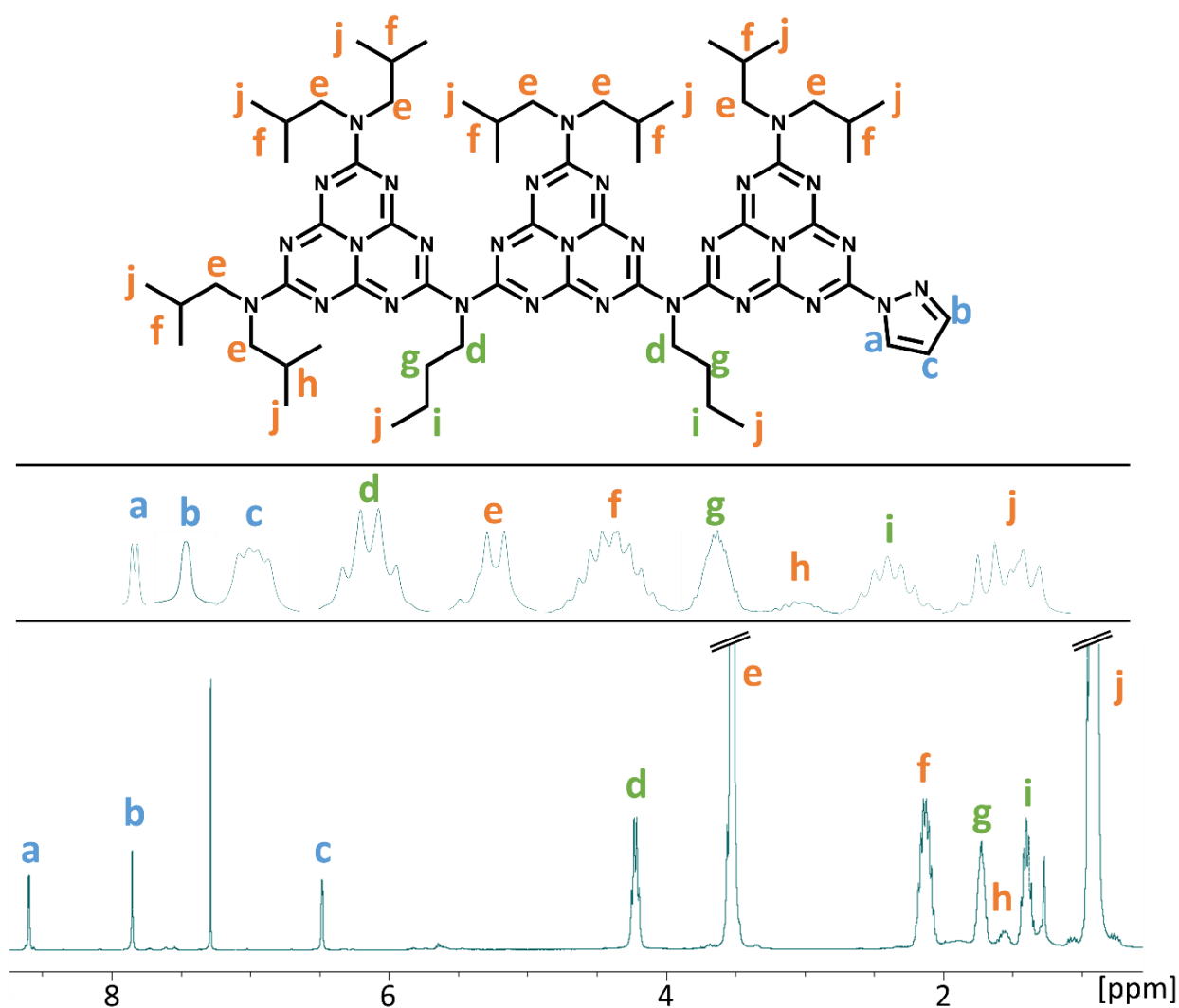


Figure VI-2: Spectre RMN du ¹H du ligand hept₃-pz. Les attributions suivent un code couleur : en bleu le pyrazole, en vert les butyles et en orange les isobutyles. Solvant : CDCl₃.

Sur ce spectre, on note la présence des pics **a**, **b** et **c** correspondants aux protons du pyrazole. Les déplacements chimiques obtenus sont comparables aux résultats obtenus avec le ligand hept-pz. Mis à part leurs intensités, les pics correspondant aux chaînes isobutyles sont eux aussi comparables au ligand hept-pz, avec toutefois une différence notable. Dans le cas de hept-pz, toutes les chaînes isobutyles sont équivalentes. Dans le cas de hept₃-pz, le CH d'un isobutyle (noté **h**) a un déplacement chimique bien différent de celui des autres. Le spectre COSY permet

de montrer que ce proton est situé sur une chaîne isobutyle, cependant il ne permet pas de définir la chaîne. Les seules chaînes isobutyles avec un environnement chimique différent sont celles proche du pyrazole, ou celle proche du butyle. Le pyrazole ne brisant pas la symétrie du ligand hept-pz, il est admis que le comportement doit être similaire dans le cas du trimère. Il s'agit donc de la chaîne isobutyle proche du butyle. Un encombrement stérique a lieu entre ces deux chaînes aliphatiques.

Les chaînes butyles situées sur les azotes pontant les heptazines sont équivalentes. Cela indique de la libre rotation des liaisons $C_{\text{hept}}-N_{\text{Bu}}$ à température ambiante. Les protons des CH_2 de la même chaîne ont des déplacements chimiques différents témoignant de la forte électronégativité des heptazines. Enfin, les protons des CH_3 ont un déplacement chimique identique au CH_3 des chaînes isobutyles.

Suite à ces résultats, des analyses en RMN du carbone 13 ont été réalisées. (Fig. V-3) Le spectre enregistré apporte des informations sur les unités heptazines. En effet, les pics dans la zone entre 150 et 170 ppm correspondent aux carbones des heptazines. Sur le spectre obtenu, nous observons 15 pics pour 18 carbones heptazine, témoignant de la non-équivalence entre les heptazines et de plusieurs carbones équivalents. Les pics aux plus hauts déplacements chimiques correspondent aux carbones du grand cycle. Sur les spectres 2D HMBC les carbones K, L et M sont respectivement corrélés aux protons des substituants butyles, isobutyle et pyrazole. Nous avons ainsi été en mesure d'attribuer six pics correspondant aux carbones des heptazines.

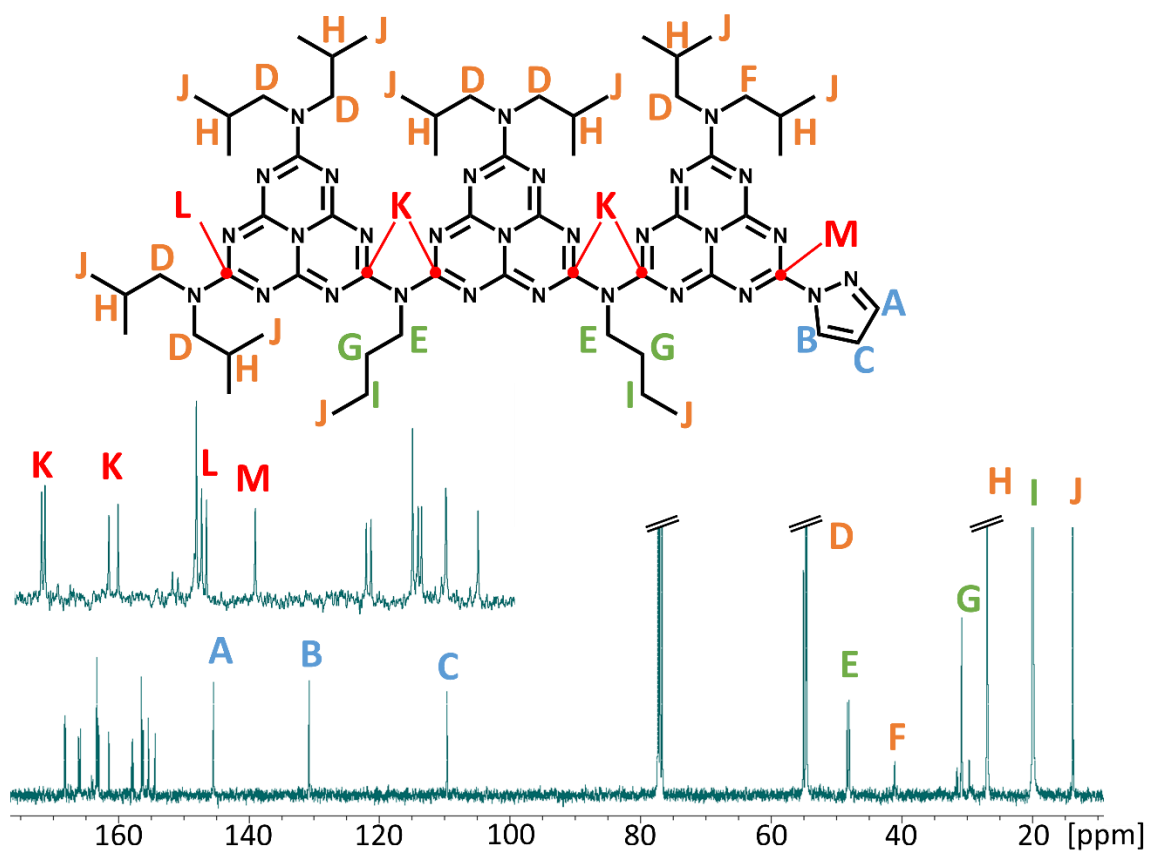


Figure VI-3: Spectre RMN du ¹³C du ligand hept₃-pz. Les attributions suivent un code couleur : en bleu le pyrazole, en vert les butyles et en orange les isobutyles. Solvant : CDCl₃.

Spectroscopie UV-Visible

La structure et la pureté de hept₃-pz étant connu, des analyses en spectroscopie UV-Visible ont été réalisées. Sur la figure V- 4 sont représentées les bandes d'absorptions du ligand hept₃-pz et de hept-pz.

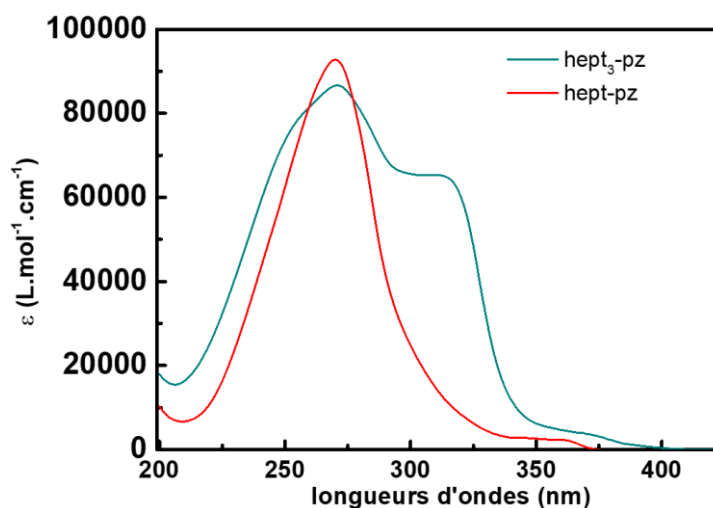


Figure VI-4: Spectres UV-Visibles des ligands hept-pz(rouge) et hept₃-pz (cyan foncé). Solvant : Acétonitrile

On remarque que la bande d'absorption obtenue pour le trimère est beaucoup plus large que pour hept-pz avec deux pics observés à 269 nm et 318 nm (4,61 eV et 3,90 eV). Des résultats similaires ont été obtenus avec les oligomères synthétisés par A. Zambon, plus le nombre d'heptazine augmente, plus la bande s'élargit. En revanche, le coefficient d'absorption molaire au maximum d'absorption est inférieur dans le cas de hept₃-pz que dans celui de hept-pz. Ce résultat est opposé aux résultats obtenus par A. Zambon, où le coefficient d'absorption molaire augmente avec le nombre d'heptazines.

Malgré quelques différences, les absorptions obtenues sont comparables avec les résultats d'A. Zambon, tant en termes d'énergie, que d'intensité. Ainsi, il est possible de conclure que les absorptions de basses énergies (370 nm) sont attribuées aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et que celles de plus hautes énergies (220-350 nm) sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

Spectroscopie de fluorescence

Cette molécule présentant des propriétés de luminescence sous irradiation UV, des analyses en spectrométrie de fluorescence ont été réalisées. (fig. V-5).

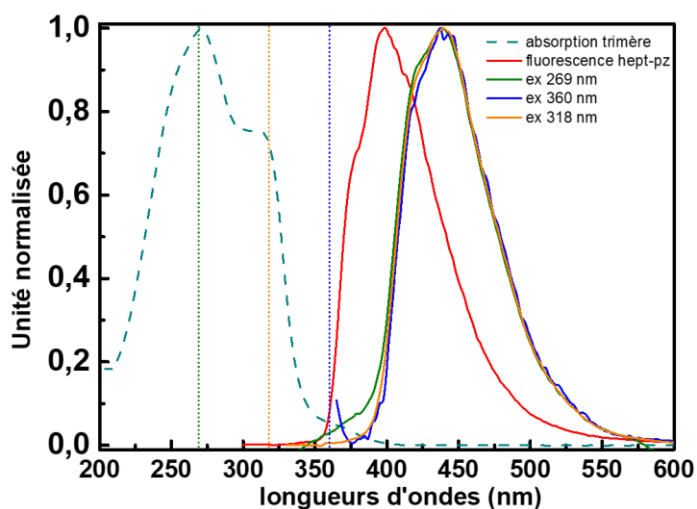


Figure VI-5: Spectre d'absorption (pointillé) et d'émission (ligne pleine) des ligands hept-pz (rouge) et hept3-pz sous irradiation à 269nm (vert), 318 nm (orange) et 360 nm (bleu). L'ensemble des spectres sont normalisés. Solvant : Acétonitrile. Des filtres ont été utilisés à la sortie de la source lumineuse bloquant les longueurs d'ondes supérieures à 290 nm (excitation à 269 nm), 350 nm (excitation à 318 nm) et 390 nm (excitation à 360 nm).

On constate que pour hept₃-pz, un seul épaulement est observé à 422 nm, où deux étaient observés pour hept-pz. De plus, peu importe la longueur d'onde excitation, le maximum d'émission est toujours 438,5 nm (2,83 eV). En revanche, lorsque l'excitation est à 269 nm, le recouvrement entre l'émission et l'absorption se situe à 367 nm (3,38 eV) et dans le cas où les excitations ont lieu à 360 et 318 nm, le recouvrement a lieu à 383 nm (3,24 eV). Cela signifie que lorsque l'excitation se fait via des énergies plus importantes, alors des émissions de plus hautes énergies sont observées. Cela peut être dû au fait que des états singulets de plus hautes énergies sont peuplés.

On note d'autre part que le déplacement de Stokes est augmenté dans le cadre du trimère avec un déplacement de 169,5 nm contre 129 nm pour hept-pz. La molécule étant plus étendue, le nombre de conjugaison augmente et des niveaux d'énergie apparaissent, menant à des émissions plus faibles en énergie. Cette variation est aussi observée par A. Zambon lors de l'étude des propriétés luminescentes d'un dimère et trimère.

Enfin, le rendement quantique est augmenté dans le cadre du trimère. Comme pour les précédents ligands, la figure V-6 illustre l'intensité d'émission divisé par l'absorbance de la molécule à longueur d'onde d'excitation. On constate alors que le trimère fluoresce bien plus que hept-pz, avec un rendement quantique 40 fois supérieur. Cette valeur est en accord avec les

résultats d'A. Zambon où l'hexa(isobutyl)melem fluoresce 50 fois moins que le trimère substitué par des isobutylamines. Cela s'explique par l'augmentation de fluorophore par molécule, mais aussi par l'augmentation de la rigidité de la molécule. Aussi, peu importe la longueur d'onde d'excitation de hept₃-pz, le rendement quantique semble identique.

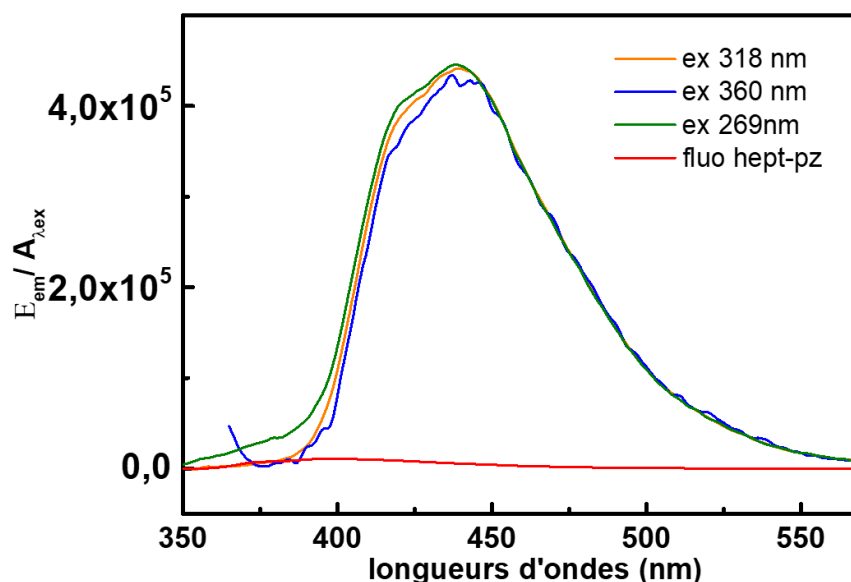


Figure VI-6 : Spectre de fluorescence traçant l'émission divisé par l'absorption du composé, en fonction de la longueur d'onde. En rouge : hept-pz ; en orange : hept₃-pz avec excitation à 318 nm (filtre à 350 nm); en bleu : hept₃-pz avec excitation à 360 (filtre à 390nm) nm ; en vert : hept₃-pz avec excitation à 269nm (filtre à 290 nm).

Electrochimie

Pour finir de caractériser ce ligand, des études en voltampérométrie cyclique ont été réalisées et sont représentées figure V-7. En oxydation, une seule vague irréversible est observée à haut potentiel. En revanche en réduction plusieurs vagues sont observées. La première réduction (-1,26 V/ENH) est irréversible et correspond à l'ajout d'un électron. Suite à cette réduction, une oxydation réversible est observée à -0,54 V. La seconde réduction est enregistrée à -1,58 V et semble quasi réversible. Après cette réduction on observe aussi une vague d'oxydation réversible à -0,58 V (bleu clair). La dernière vague d'oxydation observée à lieu à -2,09 V/ENH et semble irréversible. Après cette réduction, on constate que la forme et le potentiel (0,73 V) de la vague d'oxydation réversible sont modifiés. La DDP entre l'oxydation et la première réduction est de 2,99 V, ce qui est comparable à l'énergie du maximum d'émission de 2,83 eV, correspondant au gap HOMO-LUMO. Cette irréversibilité dans la réduction est en opposition avec les résultats obtenus par A. Zambon avec le dimère et le trimère substitués par des isobutylamines. En effet,

dans les mêmes conditions, les réductions obtenues sont totalement réversibles. Cela suggère que l'irréversibilité est due à la présence du pyrazole.

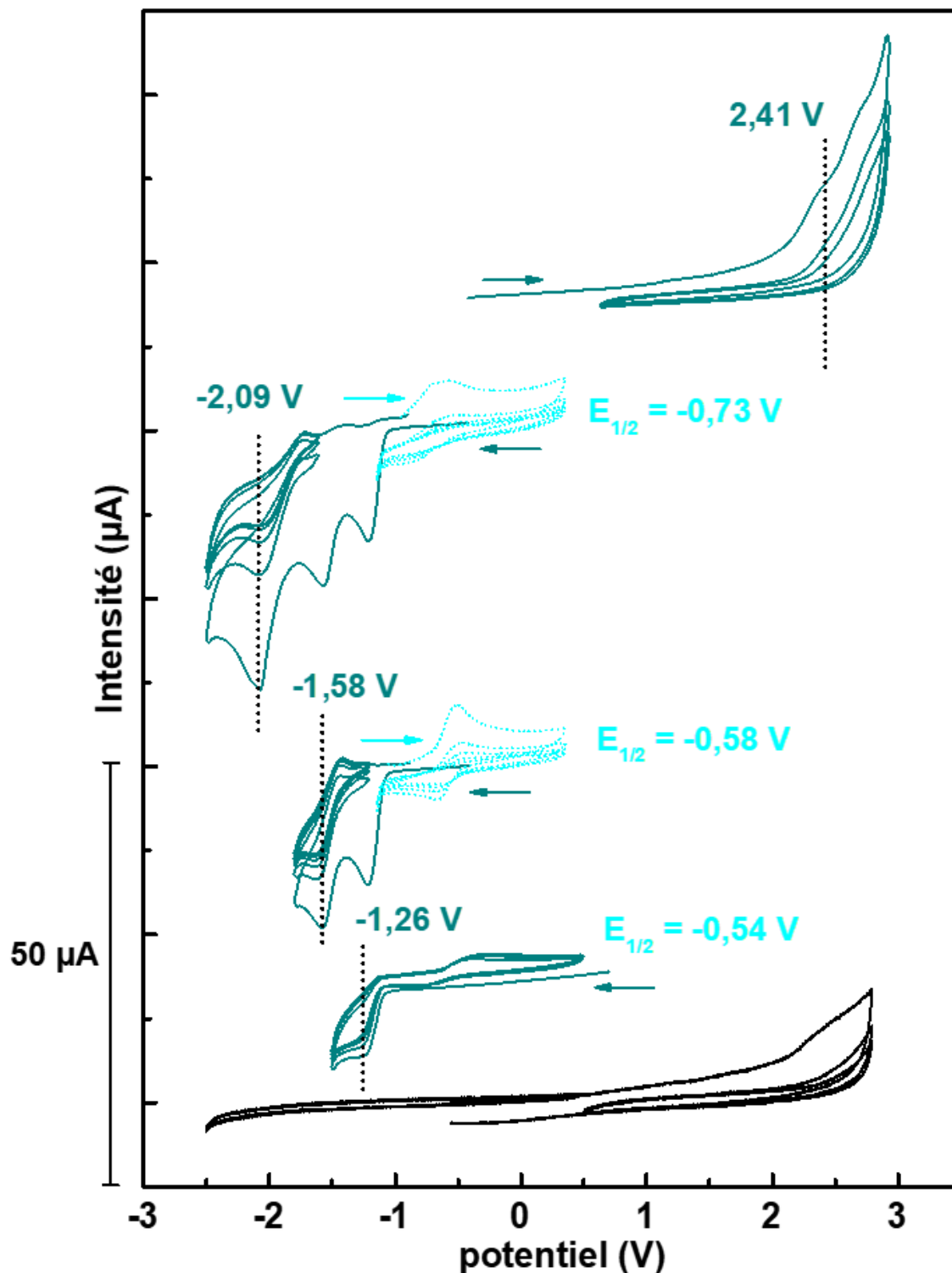


Figure VI-7: Voltampérogramme cyclique de hept3-pz. Les voltampérogrammes ont été calibré vers ENH via le potentiel du ferrocène en solution.

Solvant : Acétonitrile. Electrolyte : $[\text{Bu}_4\text{NBF}_4] = 0,1 \text{ M}$. Vitesse de balayage : 100mV/s . $[\text{hept}_3\text{-pz}] = 1,0 \text{ mM}$.

VI-B-2. Complexation avec $[Ru(bpy)_2Cl_2]$

Bien que hept₃-pz n'ai pas les propriétés électrochimiques attendues, un test de complexation avec le Ru^{II} a toutefois été réalisé. Les conditions utilisées sont les mêmes que pour la synthèse de $[Ru(\text{hept-pz})(bpy)_2]^{2+}$, les réactifs sont dissous dans l'éthanol et le mélange est porté à ébullition pendant 48h.

Le complexe obtenu est présumé insoluble dans l'eau due à la présence de nombreuses chaînes aliphatiques sur hept₃-pz. Le produit est alors séché, puis lavé à l'eau distillé. La couleur violette des différentes phases (aqueuse et organique) suggère la présence de Ru^{II} dans les deux phases, elles sont donc analysées en spectrométrie de masse et spectroscopie RMN.

VI-B-2-a. Spectrométrie de masse

Les analyses de spectrométrie de masse réalisées sur la phase organique ont permis de détecter deux composés de rapports m/z égales à 499,7 et 868,9. Les massifs isotopiques de ces composés correspondent à des espèces chargées 1+ et révèlent l'absence de ruthénium. Ces deux rapports correspondent respectivement à hept-HNBu et à un dimère représenté dans la figure VI-8. Ce dimère n'ayant pas été synthétisé au cours de la synthèse du trimère, il ne peut pas s'agir d'une impureté. Cela suggère que le trimère se brise lors de la complexation.

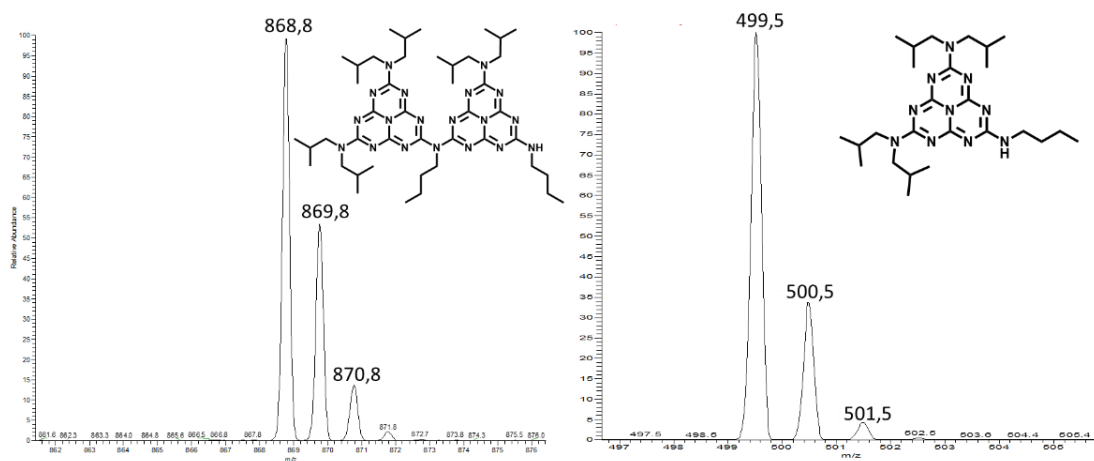


Figure VI-8: Spectres de masses obtenus lors de l'analyse de la phase organique après complexation de $Ru(bpy)_2Cl_2$ par hept₃-pz.

La phase aqueuse a aussi été analysée. De nombreux rapports m/z ont été obtenus et sont représentés dans le tableau VI-1.

Tableau VI-1: Récapitulatif de l'analyse de spectrométrie de masse effectuée sur la phase aqueuse après complexation de Ru(bpy)₂Cl₂ par hept₃-pz.

Rapport m/z	Présence de Ru	Charge	Composé correspondant
449,3	Oui	1+	[Ru(bpy) ₂ Cl] ⁺
490,0	Oui	1+	[Ru(bpy) ₂ (AcN)Cl] ⁺
517,2	Oui	1+	[Ru(pz)(bpy) ₂ Cl] ⁺
773,4	Oui	1+	Inconnu
828,5	Oui	1+	Inconnu
911,6	Oui	1+	Inconnu

On constate dans un premier temps que tous les composés présents comportent du ruthénium. De plus, ils sont tous chargés 1+ et leurs rapports m/z ne correspondent pas au complexe attendu, mais à des complexes qui souvent n'ont pas pu être définis. La présence de pyrazole dans la structure du complexe de rapport m/z=517,2 suggère encore une fois la destruction du trimère lors de la complexation. Toutefois, si l'on regarde attentivement le massif isotopique obtenu pour le rapport 828,5 (fig. VI-9) on constate qu'il s'agit d'un mélange de deux espèces. La seconde espèce est chargée 2+ et semble correspondre à [Ru(hept₃-pz)(bpy)₂]²⁺. La spectrométrie de masse ne permettant pas d'évaluer la quantité relative des espèces en solution, d'autres analyses sont alors réalisées.

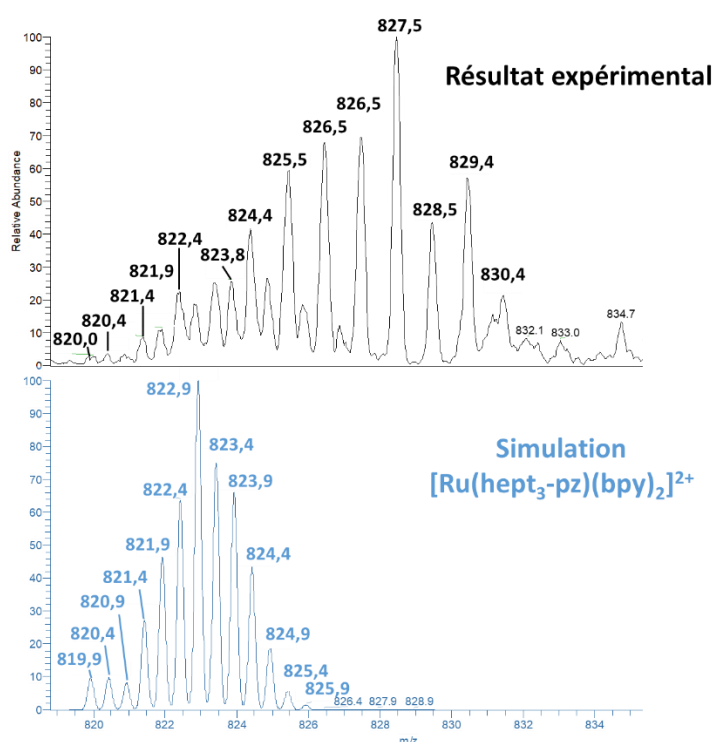


Figure VI-9: Massif isotopique des composés entre 819 et 835 sur le spectre de masse obtenu pour la phase aqueuse après complexation de Ru(bpy)₂Cl₂ par hept₃-pz.

VI-B-2-b. Spectroscopie RMN

Afin de mieux caractériser les composés présents dans les différentes phases, des analyses RMN ont été effectuées sur chacune d'entre elles. Le spectre RMN du ^1H obtenu pour la phase organique est disponible figure VI-10.

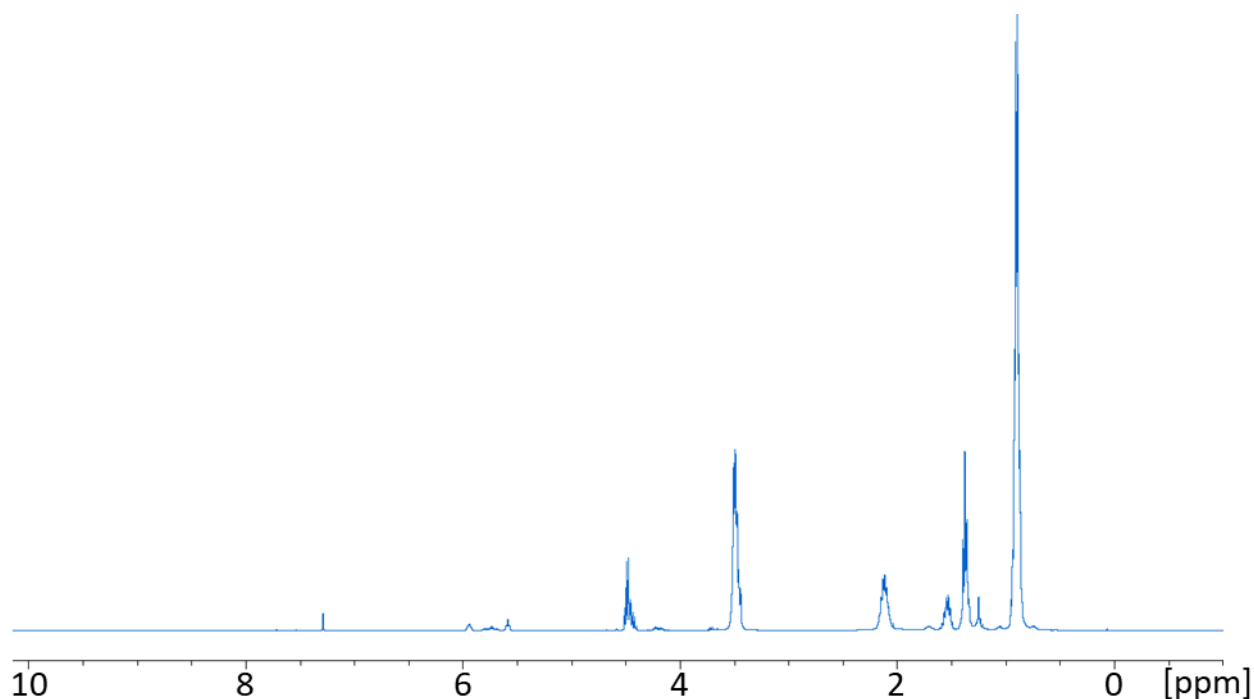


Figure VI-10: Spectre RMN du proton de la phase organique après complexation de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ par $\text{hept}_3\text{-pz}$. Solvant : CDCl_3

On constate dans un premier temps l'absence de pic dans la zone aromatique, ce qui traduit de l'absence de pyrazole et de bipyridine dans la solution. Ce résultat est en accord avec les analyses de spectrométrie de masse, où les composés ne comportaient pas de ruthénium. De plus l'absence de pyrazole dans la phase organique correspond aux analyses de spectrométrie de masse qui suggéraient que le trimère se brisait lors de la complexation. Bien que le spectre observé soit un mélange de plusieurs espèces, on peut toutefois attribuer les pics situés entre 6 et 5,5 ppm à des protons situés sur l'azote d'une butylamine. En effet, le même type de déplacement chimique peut être observé pour les précurseurs du trimère hept-HNBu et hept-HNBu-Pz .

Des analyses RMN du proton ont aussi été réalisées sur la phase aqueuse. (fig. VI-11). Sur ce spectre on observe la présence de nombreux protons aromatiques de 6 à 10,5 ppm. Ce qui est en accord avec les analyses de spectrométrie de masse qui indiquaient que la majeure partie de ruthénium était dans la phase organique.

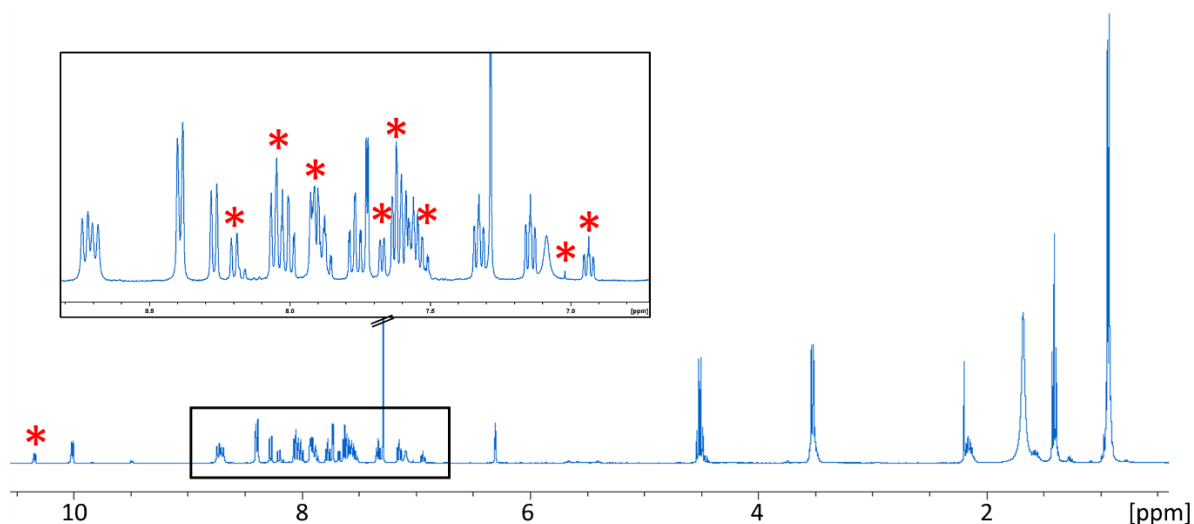


Figure VI-11: Spectre RMN du proton de la phase aqueuse après complexation de $Ru(bpy)_2Cl_2$ par $hept_3-pz$.

Certains pics du spectre (noté *) se retrouvent dans le spectre RMN 1H de $Ru(bpy)_2Cl_2$, cependant, la majorité des déplacements chimiques obtenus sont différents. L'apparition de nouveaux pics signifie qu'une complexation a eu lieu. D'autre part, les pics entre 4 et 0 ppm sont caractéristiques des chaînes aliphatiques, ce qui confirme la présence de ces chaînes dans la phase aqueuse. Cependant l'intensité de ces pics est relativement faible comparé à ce qui pouvait être observé pour $hept_3-pz$, traduisant de la faible concentration de ces chaînes en solution.

Ces résultats, couplés à ceux obtenus en spectrométrie de masse, mènent à penser que si le complexe souhaité est formé, il est en faible quantité en phase aqueuse. Cependant, malgré de nombreuses tentatives de purifications, il n'a pas été possible de purifier ce produit. D'autres synthèses, avec différentes conditions, auraient pu permettre d'augmenter le rendement ou de limiter la dégradation du ligand. Cependant, les difficultés de synthèse du ligand et les contraintes de temps définies par le cadre du projet n'ont pas permis de mener à bien ces expériences.

VI-C. Ligand tetradentate et complexation

VI-C-1. Elaboration du ligand

VI-C-1-a. Synthèse

Un second ligand (noté hept-hz-pic₂) a été réalisé pour complexer le Fe^{II} et Co^{II}. Ce ligand tetradentate devrait permettre de limiter les stœchiométries possibles à un ligand pour un métal. Pour concevoir ce ligand, nous avons choisi d'étendre le ligand hept-hz. La fonction hydrazine a été choisie car, comme il a été montré au chapitre précédent, elle permet de complexer ces métaux de transition. De plus ce groupement peut être fonctionnalisé facilement en amont de la substitution sur l'heptazine.

Il est ensuite nécessaire de définir quel groupement doit être utilisé pour augmenter la denticité. Le choix s'est porté sur des pyridines, déjà largement étudié dans la littérature. Comme expliqué dans le chapitre 4, pour que le complexe soit le plus stable possible, il faut privilégier des cycles à cinq liaisons entre le métal et le ligand. Ainsi le groupement qui sera substitué à l'hydrazine est le picolyle.

Pour réaliser ce ligand, plusieurs étapes sont nécessaires lors de la synthèse (fig. VI-12) :

- Une des deux amines de l'hydrazine est d'abord protégée, pour éviter de substituer toutes les positions de l'hydrazine. Pour cela un équivalent de benzaldéhyde est ajouté à l'hydrazine dans l'éthanol à ébullition pendant 4h. Le produit est ensuite lavé avec une solution aqueuse saturée de NaCl puis séché pour être utilisé sans purification supplémentaire.
- Afin de substituer les picolyles, le produit obtenu est ensuite mis à réagir avec un excès de chlorométhylpyridine chlorohydraté, en présence d'un excès de Na₂CO₃, dans le méthanol à ébullition. Il est ensuite purifié sur colonne d'alumine pour obtenir un rendement de 40%.
- Le produit obtenu est ensuite déprotégé via HCl pour obtenir la N,N-di(2-picolyl)hydrazine, qui a une amine disponible pour substituer l'heptazine.
- Enfin le chlorure de bis(di(isobutylamine))cyaméruyl est mis à réagir en excès sur la N,N-di(2-picolyl)hydrazine en présence de di(isobutyl)amine. Le produit obtenu est ensuite purifié sur colonne d'alumine pour obtenir un rendement de 36%.

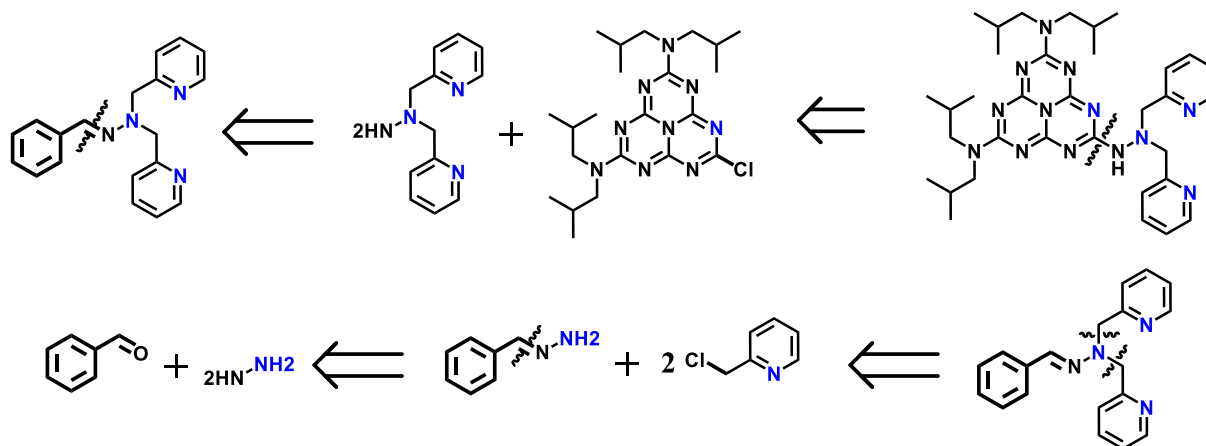


Figure VI-12: Rétrosynthèse de hept-hz-pic₂.

Les différents rendements obtenus sont assez faibles comparés à ceux qui pouvaient être obtenus précédemment, mais sont en accord avec des synthèses comparables observées dans la littérature.³ La structure hypothétique attendue après complexation est représentée figure VI-13.

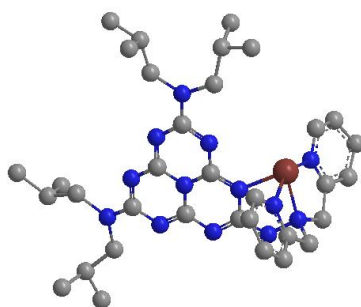


Figure VI-13: Dessin chemdraw de la structure proposée après complexation. En gris sont représenté les atomes de carbones, en bleu les atomes d'azotes et en rouge le métal. Les hydrogènes ont été omis pour une meilleure visibilité.

VI-C-1-b. Caractérisation

Spectroscopie RMN

Afin d'analyser la structure de ce ligand, des spectres RMN ont été enregistrés. Le spectre RMN ^1H est représenté figure VI-14 et l'attribution des pics a été réalisée à l'aide des spectres COSY, NOESY, HSQC et HMBC.

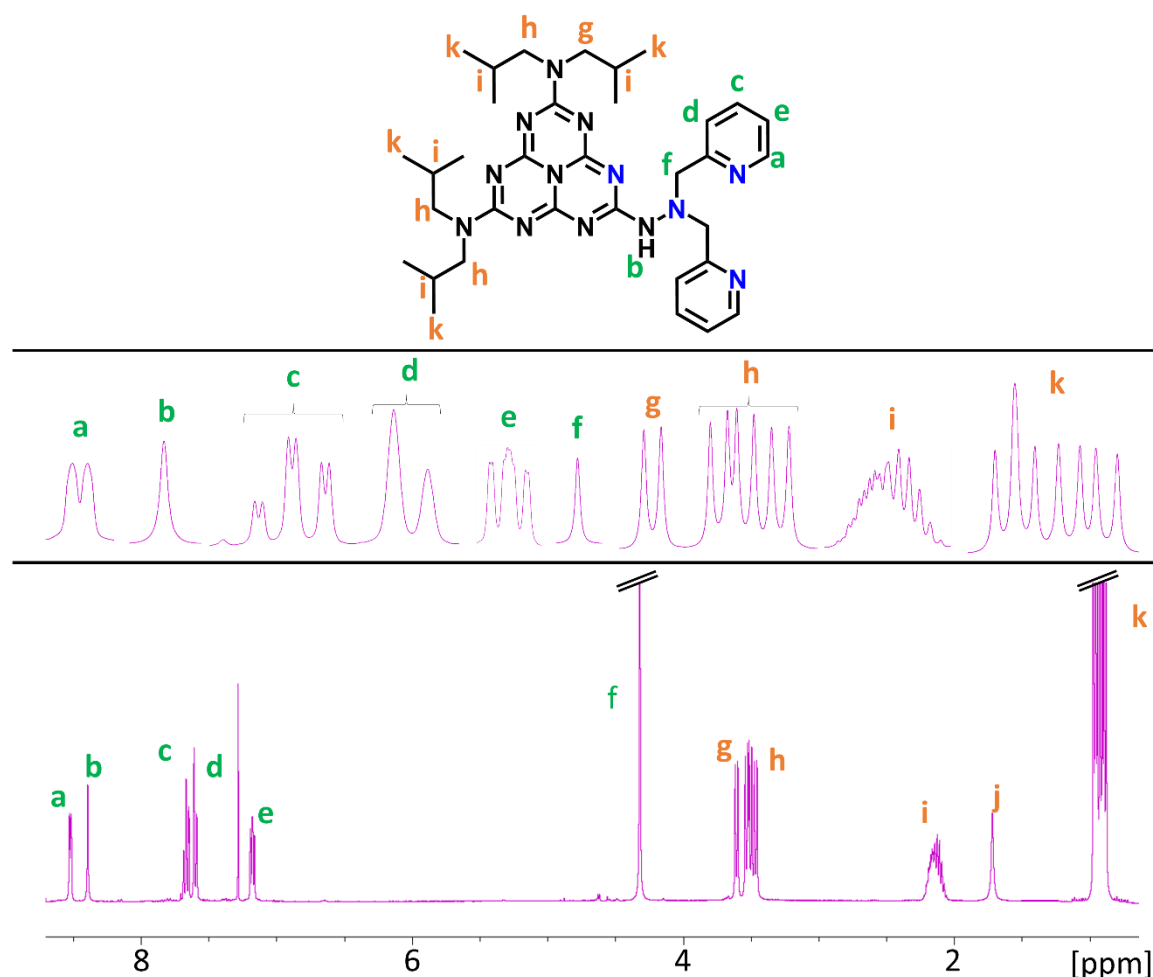


Figure VI-14: Spectre RMN du proton du ligand hept-hz-pic₂. En orange sont représentés les protons des isobutyles et en vert les protons des picolines. Solvant : CDCl₃

On constate que, comme pour hept-hz, les chaînes isobutyles ne sont pas équivalentes. Lorsque l'on compare les spectres enregistrés pour les deux ligands, on constate que les pics sont plus espacés dans le cas de hept-hz-pic₂ que ce qui pouvait être observé avec hept-hz. Cela est dû à l'encombrement stérique des groupements picolyles qui perturbent beaucoup plus les chaînes isobutyles, que les groupements méthyles. En raison de la libre rotation de la liaison N-N, les deux groupements picolyles sont équivalents. Afin de compléter la caractérisation, des analyses RMN du carbone 13 ont été réalisées. (Fig. VI-15). On observe aussi pour le spectre du carbone 13 l'équivalence entre les picolines. En revanche, les déplacements chimiques des carbones des

isobutyles sont moins affectés par l'ajout des picolines que ce qu'il a pu être observé avec le spectre du proton.

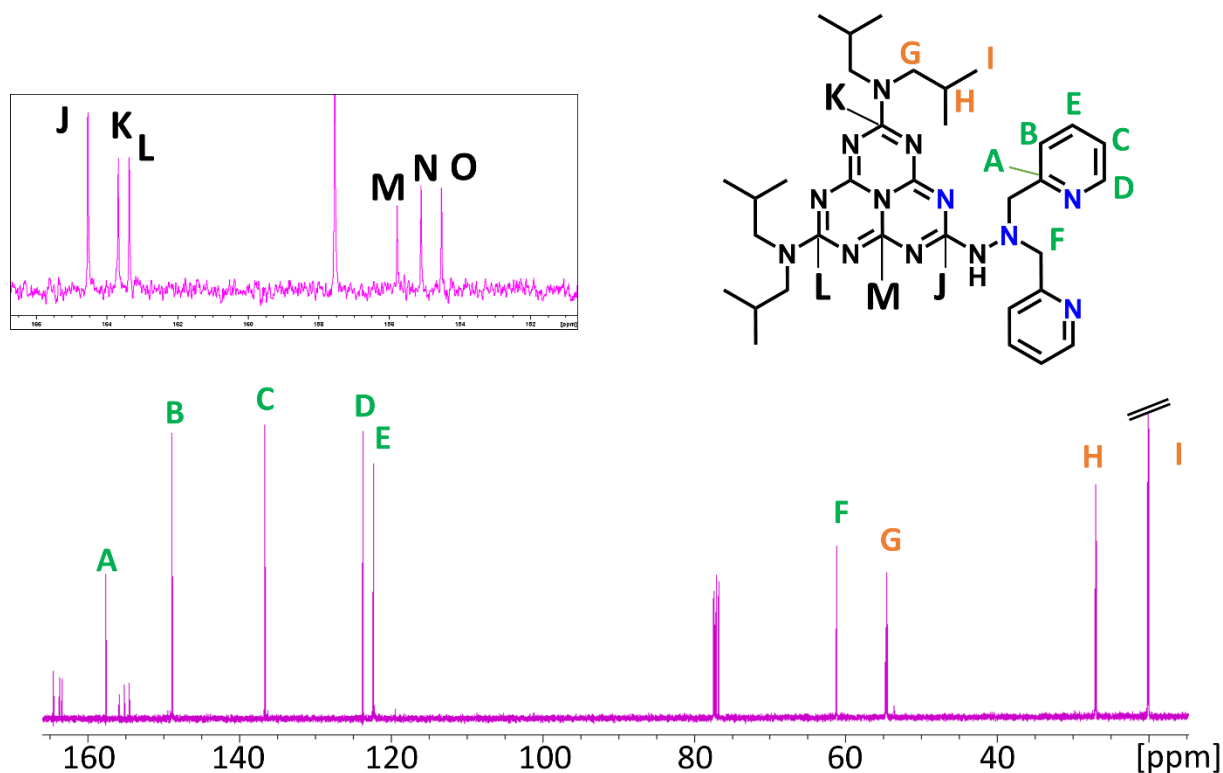


Figure VI-15: Spectre RMN du carbone 13 du ligand hept-hz-pic₂. En orange sont représentés les carbones des isobutyles, en vert les carbones des picolines et en noir les carbones de l'heptazine. Solvant : CDCl₃

Les carbones de l'heptazine sont tous non équivalents, traduisant de la dissymétrie de la molécule et de l'encombrement stérique des picolines. Sur le spectre bidimensionnel HMBC on observe des couplages entre les carbones de l'heptazine et les protons des substituants. Les carbones J, K et L sont couplés respectivement au proton de l'hydrazine et aux protons des CH₂ des isobutyles. Un quatrième carbone de l'heptazine, situé sur le « petit cycle » est aussi couplé au proton de l'hydrazine. Ce dernier couplage suggère que la forme tautomère, où le proton est situé sur l'azote de l'hydrazine est présente en solution.

Spectroscopie UV-Visible

Des analyses en spectroscopie UV-Visible ont été réalisées. (fig. VI-16) Le spectre obtenu est comparable en tous points avec le spectre de hept-hz. Le maximum d'absorption est situé à 271 nm (4,57 eV) (269 nm (4,61 eV) pour hept-hz) avec un coefficient d'absorption molaire de $89.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. On remarque aussi que l'épaule à 232 nm présent pour hept-hz est décalé à 245 nm dans le cas de hept-hz-pic₂. L'absence de bande d'absorption correspondant aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ peut être expliquée par la présence de l'hydrazine. En effet, les résultats en RMN

du ^{13}C ont montrés la présence de la forme tautomère. Celle-ci impacte l'énergie des orbitales de type n, faisant varier l'énergie de ces transitions.

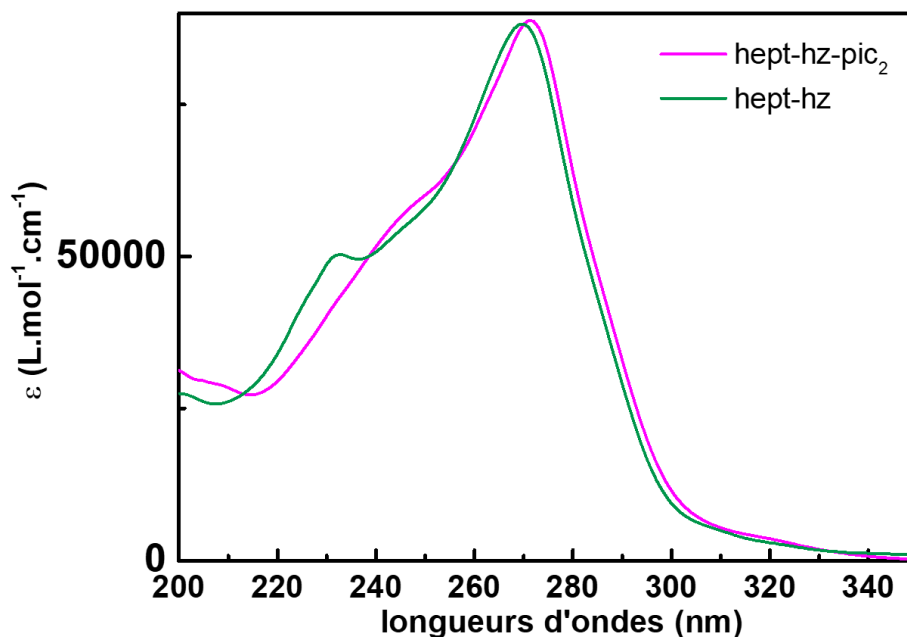


Figure VI-16: Spectre UV-Visible obtenu pour le ligand hept-hz-pic₂ dans l'acétonitrile.

A la vue de la forte similitude entre les deux ligands, la bande à 271 nm est elle aussi attribuée à des transitions dans les orbitales π et π^* . Des analyses de fluorescence ont été réalisées sur ce ligand, sans qu'aucune émission n'ait pu être enregistrée. Ce résultat est comparable à celui obtenu pour le ligand hept-hz et peut être attribué à la présence du vibreur NH, facilitant la relaxation vibrationnelle.

Electrochimie

Afin d'étudier les propriétés électrochimiques du ligand, des voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés avec le ligand en solution. (Fig. VI-17) Le ligand hept-hz-pic₂ présente deux vagues d'oxydations irréversibles. La première débute à 1,48 V/ENH et est attribuée à l'oxydation de l'amine tertiaire. La seconde a lieu à 2,25V/ENH et correspond à l'oxydation de l'heptazine. Ce nombre de vagues était attendu puisque le ligand hept-hz présente lui aussi deux vagues d'oxydation. On note cependant une légère variation des potentiels d'oxydations avec +0,04 V pour la première oxydation et de -0,29 V pour la seconde. Ainsi, l'échange des méthyles par des picolyles, affecte peu l'oxydation de l'amine tertiaire, mais facilite l'oxydation de l'heptazine.

En réduction, une seule vague de forte intensité est observée pour le ligand (-2,25 V). Après réduction, une faible oxydation peut être observée à 0,07 V/ENH. Cette réduction correspond à un transfert simultané de plusieurs électrons. Cette forte intensité est inhabituelle

pour ce type de composés et peut correspondre à une impureté en solution ou à une réaction catalytique. Toutefois, nous n'avons pas été en mesure d'expliquer l'origine de ce phénomène.

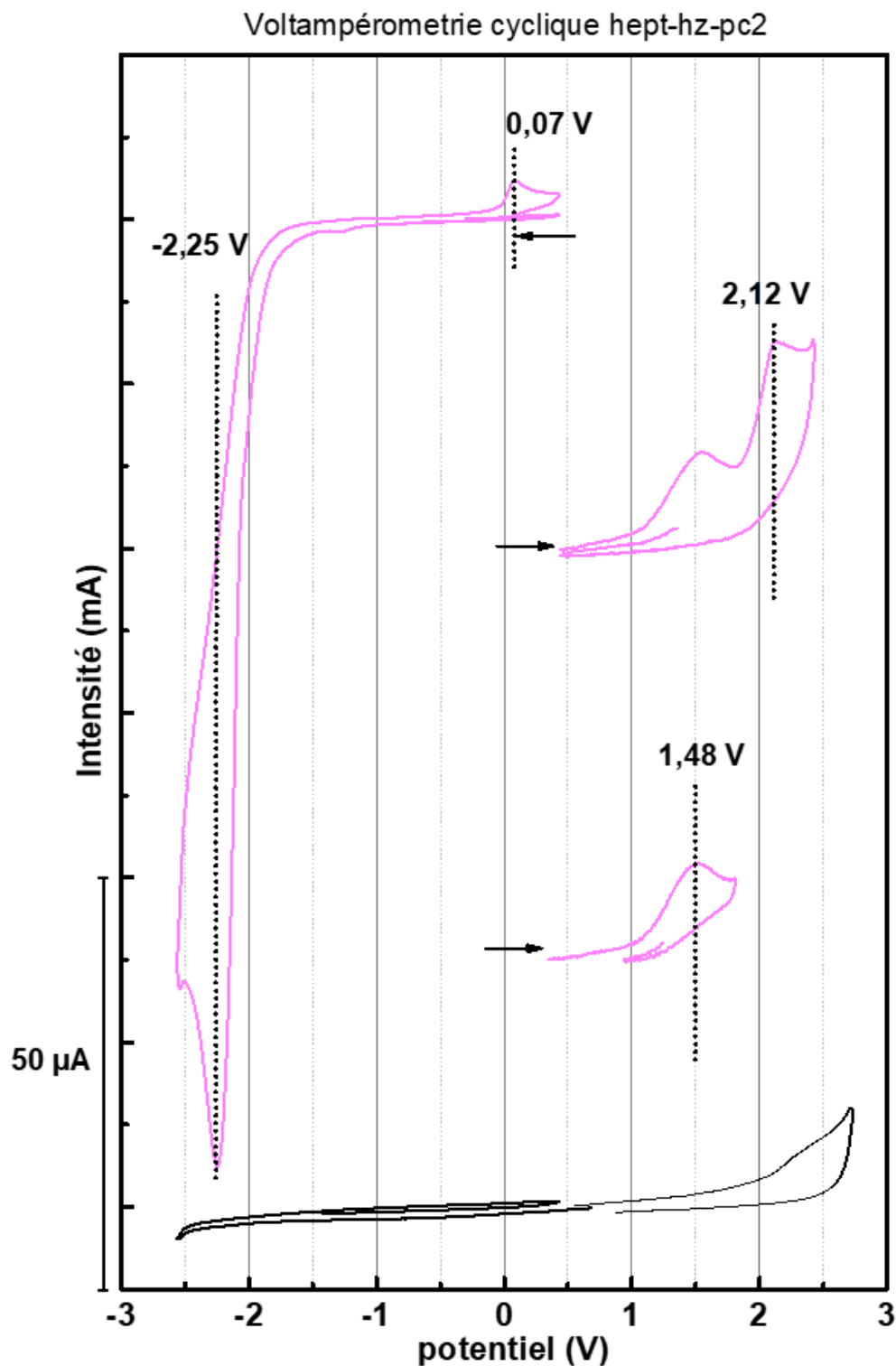


Figure VI-17: Voltampérogrammes cyclique de hept-hz-pc₂. Les voltampérogrammes ont été calibré vers ENH via le potentiel du ferrocène en solution.

Solvant : Acétonitrile. Electrolyte : [Bu₄NBF₄] = 0,1 M. Vitesse de balayage : 100mV/s. [hept-hz-pc₂] = 1,0 mM.

VI-C-2. Complexation avec $\text{Fe}(\text{OTf})_2$

Comme dans le cas des ligands de première génération, les études de complexation ont été réalisées avec le triflate de fer(II).

VI-C-2-a. Caractérisation

Spectroscopie UV-Vis

La complexation a été suivie par spectroscopie UV-Visible. Les spectres enregistrés lors de l'ajout des différents équivalents sont représentés figure V-18.

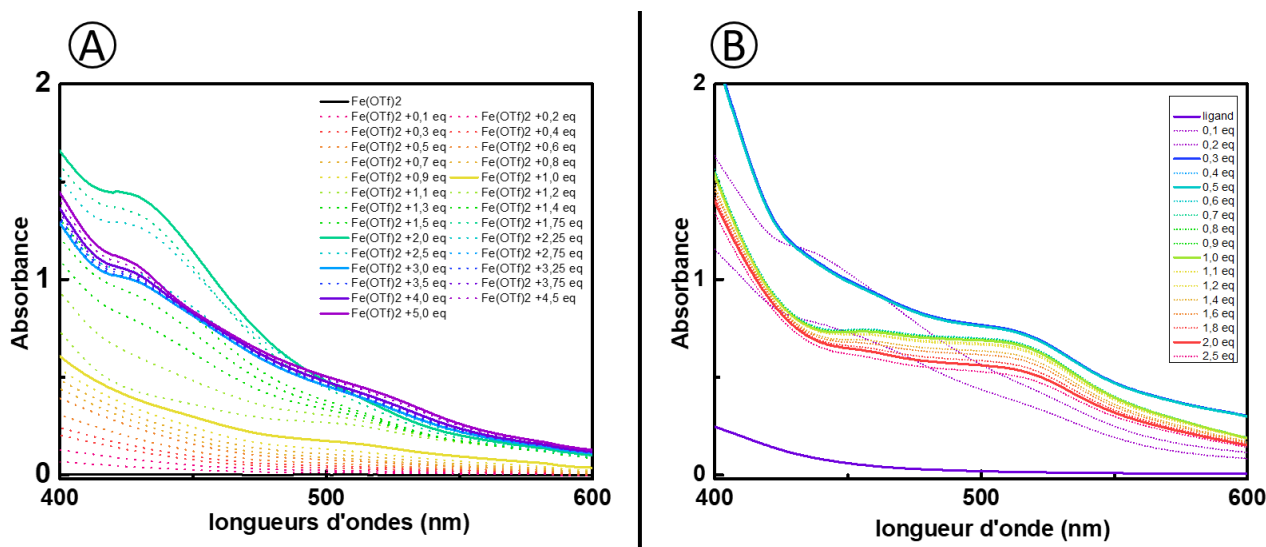


Figure VI-18: Spectres UV-Visible obtenues lors de l'ajout de différents équivalents de ligand sur $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (à gauche) et de l'ajout de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ sur le ligand (à droite). Solvant : acétonitrile. $[\text{Fe}(\text{OTf})_2]^i = 1.0 \text{ mM}$. $[\text{hept-hz-pic}_2]^i = 4,0 \text{ mM}$.

- (i) Lors de l'ajout d'un équivalent de ligand sur le fer, une augmentation de l'absorption est observée à 504 nm (2,46 eV), alors qu'à la même concentration le ligand n'absorbe pas. Cette absorption est alors attribuée au complexe formé.
- (ii) Lorsque plus d'un équivalent est ajouté, le spectre UV-visible continu d'évoluer, traduisant la formation de différentes espèces. Ainsi, lorsque deux équivalents sont ajoutés, le spectre présente un maximum d'absorption à 427nm (2,90 eV).
- (iii) Enfin, lorsque trois ou plus équivalents de ligands sont ajoutés, l'absorption n'évolue plus et le spectre observé présente une absorption moins intense à 427 nm.

Lors de l'ajout métal sur le ligand, les résultats sont légèrement différents. (fig. V-18-B) En effet, le spectre équivalent à (ii) est obtenu lorsque 0,2 équivalent de fer est ajouté sur le ligand. Lorsque 0,3 et 0,5 équivalents de fer sont présent en solution, les spectres correspondent aux spectres (iii). Enfin, après l'ajout d'un équivalent de fer, les spectres ne correspondent pas au spectre obtenu lors de l'ajout de ligand sur le fer. Dans ces conditions, les spectres obtenus

présentent deux bandes d'absorption, l'une à 504 nm et une seconde à 458 (2,70 eV) qui n'était pas observées précédemment. Enfin lorsqu'un excès de fer est ajouté, le spectre obtenu correspond au spectre (i).

Les absorptions sont comparables en matière d'énergie avec celles obtenues dans le cas des complexes avec hept-pz. En revanche, celles-ci ont des coefficients d'absorptions molaires plus élevés (250 à 1500 mol.cm⁻¹.L⁻¹). Ainsi, comme pour les complexes avec hept-pz, ces bandes d'absorptions sont attribuées à des transferts de charges métal-ligands.

La différence entre les résultats obtenus en fonction de l'ordre d'ajout des réactifs donne différentes informations :

- Différents complexes sont formés à partir du triflate de fer (II) et du ligand hept-hz-pic₂. L'un correspondant à une stœchiométrie 1 :1, le second à une stœchiométrie 2 ;1 et un troisième avec un plus grand nombre de ligands autour du métal.
- Il existe un équilibre entre ces espèces. Cependant, l'équilibre est décalé vers le complexe avec deux ligands pour un métal.

La présence de plusieurs stœchiométries peut être expliquée par l'architecture du ligand. En effet, en RMN, il a été constaté que la liaison N-N de l'hydrazine était en libre rotation. Ainsi, celui-ci peut adopter une conformation formant un ligand tridentate, où la complexation se fait uniquement via les azotes de l'hydrazine et des pyridines. (Fig. V-19)

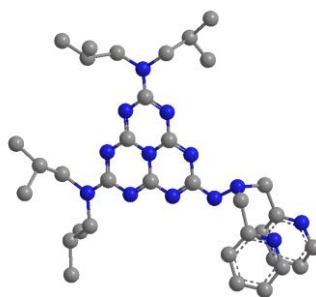


Figure VI-19 : Dessin chemdraw de la structure proposée pour le ligand hept-hz-pic₂ « ouvert ». En gris sont représentés les atomes de carbones, en bleu les atomes d'azotes, les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de visibilité.

Spectrométrie de masse

Des analyses en spectrométrie de masse ont été réalisées, lorsque les réactifs sont introduits dans les proportions 1 :1, afin de déterminer quelles sont les espèces présentes en solution. Sur la figure V-20 sont représentés les spectres expérimentaux et théoriques pour le complexe $[\text{Fe}(\text{hept-hz-pic}_2)](\text{OTf})^+$. On observe ainsi la présence de fer avec le pic présent à $(m/z)_{\text{max}}-2$ caractéristique de la présence de l'isotope ^{54}Fe .

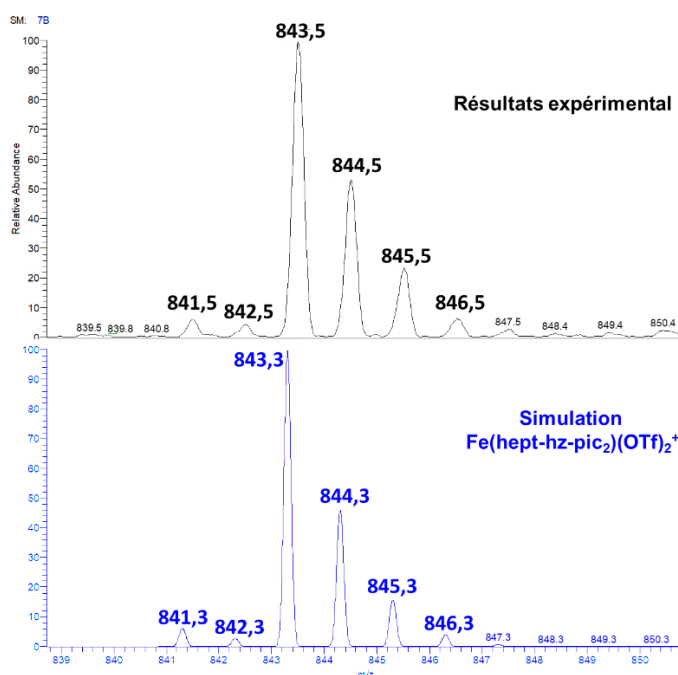


Figure VI-20 : Spectre de spectrométrie de masse pour le complexe $[\text{Fe}(\text{hept-hz-pic}_2)](\text{OTf})_2^+$. En noir sont représentés les résultats expérimentaux et en bleu une simulation.

Cette analyse permet d'affirmer que le complexe $\text{Fe}(\text{Hept-hz-pic}_2)^{2+}$ est présent en solution. Lors de l'analyse, de nombreux pics correspondant à d'autres espèces ont été enregistrés sans qu'il soit possible de les attribuer. Cependant, la spectrométrie de masse n'étant pas quantitative, elle n'apporte pas d'information sur la pureté du composé. Ainsi, d'autres analyses sont réalisées.

Spectroscopie RMN

Si le ligand hept-hz-pic₂ coordonne le métal de la même manière que hept-hz, alors les spectres RMN du proton des complexes obtenus avec les ligands hept-hz et hept-hz-pic₂ devraient être comparables. En effet, ils portent tous deux un hydrogène sur l'azote de l'hydrazine en α de l'heptazine et des protons aliphatiques liés à l'hydrazine (méthyles dans le cas de hept-hz et CH₂ dans le cas de hept-hz-pic₂). Ainsi, si le métal se place à la même position, alors il devrait impacter ces protons de la même manière.

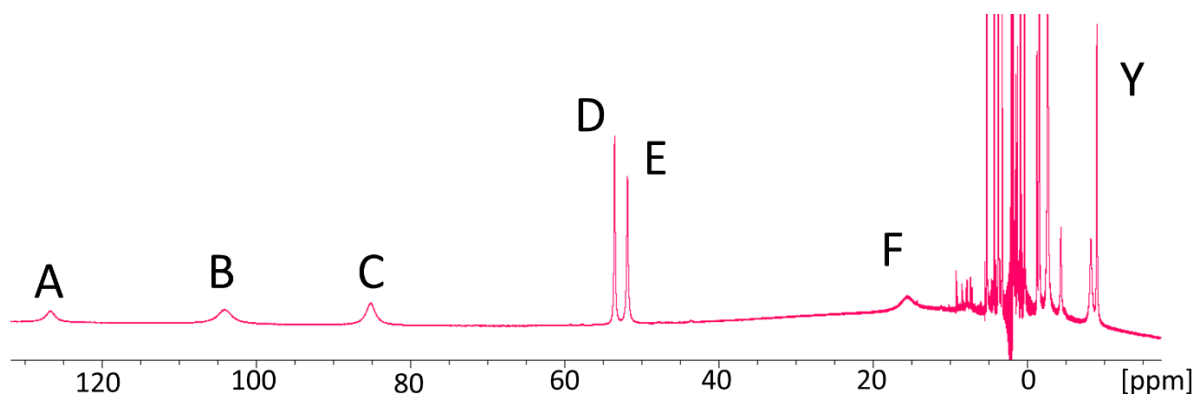


Figure VI-21: Spectre RMN paramagnétique du proton pour hept-hz-pic₂ et Fe(OTf)₂ dans les proportions 1:1. Solvant Acétonitrile-d₃.

On note dans un premier temps que l'échantillon caractérisé est paramagnétique, témoignant de l'état haut spin du complexe. Aussi, le spectre est étendu sur 140 ppm ce qui est comparable à ce qui était obtenu dans le cas de hept-hz, où celui-ci s'étendait sur 120 ppm. Dans les déplacements chimiques positifs, on observe la présence de deux pics (**D** et **E**) bien définis entre 50 et 55 ppm, là où le complexe avec hept-hz en présentait un, plus large. De même, le pic **B** est aussi observé pour le complexe Fe(hept-hz)²⁺. Ces résultats mènent à penser que les liaisons métal/ligand qui étaient présentes pour Fe(hept-hz)²⁺ sont aussi présentes pour Fe(Hept-hz-pic₂)²⁺. Le nombre de pics obtenus étant plus important qu'avec hept-hz, les pics supplémentaires (**A**, **C**, **F** et **Y**) peuvent être attribués aux pyridines. Cela suggère que les pyridines sont dans la sphère de coordination du fer. Cependant, avec l'insertion des picolines dans la structure du ligand, le nombre de protons attendus proches du centre paramagnétique est de 13. Or, on observe 9 pics dans la zone paramagnétique du spectre (zone positive + zone négative). Des spectres sont alors enregistrés à différentes températures afin de constater si des pics supplémentaires peuvent être observés. (fig. V-22). Cependant, aucun pic supplémentaire n'est observé. On remarque en revanche que les pics aux plus hauts déplacements chimiques sont les plus affectés par la variation de température.

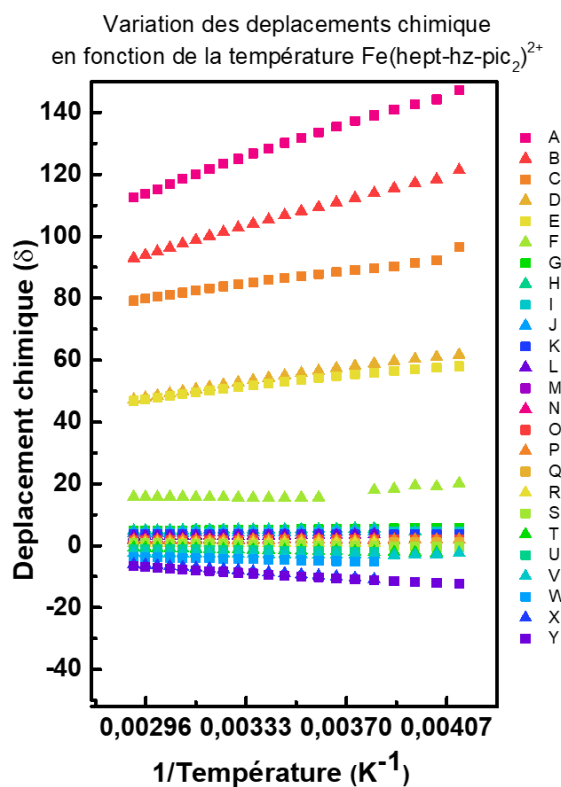


Figure VI-22: Graphiques représentatifs de la variation du déplacement chimique des protons des complexes $[\text{Fe}(\text{hept-hz-pic}_2)]^{2+}$ en fonction de l'inverse de la température.

Etude électrochimique

Afin d'étudier les propriétés électrochimiques des complexes, des voltampérométries cycliques ont été réalisés avec différents rapports métal/ligand. La figure V-23 présente les voltampérogrammes lorsque le ligand et le métal sont en proportion 2 :1. En oxydation, deux vagues successives sont enregistrées, une première réversible avec $E = 0,69$ V et une seconde irréversible à 2,38 V. En réduction, on observe cinq vagues successives, toutes irréversibles. On compte parmi elles trois vagues majoritaires à -1,10 V, -1,87 V et -2,38 V et deux, de plus faible intensité, à -1,47 et -2,19 V.

Voltampérométrie cyclique [hept-hz-pic] = 1,0 mM ; [Fe(OTf)] = 0,5mM

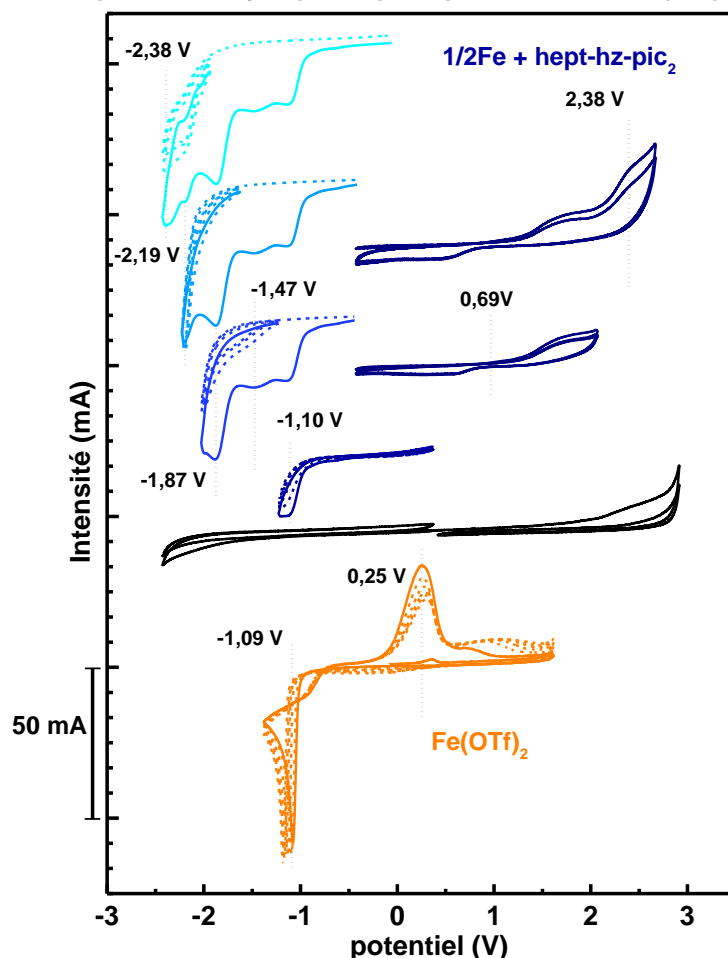


Figure VI-23 : Cyclovoltampérométries du triflate de fer^{II} (orange), du ligand et du fer(II) en solution dans les proportions 2 :1. Ces cyclovoltampérométries ont été enregistrées à 100mV/s dans une solution saline d'acétonitrile. Electrolyte : [Bu₄NBF₄] = 0,1M [Fe(OTf)₂] = 1,0 mM. Les potentiels ont été calibrés vs ENH via le potentiel du ferrocène.

La figure V-24 représente les voltampérométries lorsque le ligand et le métal sont en proportion 1:1. On observe à nouveau deux oxydations, la première réversible à 0,95 V et la seconde irréversible à 2,03 V. En réduction, on observe trois vagues successives. La première a lieu à -1,02V et mène à deux vagues d'oxydation successives à 0,23 V et 0,59 V. La seconde vague, de plus faible intensité, est irréversible et a lieu à -1,84V. Une dernière vague irréversible a lieu à -2,45 V.

Les voltampérométries obtenus pour les différentes concentrations de fer n'étant pas identiques, cela confirme que deux complexes aux stœchiométries différentes peuvent être formés. Lorsque le rapport des concentrations est de 2 :1, toutes les vagues sont irréversibles et de différentes intensités. Ces différentes vagues indiquent que les transferts d'électrons ont lieu successivement sur le complexe, à l'inverse de ce qui était observé avec le fer ou ligand isolé, où l'on enregistrait des transferts de plusieurs électrons.

Voltampérométrie cyclique [hept-hz-pic] = 1,0 mM ; [Fe(OTf)] = 1,0 mM

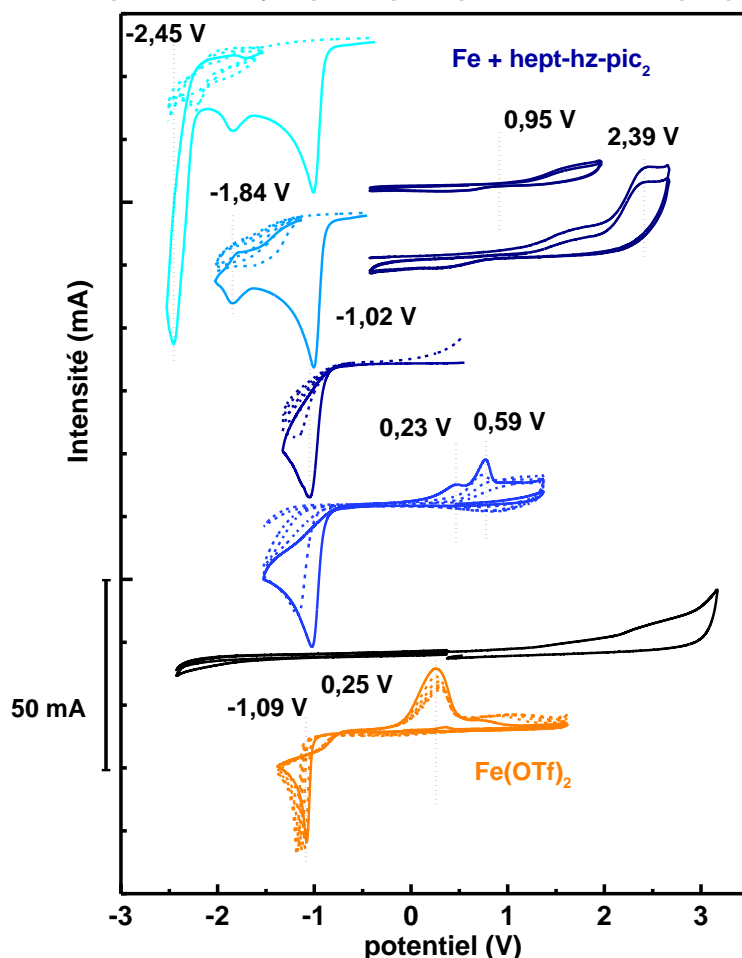


Figure VI-24: Cyclovoltampérogrammes du triflate de fer^{II} (orange), du ligand et du fer(II) en solution dans les proportions 2 :1. Ces cyclovoltampérogrammes ont été enregistrés à 100mV/s dans une solution saline d'acétonitrile. Electrolyte : [Bu₄NBF₄] = 0,1M [Fe(OTf)₂] = 1,0 mM. Les potentiels ont été calibrés vs ENH via le potentiel du ferrocène.

Lorsque les réactifs sont dans les mêmes proportions, alors uniquement deux vagues sont enregistrées. La première vague, avec un potentiel proche de celui du fer (II) en solution, correspond probablement à la réduction à deux électrons du Fe²⁺ en Fe⁰. Les deux oxydations successives qui suivent cette vague peuvent correspondre aux oxydations de l'espèce réduite avec deux conformations différentes. Après plusieurs cycles, l'intensité des vagues et les potentiels sont modifiés, ce qui indique d'une dégradation de l'espèce au cours des différents cycles. La vague suivante, à -1,63 V, doit correspondre à un transfert d'un électron au niveau du ligand. La dernière vague, à -2,24 V correspond à un transfert de plusieurs électrons sur le ligand.

En oxydation, les résultats sont comparables. La première vague enregistrée est toujours réversible, mais varie en potentiel (1 :1 → 0,95 V, 2 :1 → 0,69 V). Ces différences signifient que lorsque les proportions sont de 1 :1, l'état d'oxydation 2+ du métal est stabilisé. Cela peut provenir de la complexation avec l'heptazine qui, si celle-ci est un ligand π-attracteur, augmenterait la

densité électronique du fer. La seconde oxydation enregistrée varie peu en potentiel et est attribuée à l'oxydation du ligand complexé.

VI-C-3. Complexation avec $\text{Co}(\text{OTf})_2$

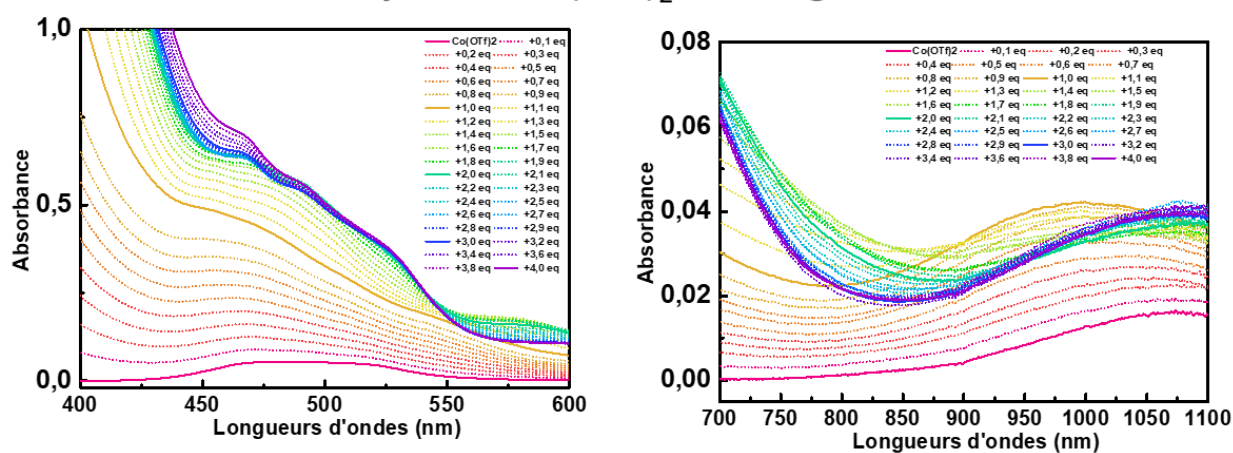
De la même manière qu'avec le triflate de fer, le ligand hept-hz-pic₂ a été utilisé pour complexer le triflate de cobalt(II).

VI-C-3-a. Caractérisation

Spectroscopie UV-Visible

Des spectres d'absorptions UV-Visible avec différents rapports de concentrations entre le métal et le ligand ont été réalisés. (Fig. V-25) Lors de l'ajout d'un équivalent de ligand sur de cobalt, on voit apparaître une bande d'absorption à 465 nm (2,67 eV) et une seconde à 989 nm (1,25 eV), alors que le ligand n'absorbe pas à la même concentration. Lorsque deux équivalents de ligands sont ajoutés, le spectre évolue et de nouvelles bandes sont observées à 465 nm, 480 nm, 430 nm, 580 nm et 1075 nm. Après l'addition de deux équivalents, il n'y a plus d'évolution.

Ajout de $\text{Co}(\text{OTf})_2$ sur le ligand



Ajout du ligand sur $\text{Co}(\text{OTf})_2$

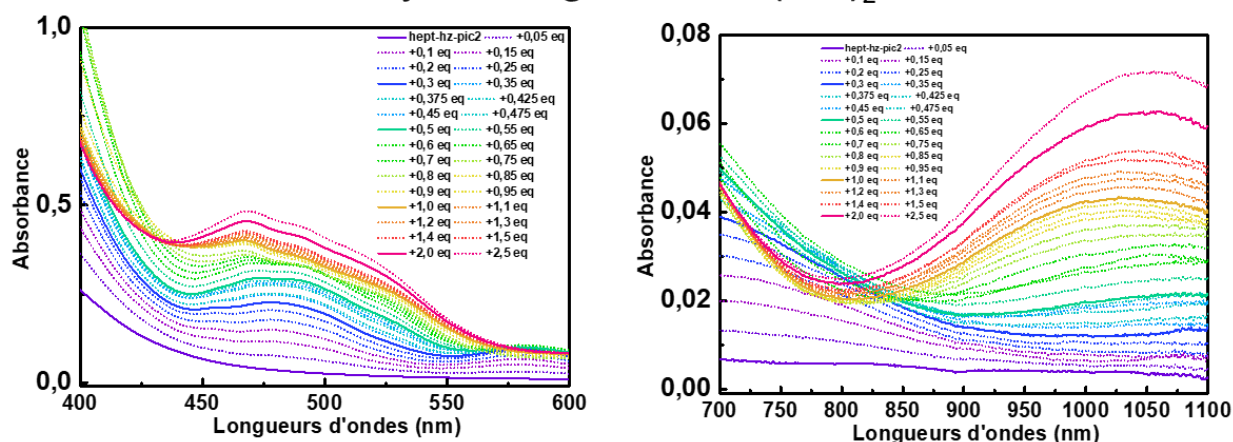


Figure VI-25 : Spectres UV-Visible obtenues lors de l'ajout de différents équivalents de ligand sur $\text{Co}(\text{OTf})_2$ (haut) et de l'ajout de $\text{Co}(\text{OTf})_2$ sur le ligand (bas). Solvant : acétonitrile. $[\text{Co}(\text{OTf})_2]^i = [\text{hept-hz-pic}_2]^i = 4,0 \text{ mM}$.

Lorsque le métal est ajouté sur le ligand, il est plus facile de discerner les différentes espèces. Ainsi, une espèce est observée lorsque le ligand et le métal sont introduits dans les rapports 2 :1. Elle présente trois maximums d'absorptions à 480 nm (2,58 eV), 580 nm (2,14 eV) et 1075 nm (1,15 eV). Lorsqu'un équivalent de cobalt est ajouté, le spectre correspondant présente une absorption à 465nm. Enfin, lorsque plus de cobalt est introduit, aucune évolution n'est observée.

Ces résultats montrent que deux espèces, existent en équilibre, avec un ou deux ligands autour du métal. Les bandes d'absorption UV-Visible qui leur correspondent sont comparables à ce qui pouvait être observé dans les cas des complexations avec hept-pz et hept-hz. Elles sont alors aussi attribuées à des transitions d-d.

La présence de plusieurs transitions d-d permet d'utiliser les diagrammes de Tanabe-Sugano. (Fig. V-26) Ces diagrammes correspondent à des complexes octaédriques avec des ligands identiques. Nos complexes n'étant pas symétriques, les valeurs obtenues seront approximatives. Toutefois, l'étude de ces diagrammes (dans notre cas, le diagramme correspondant aux ions d^7) permet d'estimer la nature des interactions et du champ de ligand.

On constate que pour les deux espèces, toutes les transitions observées sont expliquées par les diagrammes. Le diagramme correspondant au complexe obtenu dans les proportions 1 :1 montre la présence d'une transition de faible énergie (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) de deux transitions de même énergie (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ et ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$), ce qui explique que seulement deux bandes d'absorption sont observées. Lorsque deux équivalents de ligand sont en présence d'un équivalent de métal, alors le diagramme montre la présence de trois transitions d'énergie différentes. (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ et ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$), ce qui est conforme à ce qui est observé.

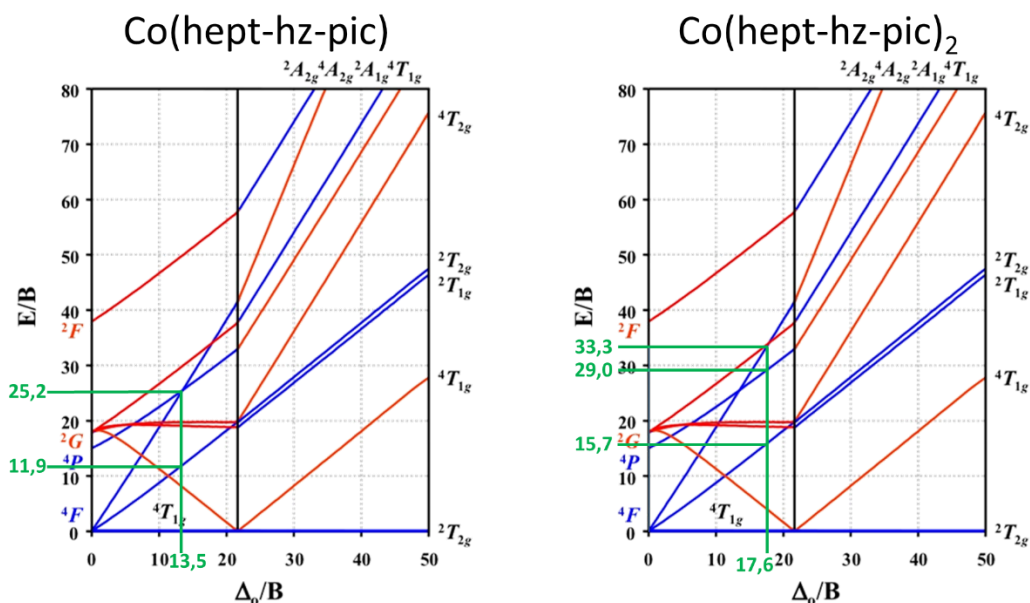


Figure VI-26: Diagramme de Tanabe-Sugano pour la configuration électronique d^7 . En bleu sont représentés les états accessibles depuis l'état fondamental et en rouge les états inaccessibles. Les lignes vertes servent de guides visuels

Dans chaque cas, le cobalt est dans un état haut spin, ce qui est en accord avec les résultats décrits dans la littérature pour les complexes du type $\text{Co}(\text{bis}(\text{picolyl})\text{amine})_2^{2+}$.⁴ Les valeurs de E/B obtenues grâce au diagramme permettent de trouver le paramètre de Racah correspondant. On obtient ainsi pour $\text{Co}(\text{hept-hz-pic}_2)$ des valeurs de B de 0,105 eV et 0,106 eV pour les transitions à 11,9 eV et 25,2 eV. Pour $\text{Co}(\text{hept-hz-pic}_2)_2$, les valeurs de 0,074 eV, 0,075 eV et 0,077 eV sont obtenues pour les transitions à 1,15 eV, 214 eV et 2,58 eV. Les valeurs moyennes de ces paramètres permettent alors de calculer le paramètre de champ cristallin Δ_o approximatif pour chaque espèce. On obtient ainsi des valeurs de 1,42 eV et 1,32 eV pour les espèces $\text{Co}(\text{hept-hz-pic}_2)$ et $\text{Co}(\text{hept-hz-pic}_2)_2$.

Les valeurs des paramètres de Racah B , obtenus pour $\text{Co}(\text{hept-hz-pic}_2)$ et $\text{Co}(\text{hept-hz-pic}_2)_2$, sont toutes deux inférieures à celles obtenues pour les complexes avec hept-pz. Cela indique que la nature des liaisons métal/ligand est plus covalente lorsque le ligand hept-hz-pic₂ est utilisé. Cependant, il faut tenir compte du fait que les valeurs obtenues sont approximatives, car nos complexes ne sont pas symétriques, ils contiennent des ligands pyridine, des ligands amine, des ligands heptazine, et (dans le cas du complexe 1 :1) des acétonitriles qui complètent la sphère de coordination. Ainsi, ces données sont purement qualitatives et ne permettent en aucun cas de tirer des conclusions quant à la nature du ligand et sa position dans la série spectrochimique.

Spectrométrie de masse

Des analyses de spectrométrie de masse ont été réalisées afin de préciser quelle sont les espèces en solution. (Fig. V-27) Bien que le spectre expérimental soit de mauvaise résolution, on distingue le massif isotopique correspondant au complexe $[\text{Co}(\text{hept-hz-pic}_2)]^{2+}$ représenté dans la simulation.

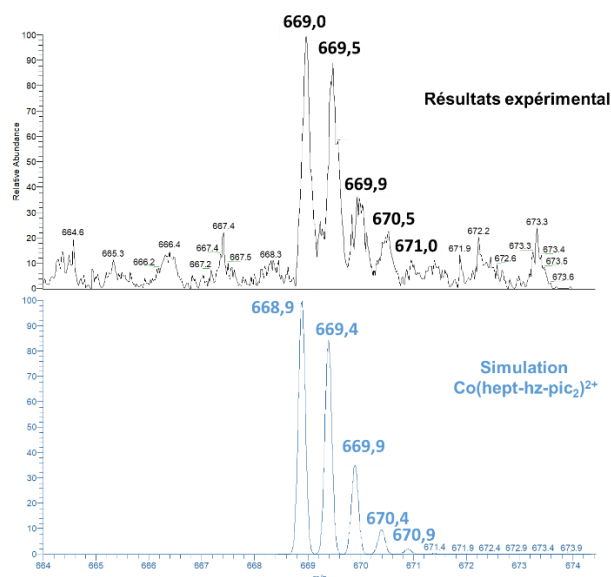


Figure VI-27 : Spectre de spectrométrie de masse pour le complexe $[\text{Co}(\text{hept-hz-pic}_2)]^{2+}$. En noir sont représentés les résultats expérimentaux et en bleu une simulation.

Lors de cette analyse, de nombreux pics ne correspondant pas aux espèces attendues ont été observés. Toutefois, les analyses de spectrométrie de masse n'étant pas quantitatives, elles ne nous permettent pas d'évaluer la concentration du complexe en solution.

Spectroscopie RMN

Pour mieux caractériser l'espèce formée lorsque les réactifs sont dans les proportions 1 :1, des analyses RMN ont été réalisées. (Fig. V-28). On constate que le spectre obtenu est étendu sur 200ppm, comme ce qui était observé avec les précédents ligands. Ce qui suggère que le cobalt est dans un état haut spin, ce qui est en accord avec les analyses des diagrammes de Tanabe-Sugano.

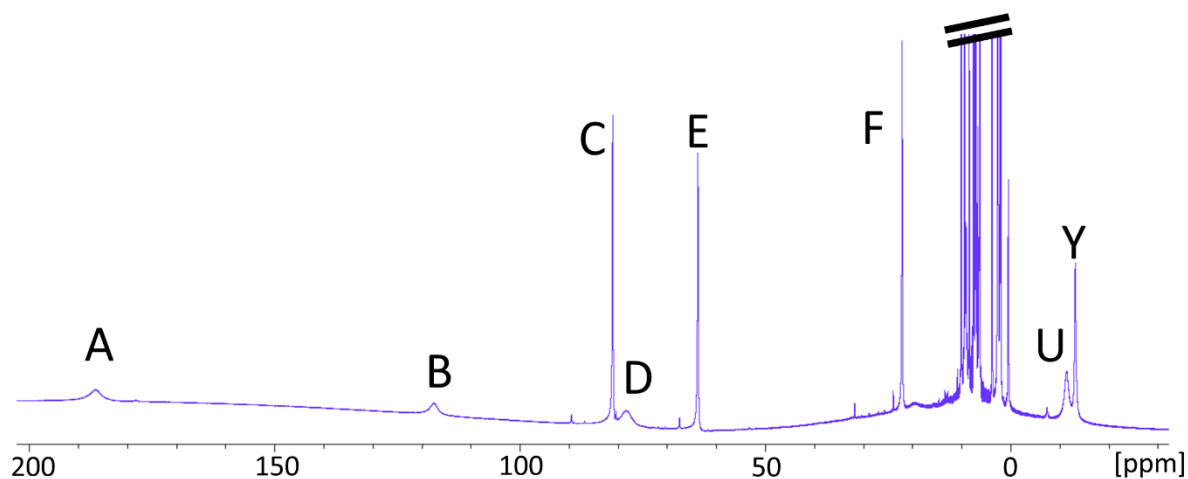


Figure VI-28: Spectre RMN paramagnétique du proton pour hept-hz-pic2 et Co(OTf)₂ dans les proportions 1:1. Solvant Acétonitrile-d₃.

D'autre part, on observe dans la zone paramagnétique positive trois pics bien définis (**C**, **E** et **F**) et trois pics larges (**A**, **B** et **D**). Dans la zone négative on observe un pic bien défini et un pic plus large. Comme pour le complexe avec le fer, le nombre de pics observés (8) dans les zones paramagnétiques ne correspond pas avec le nombre de protons présents autour du centre paramagnétique (13). Des spectres ont été enregistrés à différentes températures sans qu'aucun pic supplémentaire ne soit observé. Sur la figure V-29 sont tracés les déplacements chimiques obtenus en fonction de l'inverse de la température. On remarque ainsi que les protons les plus proches du centre paramagnétique sont les protons **A**, **B** et **U**. Ces déplacements chimiques correspondent aux pics les moins définis.

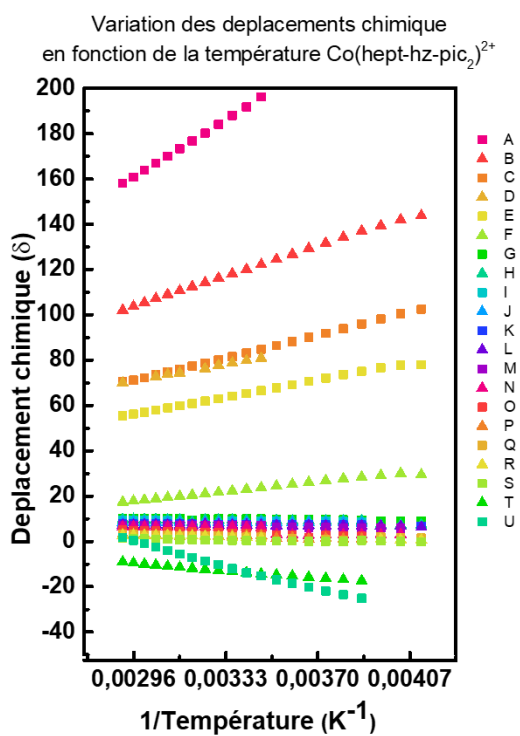


Figure VI-29: Graphiques représentatifs de la variation du déplacement chimique des protons des complexes $[\text{Co}(\text{hept-hz-pic}_2)]^{2+}$ en fonction de l'inverse de la température.

Etude électrochimique

Afin d'étudier les propriétés électrochimiques des complexes, des voltampérométries cycliques ont été réalisés avec différents rapports métal/ligand. Dans la figure V-30 sont réunis les voltampérogrammes correspondant aux complexes formés lorsque le ligand et le métal sont en proportion 2 :1.

Voltampérométrie cyclique [hept-hz-pic] = 1,0 mM ; [Co(OTf)]=0,5mM

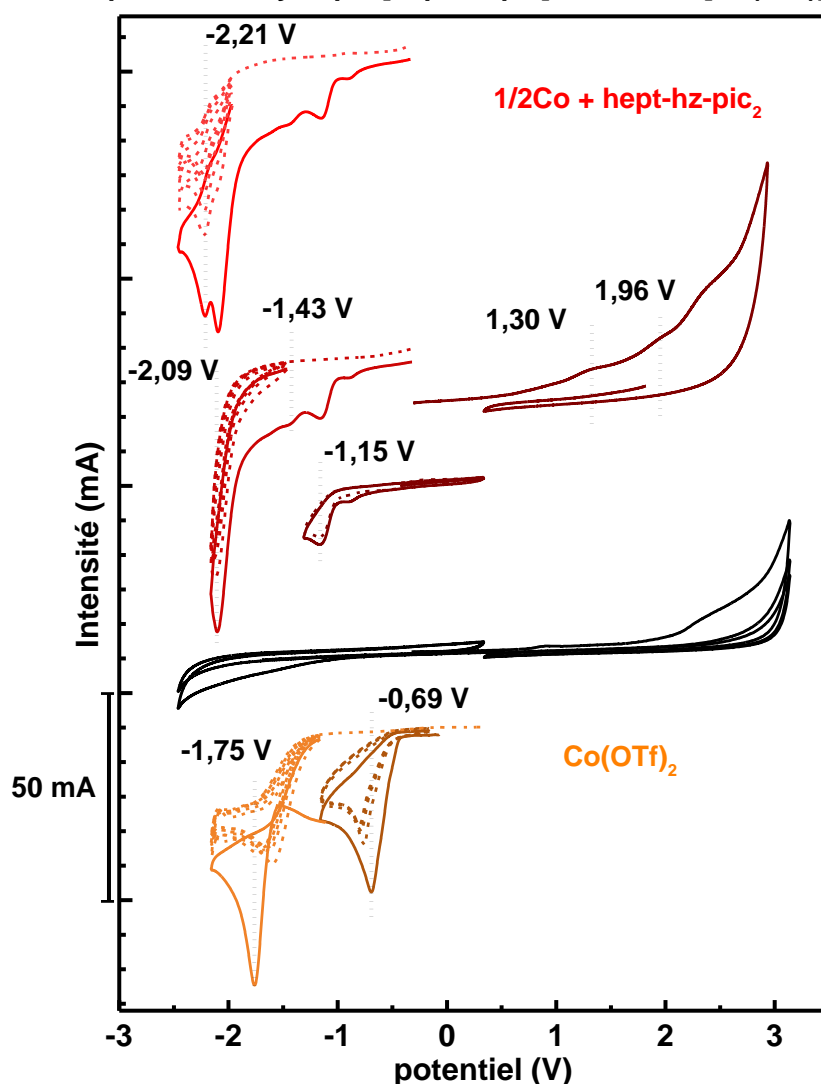


Figure VI-30 : Cyclovoltampérogrammes du triflate de cobalt(II)' (orange), du ligand et du Co(II) en solution dans les proportions 2 :1. Ces cyclovoltampérogrammes ont été enregistrés à 100mV/s dans une solution saline d'acétonitrile. Electrolyte : [Bu₄NBF₄] = 0,1M [Co(OTf)₂] = 1,0 mM. Les potentiels ont été calibrés vs ENH via le potentiel du ferrocène.

Quatre réductions irréversibles sont enregistrées lorsque le ligand et le métal sont introduits dans les proportions 2 :1. La première a lieu à -1,15 V, la seconde à -1,43 V, la troisième à -2,09 V et la dernière à -2,21 V. En oxydation, on observe des vagues aux cinétiques très lentes à 1,30 V et 1,96 V.

La figure V-31 réunit les voltampérogrammes enregistrés lorsque le métal et le ligand sont introduits dans des proportions équimolaires. Cinq vagues de réductions irréversibles sont enregistrées, à -0,79 V, -1,18 V, -1,42 V, -2,05 V et -2,20 V et aucune vague d'oxydation n'est clairement visible.

Voltampérométrie cyclique [hept-hz-pic] = 1,0 mM ; [Co(OTf)]=1,0 mM

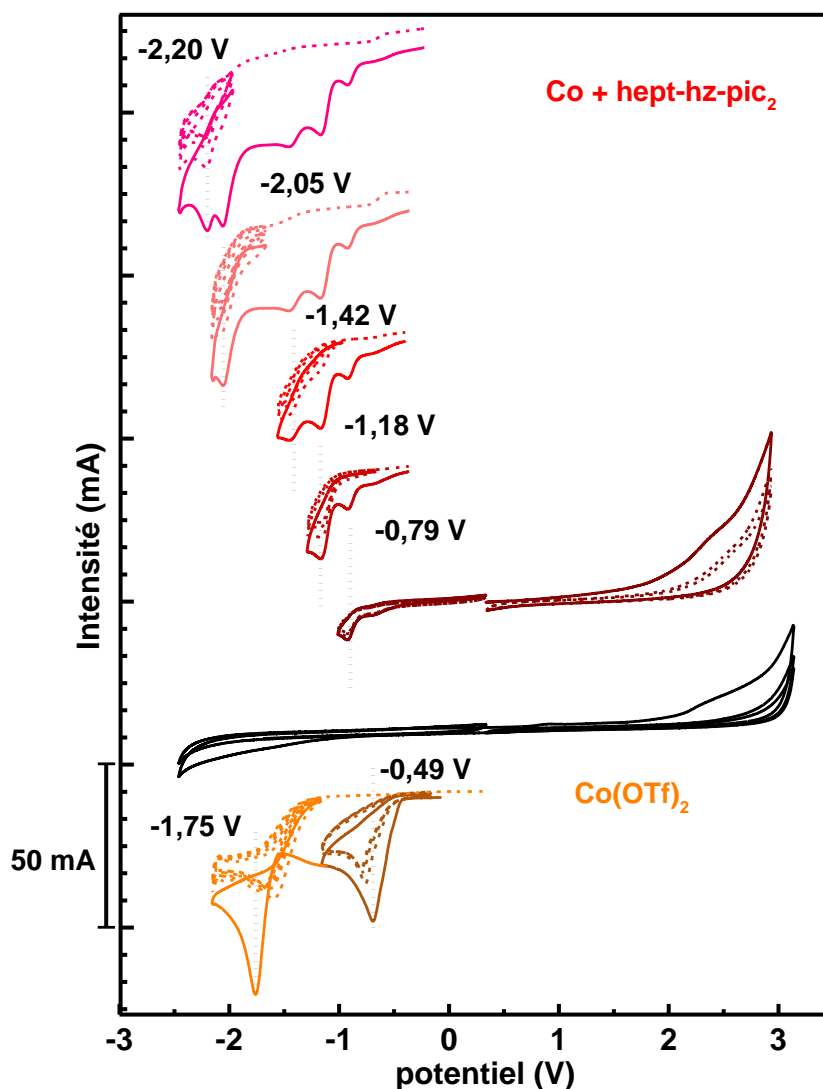


Figure VI-31 : Cyclovoltampérogrammes du triflate de cobalt(II) (orange), du ligand et du Co(II) en solution dans les proportions 1 :1. Ces cyclovoltampérogrammes ont été enregistrés à 100mV/s dans une solution saline d'acétonitrile. Electrolyte : $[\text{Bu}_4\text{NBF}_4] = 0,1\text{M}$ $[\text{Co(OTf)}_2] = 1,0\text{ mM}$. Les potentiels ont été calibrés vs ENH via le potentiel du ferrocène.

Les oxydations observées pour le complexe Co(hept-hz-pic)_2 étant proches des oxydations observées pour le ligand, elles sont attribuées à l'oxydation de l'heptazine. Pour ce même complexe, les deux réductions irréversibles qui ont lieu à -2,09 V et -2,21 V sont aussi attribuées au ligand, pour lequel on observe une réduction de forte intensité à 2,25V. Les deux réductions à -1,15 V et -1,43 V doivent correspondre aux réductions successives du Co^{II} en Co^{I} puis en Co^0 . La faible intensité de ces vagues, par rapport à ce qui peut être observé pour Co(OTf)_2 , est expliquée par le fait que la concentration du cobalt est de 0,5mM.

Lorsque les réactifs sont dans les proportions 1 :1, aucune oxydation n'est observée, ce qui peut être expliqué par la formation d'une liaison entre le métal et un ligand π -accepteur (l'heptazine), augmentant la densité électronique du métal. En réduction, on voit que de nombreuses vagues peuvent être attribuées au complexe $\text{Co}(\text{hept-hz-pic}_2)_2$, c'est notamment le cas pour les vagues observées à -1,18 V, -1,42 V, -2,05 V et -2,20 V. Toutefois les deux vagues à 2,05 V et 2,20 V sont relativement constantes en intensité alors que les autres vagues augmentent. Cela mène à penser que les deux espèces sont en équilibre en solution et que les pics de réduction aux plus hauts potentiels correspondent plutôt à l'espèce $\text{Co}(\text{hept-hz-pic}_2)$, alors que ceux plus bas en potentiel correspondent à l'espèce avec deux hept-hz-pic₂ dans la sphère de coordination.

VI-D. Conclusion

Lors de l'analyse du ligand hept₃-pz, de nombreux résultats sont en accord avec ceux précédemment décrits par Adrien Zambon¹ (élargissement de la bande d'absorption UV-Visible, augmentation du déplacement de Stokes et du rendement quantique). En revanche, en électrochimie, les réductions sont irréversibles dans notre cas alors qu'elles sont réversibles dans le cas d'A. Zambon. La présence du pyrazole est l'unique différence entre hept₃-pz et les oligomères décrits dans la littérature. Ainsi, on peut en déduire que le caractère irréversible des réductions est probablement dû à la présence de ce groupement, permettant un réarrangement moléculaire après l'ajout d'un ou plusieurs électrons.

Lorsque ce ligand est mis en présence de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ pour complexation du cation Ru^{2+} , plusieurs constats peuvent être effectués. On observe d'abord que si le complexe est formé, il est en très faible quantité et soluble dans l'eau. Aussi, nous avons pu constater la dégradation du trimère via la présence d'heptazine et de dimère d'heptazine après réaction. Le substituant pyrazole, peut être une explication de cette dégradation. En effet, celui-ci a déjà été utilisé comme groupement partant de l'heptazine⁵. Les conditions utilisées lors de la complexation peuvent aussi être à l'origine de la dégradation. En effet, bien que hept₃-pz et le trimère d'Adrien Zambon soient stables à l'air, l'augmentation de la température et la présence d'un métal en solution peuvent provoquer la dégradation spontanée ou catalysée (par le Ru) du ligand.

Un second ligand, hept-hz-pic₂, a été synthétisé pour empêcher l'apparition d'équilibre entre plusieurs stœchiométries. Ce ligand tétradentate a des propriétés comparables au ligand hept-hz précédemment analysé et commenté. Suite à la complexation avec les cations Fe^{2+} et Co^{2+} , plusieurs espèces ont pu être observées. Pour chaque métal, deux stœchiométries sont observées avec un et deux ligands autour du métal. Ainsi lorsque la stœchiométrie est de 2:1, les ligands « s'ouvrent », les heptazines n'interagissent pas avec le métal et ce sont les autres sites de

complexation (amine et picolyles) qui complexent le métal. Lorsque les réactifs sont dans les mêmes proportions, alors le métal semble être coordonné à tous les sites de complexation du ligand. L'augmentation du potentiel d'oxydation lorsque la stœchiométrie est de 1 :1 peut correspondre à la complexation avec un ligand π -accepteur. Un ligand plus rigide devrait alors permettre d'obtenir une seule stœchiométrie.

Références :

- (1) Zambon, A. Modèles Chimiques Du Nitrure de Carbone Graphitique: Lien Structure-Propriétés, Grenoble Alpes, 2015.
- (2) Lau, V. W.; Klose, D.; Kasap, H.; Podjaski, F.; Pignie, M.-C.; Reisner, E.; Jeschke, G.; Lotsch, B. V. Dark Photocatalysis: Storage of Solar Energy in Carbon Nitride for Time-Delayed Hydrogen Generation. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2017**, *56* (2), 510–514. <https://doi.org/10.1002/anie.201608553>.
- (3) Barsoum, D. N.; Kyeremeh-Mensah, L.; Meisner, Q. J.; Clark, R. J.; Masson, E.; Zhu, L. Zinc(II) Complexes of N,N-Di(2-Picolyl)Hydrazones. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, *2016* (35), 5477–5484. <https://doi.org/10.1002/ejic.201601066>.
- (4) Davies, C. J.; Solan, G. A.; Fawcett, J. Synthesis and Structural Characterisation of Cobalt(II) and Iron(II) Chloride Complexes Containing Bis(2-Pyridylmethyl)Amine and Tris(2-Pyridylmethyl)Amine Ligands. *Polyhedron* **2004**, *23* (18), 3105–3114. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.09.011>.
- (5) Galmiche, L.; Allain, C.; Le, T.; Guillot, R.; Audebert, P. Renewing Accessible Heptazine Chemistry: 2,5,8- Tris(3,5-Diethyl-Pyrazolyl)-Heptazine, a New Highly Soluble Heptazine Derivative with Exchangeable Groups, and Examples of Newly Derived Heptazines and Their Physical Chemistry. *Chem. Sci.* **2019**. <https://doi.org/10.1039/c9sc00665f>.

Chapitre VII

Conclusion et perspectives

Conclusion

L'élaboration de catalyseurs à partir de dérivés du g-CN est émergent dans le domaine de la catalyse hétérogène. Afin d'améliorer son activité catalytique, le polymère peut être dopé par des cations métalliques. En revanche, le polymère étant insoluble, les interactions entre le polymère et le métal sont mal caractérisées. Pour cela, nous nous sommes appliqués à développer la chimie des heptazines pour explorer les capacités de ces unités à former des catalyseurs et des complexes de métaux stables. La compréhension de ces interactions pourrait permettre, à terme, de pouvoir optimiser le polymère de manière efficace.

Dans l'objectif d'évaluer les capacités du groupement heptazine à fonctionnaliser une surface de graphène, des molécules spécifiques ont été synthétisées. Celles-ci, liées à des groupements ferrocènes et nitroxyde, ont permis de pouvoir détecter efficacement l'adsorption sur le graphène. En effet, en électrochimie, les courants faradiques mesurés après adsorption correspondaient aux couples redox du ferrocène et du nitroxyde. L'intensité de ce courant étant inversement proportionnelle à la taille de la chaîne aliphatique reliant le groupement à l'heptazine, nous avons pu conclure que l'adsorption se faisait par le biais de l'heptazine. Cette information a pu être confirmée en RPE avec l'heptazine liée à un groupement TEMPO, où une diminution de la mobilité du radical a été mesurée après adsorption. Cela mène à penser que les heptazines sont de bons candidats pour le greffage sur graphène via des interactions π . De plus, un transfert d'électrons peut être effectué entre l'heptazine et le graphène, permettant d'envisager la réalisation d'électrodes fonctionnalisées.

Une seconde partie a été consacrée à la réalisation de complexes à partir d'heptazine et de métaux de transition, pour mieux comprendre les interactions métal/ligand. Dans cette optique, trois ligands ont été synthétisés à partir d'heptazines. L'un comportant un groupement pyrazole (hept-pz), l'un comportant un groupement triazole (hept-tz) et un dernier comportant un groupement hydrazine (hept-hz). Après la purification et la caractérisation de ces composés, ils ont été mis en présence de différents métaux de transition tels que le fer(II), le cobalt(II) et le ruthénium(II). Bien que les complexes de cobalt et de fer n'aient pas pu être isolés, des analyses en solution ont permis de déterminer plusieurs caractéristiques. De manière générale, la complexation de ces ligands avec des cations métalliques libres en solution (ici Fe^{2+} et Co^{2+}) mène

à la formation de deux complexes en équilibres, avec deux ou trois ligands dans la sphère de coordination. Cela a pu être déterminé grâce à des spectres RMN paramagnétiques et de masse. La spectroscopie RMN a permis, notamment dans le cas de hept-pz, de montrer que le métal se fixe sur la position attendue (lié à un azote de l'heptazine et à un azote du pyrazole). Les études en électrochimie ont montré qu'après complexation, le potentiel d'oxydation mesuré était plus bas que ce qui a pu être mesuré pour les ions métalliques libres en solution. De plus, les réductions des complexes étaient toutes irréversibles, ce qui n'est pas idéal pour des applications en catalyse. Aussi, dans chaque cas, la fluorescence présente pour le ligand libre a été totalement supprimée après complexation, traduisant d'un transfert de charge entre le métal et le ligand, favorisant relaxation non radiative des électrons excités. Un complexe de Ru^{II} complexé par le ligand hept-pz et deux bipyridines a pu être isolé, et l'étude de ses cristaux par DRX a permis d'obtenir une structure. Nous avons ainsi pu confirmer la présence d'une liaison entre l'azote de l'heptazine et le Ru. Des calculs DFT ont montré que le ligand heptazine est du type π -accepteur comme nous l'avions supposé. En complément, des calculs sur l'état oxydé du complexe ont montré que la liaison métal-ligand était présente avec le Ru^{III}, considéré comme plus acide que le Ru^{II}. Ces calculs sont en accord avec les cyclovoltampérogrammes enregistrés pour le complexe, où les premières oxydation et réduction ont lieu aux potentiels prédits par les calculs. Ces études ont montré que l'oxydation du Ru^{II} en Ru^{III} était réversible alors que toutes les réductions étaient irréversibles et mènent à une oxydation à plus haut potentiel. Des voltampérogrammes enregistrés à -30°C ont suggéré que l'irréversibilité des réductions était due à des réarrangements inter- ou intramoléculaires.

Afin de résoudre les problèmes rencontrés lors de la complexation des ligands de première génération avec les métaux de transition, d'autres ligands ont été synthétisés. Un ligand tétradentate (hept-hz-pic₂) a été synthétisé pour limiter le nombre de stœchiométries possibles. Les études de complexation avec le Fe^{II} et le Co^{II} ont montré que ce ligand pouvait changer de conformation pour former soit un ligand tétradentate (formant un complexe de stœchiométrie 1 :1), soit un ligand tridentate du type bis(picolyl)amine (formant un complexe de stœchiométrie 2 :1). Bien qu'il n'ait pas été possible de limiter le nombre de stœchiométries possibles, des caractérisations ont été réalisées sur les deux stœchiométries. En électrochimie, nous avons pu observer une augmentation du potentiel d'oxydation des métaux lorsque la stœchiométrie suggère que l'heptazine complexe le métal, ce qui pourrait correspondre à une complexation avec un ligand π -accepteur.

Les oligomères d'heptazine ayant des réductions réversibles, un autre ligand bidentate constitué d'un trimère d'heptazine a été synthétisé afin d'obtenir une réversibilité vis-à-vis des

réductions des complexes de Ru. Le trimère a été synthétisé avec succès, mais lors de la complexation, aucun produit n'a pu être isolé et le ligand semble se dégrader. Nous avons attribué ce comportement aux conditions de synthèses utilisées.

Perspectives

Concernant la fonctionnalisation du graphène par des heptazine, il serait intéressant de poursuivre cette étude par des méthodes de caractérisations différentes, tels que la microscopie électronique ou la diffraction des rayons X sur poudre. Ces analyses pourraient permettre d'évaluer la quantité d'heptazines et leur répartition sur la surface de graphène. Par la suite, la fonctionnalisation d'heptazine par des catalyseurs permettrait de pouvoir fonctionnaliser le graphène. Ainsi, si les catalyseurs sont des catalyseurs homogènes, il serait possible d'effectuer la catalyse de manière hétérogène tout en gardant une surface d'échange importante. Si les catalyseurs sont des catalyseurs hétérogènes, leurs adsorptions sur le graphène permettrait d'augmenter considérablement la surface spécifique.

Les résultats obtenus avec le complexe $[\text{Ru}(\text{hept-pz})(\text{bpy})_2]^{2+}$ permet d'envisager de nombreuses perspectives, notamment vis-à-vis de l'étude de ce composé. Des analyses UV-Visible et RPE, après électrolyse réductrice, couplées à des calculs TD-DFT pourraient permettre de localiser plus précisément les électrons ajoutés sur le complexe. Ensuite, des études photochimiques (illumination en présence d'un donneur sacrificiel d'électron) pourrait nous donner des informations vis-à-vis de sa capacité à catalyser des réductions. Bien que les contraintes de temps définies par le projet ne nous aient pas permis de les effectuer, il serait intéressant d'étudier les propriétés catalytiques et photocatalytiques.

Afin de réaliser des complexes des métaux de transitions de la première ligne du tableau périodique, nous pouvons envisager la synthèse d'un ligand tetradentate plus rigide que hept-hz-pic₂. Pour cela, un groupement phénanthroline peut être ajouté à l'heptazine de manière à complexer le métal via les deux azotes de l'heptazine et les deux azotes de la phénanthroline. (fig. VI-1) Comme nous avons vu dans le chapitre 4, la position des deux azotes de l'heptazine n'est pas idéale pour la complexation, toutefois, si ce composé se comporte comme un ligand tridentate, l'encombrement stérique devrait empêcher la formation des complexes de stœchiométrie ML₂. Aussi, les composés aromatiques étendus ont souvent une faible solubilité due aux empilements π (ex : melem), il faudra certainement les fonctionnaliser via des chaînes alkyles pour augmenter la solubilité.

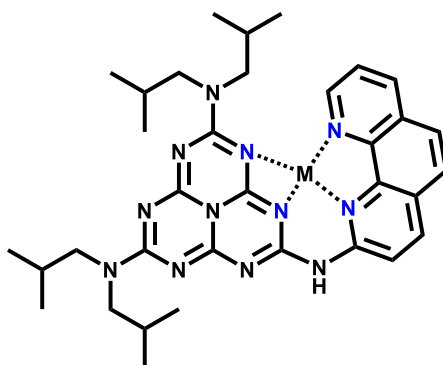


Figure VII-1: Schéma d'un ligand tétradentate permettant la complexation d'un métal via deux azotes de l'heptazine et deux azotes de la phénanthroline

Les résultats concernant le ligand hept₃-pz ont montré une dégradation du ligand pendant la complexation. Il serait intéressant de modifier les conditions de synthèse afin de réaliser le complexe. L'éthanol et la présence d'eau peut entraîner une hydrolyse du ligand, ainsi la synthèse dans du THF anhydre pourrait permettre d'éviter la dégradation du ligand. Enfin, si la modification des conditions de synthèse ne permet pas d'obtenir le complexe souhaité, nous pouvons envisager de synthétiser un ligand avec un dimère d'heptazine ou de modifier le groupement complexant. (fig. VI-2)

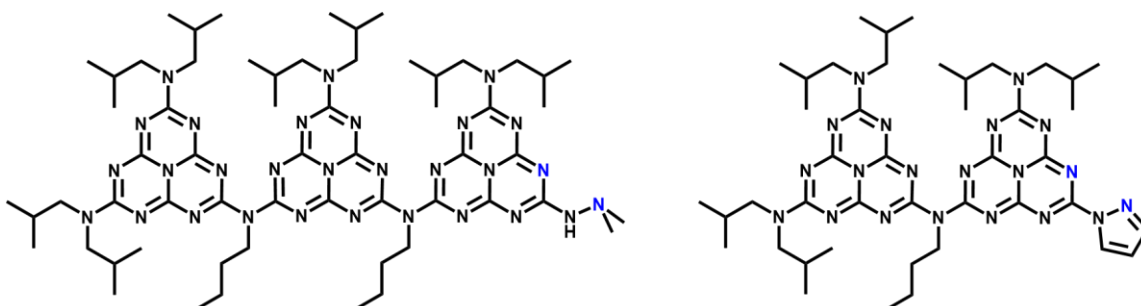


Figure VII-2: A gauche : Schéma d'un ligand trimère d'heptazines dont la fonction permettant la complexation est une hydrazine. A droite : Schéma d'un ligand dimère d'heptazines dont la fonction permettant la complexation est un pyrazole

D'autres ligands peuvent être considérés, tels qu'un dimère « direct » d'heptazine. La formation d'un complexe métallique avec ce type de ligand permettrait de simuler plus efficacement le comportement du g-CN lors du dopage par des ions métalliques. Il serait aussi intéressant d'utiliser d'autres hétéroatomes, tel que le soufre, comme groupement complexant. (fig. VI-3)

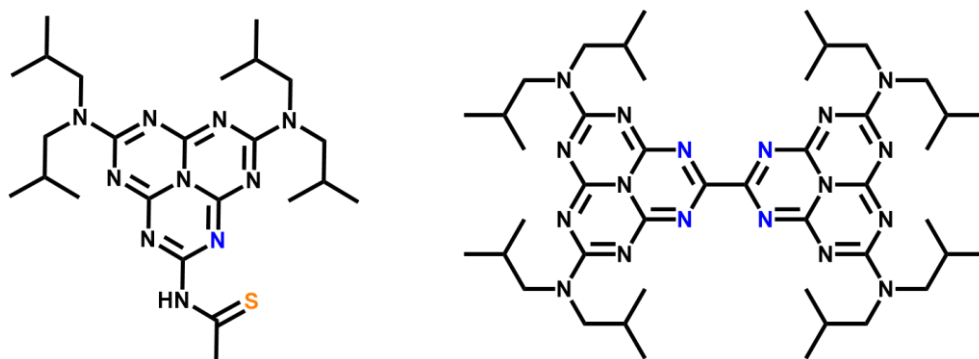


Figure VII-3: A gauche : Schéma d'un ligand heptazine dont un atome complexant est un soufre. A droite : Schéma d'un dimère direct d'heptazine, où la complexation se fait uniquement via les azotes de l'heptazines

Enfin, cette thèse a permis de mettre en évidence la liaison métal-heptazine et la nature π -accepteur de l'heptazine. Nous avons aussi vu que l'heptazine n'était pas un bon ligand, il serait donc intéressant de fonctionnaliser le polymère par diverses fonctions azotées afin de faciliter la complexation des métaux dans le polymère. Cette fonctionnalisation est facilement envisageable en utilisant le chlorure de cyaméruyl comme précurseur et en le faisant polymériser en présence d'ammoniac et de pyrazole ou d'hydrazine. Il est aussi possible de fonctionnaliser le g-CN via un traitement thermique en présence d'hydrazine (cf. chapitre II-Réactivité du melem) (fig. VI-4)

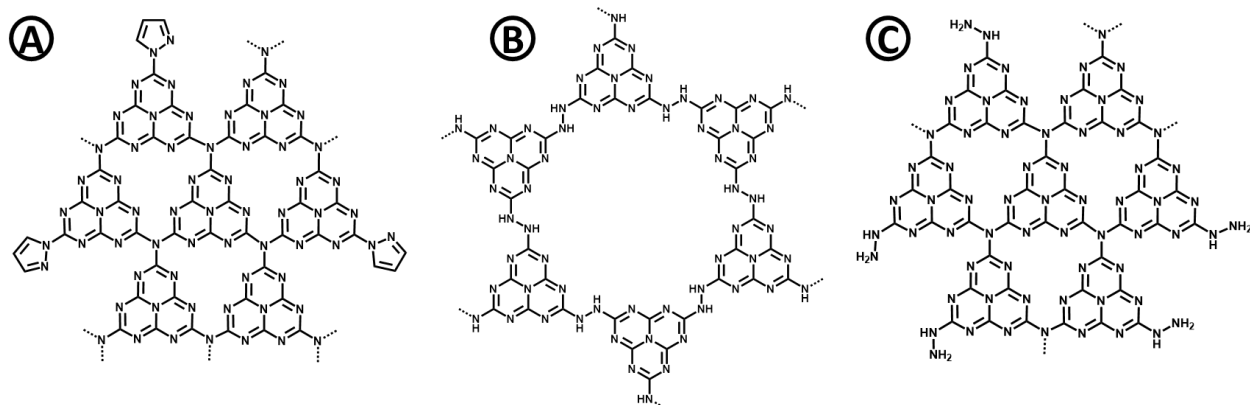


Figure VII-4: Schéma de dérivés du g-CN, A et B sont obtenus à partir du chlorure de cyaméruyl et C est obtenu suite à un traitement thermique du g-CN en présence d'hydrazine.

Chapitre VIII Méthodes expérimentales

Sauf mention contraire, toutes les réactions sont réalisées sous atmosphère d'argon, dans de la verrerie séchée à l'étuve. Les solutions sont agitées par des barreaux magnétiques en Téflon. Tous les réactifs et solvants de qualités analytiques ont été obtenus de fournisseurs commerciaux. Le toluène est distillé sur sodium, le THF sur sodium/benzophénone et l'acétonitrile est distillé deux fois, une fois sur P_2O_5 puis une seconde sur NaH. Le DMSO et chloroforme (anhydre, Sigma Aldrich) ont été utilisés tels quels. La chromatographie sur colonne a été réalisée sur gel de silice (Merck Geduran Si 60, taille des particules 0.040-0.063 mm). Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre de résonance magnétique Bruker 400 (1H à 400 MHz, 13C à 100 MHz), à 298 K. Les déplacements chimiques en 1H sont recalés par rapport au pic résiduel du solvant (toluène = 7,09 ppm; chloroforme = 7,24 ppm), et décrits de la façon suivante : déplacement chimique (δ), multiplicité (s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, q' = quintuplet, m = multiplet), constante(s) de couplage en Hz, intégration. Les déplacements chimiques en ^{13}C sont donnés par rapport au signal du solvant deutéré ^{13}C (toluène = 137,86 ppm; chloroforme = 77,23 ppm). Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) Thermo Scientific Nicolet iS50, et sont donnée en nombres d'onde (cm^{-1}). Les échantillons sont préparés dans des pastilles sèches de KBr. Les mesures de spectroscopie UV-visible sont réalisées dans l'acétonitrile, dans une cuve en quartz Hellma 110-QS (trajet optique 10 mm), sur un spectromètre Perkin Elmer Lambda 950. Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Centre régional de mesures physiques de l'Ouest (CRMPO) à Rennes, France.

Electrochimie :

L'électrolyte a été préparé à partir d'acétonitrile et de tétrafluoroborate de tetrabutylammonium ($[N(Bu)_4BF_4] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Afin d'éliminer les trace d'eau présente dans le solvant, celui-ci a été distillé sur P_2O_5 dans un premier temps, puis sur NaH. Le sel de fond a aussi été purifié, via recristallisation dans l'éthanol.

A température ambiante, l'ensemble des mesures ont été réalisées en utilisant une électrode de travail en carbone vitreux de 3mm de diamètre. A -30°C , les voltampérogrammes ont été enregistré en utilisant une électrode de carbone vitreux de 1mm de diamètre.

Pour l'ensemble des expériences, une pseudo-électrode de référence basée sur le couple Ag/AgCl et un fil de platine comme contre-électrode ont été utilisés.

Le bécitier a été soigneusement lavé et traité avec H_2SO_4/H_2O_2 (1 :2) entre chaque expérience.

Le logiciel d'acquisition utilisé a été OrigaMaster 5, développé par Origalys.

Préparation des électrodes de graphène :

Dans un premier temps une solution colloïdale de graphène à 2mg/mL contenant 1% de PVDF comme liant est préparé dans la N-méthyl-2-pyrrolidone. A cette solution est ajouté un équivalent massique de dérivés heptazines (HF-CC, HF-CL, Heptazine-nitroxyde).

L'électrode de graphène fonctionnalisée est réalisée via 3 dépôts successifs de 10 μL de cette solution, sur une électrode de carbone vitreux de 3mm de diamètre. Une fois l'électrode séchée sous vide à 70°C pendant 24h, des analyses électrochimiques sont réalisées

Etude RPE :

Les études RPE ont été réalisées sur un spectromètre BRUKER à température ambiante et en solution. Les solution ont été préparé à une concentration de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le chloroforme. Des analyses ont été effectué sur le solvant pur afin de vérifier que celui-ci ne perturbait pas les spectres obtenus.

Synthèse du g-CN :

Protocole expérimental :

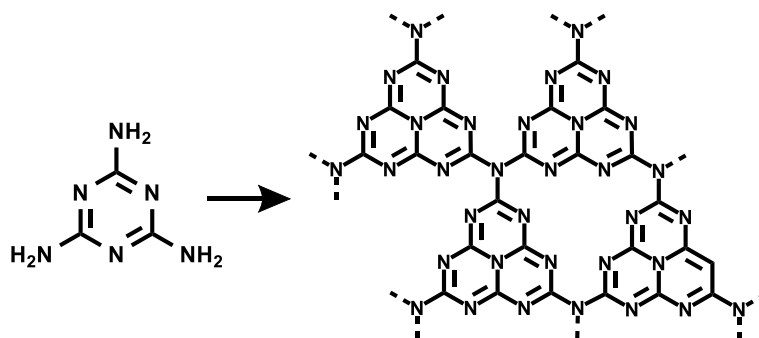


Figure VIII-1 : Synthèse du g-CN

1kg de mélamine est disposé dans un cristalliseur en Pyrex. L'ensemble est mis dans un four, puis est chauffé pendant la nuit à 500°C.

On obtient 650g de solide jaune.

Caractérisation :

Analyse élémentaire : Calculé : melon : C 33,03% ; H 2,77% ; N 64,20% melon : C 35,83% ; H 1,5% ; N 62,67% Trouvé : C 35,38 ; H 1,85 ; N 62,36

Synthèse du cyamérolate de potassium :

Nom IUPAC :

1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-tris(olate) de potassium

Protocole expérimental :

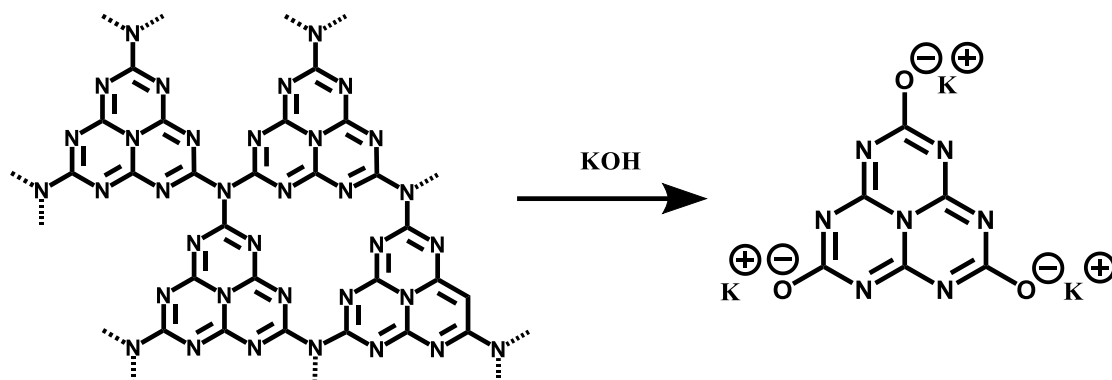


Figure VIII-2: Synthèse du cyamérolate de potassium

Dans un erlenmeyer de 2L, 100g de g-CN sont insérés, auquel est ajouté : un barreau aimanté, 1,25L d'eau distillée et 186g de KOH. Le mélange, surmonté d'un réfrigérant, est porté à ébullition pendant 20h. Après réaction, la solution est filtrée à chaud puis est ramenée à température ambiante pendant la nuit. Les cristaux obtenus sont récupérés par filtration sur papier Joseph et rincé à l'eau. Après cette cristallisation, 30g de cyamérolate de potassium sont récupérés. Il est possible de récupérer le filtrat pour recristallisation du cyamérolate de potassium.

Caractérisation :

IR (pastille KBr) (cm^{-1}) : 3600, 2950, 2850, 2170, 1570, 1480, 1350, 1050, 760, 570

UV : $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$

Synthèse du chlorure de cyamérylyl :

Nom IUPAC :

2,5,8-trichloro-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene

Protocole expérimental :

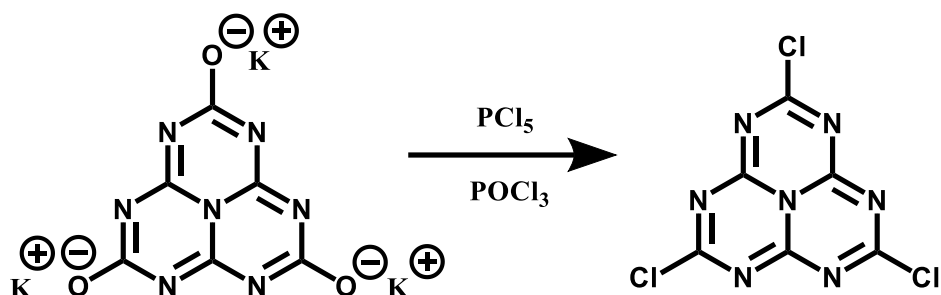


Figure VIII-3: Synthèse du chlorure de cyamérylyl

Dans un erlenmeyer de 1L, 121,4 g de cyaméruylate de potassium sont insérés ainsi qu'un barreau aimanté, 300mL de POCl₃, et 126g de PCl₅. Le mélange est ensuite porté à ébullition. Après 1h de réaction, 110g de PCl₅ sont rajoutés, et la réaction est laissée 4h sous agitation à reflux. Le mélange est ramené à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif, d'un piège à azote liquide et d'une trompe à eau, montés en série. Le solide obtenu est purifié par sublimation, en utilisant un vide obtenu grâce à une pompe à palette protégée par un piège à azote liquide, à une température de 350°C. Le produit se présente sous forme d'aiguilles cristallines jaunes.

Synthèse de l'hexa(isobutyl)melem :

Nom IUPAC :

N2,N2,N5,N5,N8,N8-hexaisobutyl-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine

Protocole expérimental :

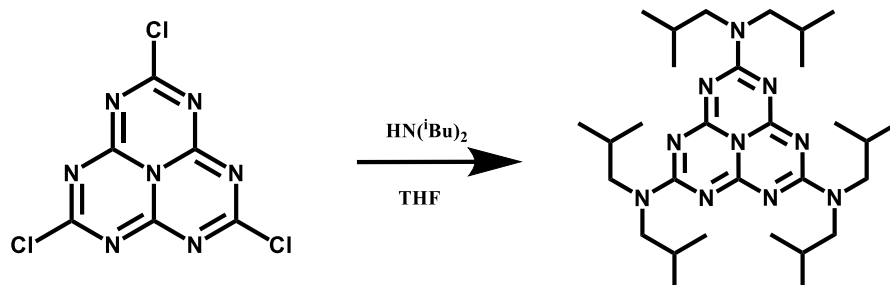


Figure VIII-4: Synthèse de l'hexa(isobutyl)melem

Dans un erlenmeyer de 50mL sous atmosphère inerte d'argon, 200mg de chlorure de cyamérulyl sont solubilisés dans 20mL de THF anhydre. Un large excès de di(isobutyl)amine (1,5mL) est ajoutée. La réaction est laissée à réagir pendant 2h à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé, et le produit est purifié via une chromatographie sur colonne de silice (63-200 μ m) avec un mélange acétate d'éthyle / cyclohexane (20 : 80). Le rendement est quantitatif, et le produit obtenu est un solide blanc.

Caractérisation :

IR (pastille de KBr) (cm^{-1}): 2959, 2870, 1636, 1525, 1490, 1428, 1385, 1661, 1342, 1284, 1262, 1129, 1102, 1033, 807

UV/Vis (acétonitrile) : λ_{max} = 273 nm (ϵ = 89400 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) , 315 nm (2000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

RMN ^1H (CDCl_3): δ = 0,90 ppm (d, 36 H) ; 2,10 ppm (m, 6H) ; 3,48 ppm (d, 12H)

RMN ^{13}C (CDCl_3): δ = 20,04 ppm ; 27,00 ppm ; 54,60 ppm ; 154,70 ppm ; 163,68 ppm

Analyse élémentaire : $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{N}_{10}$ + 0,1 CHCl_3 calculé : C 63,79 ; H 9,62 ; N 24,71 ;

trouvé : C 63,71 ; H 9,82 ; N 24,67

MS [$\text{M}+\text{H}^+$] = 555,6 m/z

Synthèse du chlorure de bis(di(isobutylamine))cyamérulyl :

Nom IUPAC :

5-chloro-N2,N2,N8,N8-tetraisobutyl-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,8-diamine

Protocole expérimental :

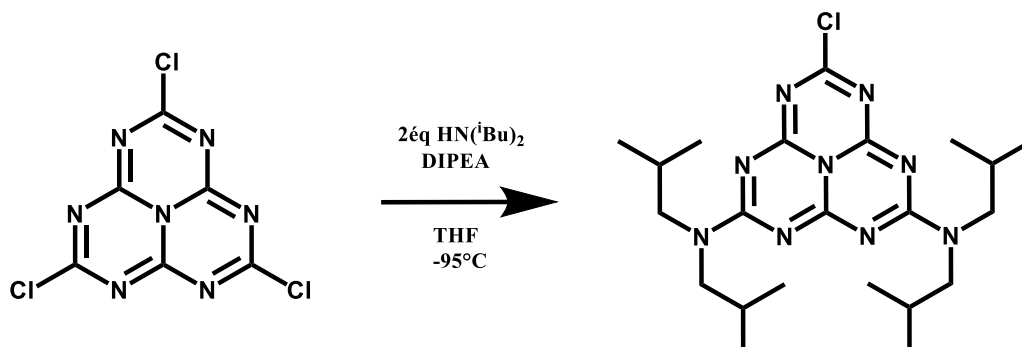


Figure VIII-5: Synthèse du chlorure de bis(di(isobutylamine))cyamérulyl

Dans un ballon à fond rond sous atmosphère inerte d'argon, 1g chlorure de cyamérulyl (3,6 mmol, 1eq) est introduit, puis solubilisé dans 300mL de THF anhydre. Une fois la solution homogène, elle est refroidie à une température de -95 °C via un bain de toluène glacé. Afin de capter le HCl produit pendant la réaction, de la di(isopropyl)éthylamine (DIPEA) est ajouté en excès (~4 équivalents, 2mL). Enfin, 2 équivalents de di(isobutyl)amine (1,26mL) sont ajoutés à l'aide d'une seringue Hamilton. La réaction est maintenue à -95°C pendant 2h30, puis est ramenée à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est ensuite évaporé, et le produit obtenu est purifié grâce à une colonne chromatographique de silice (63-200µm) et d'un éluant acétate d'éthyle/cyclohexane (20 : 80). Le produit obtenu avec un rendement de 83%, est un solide blanc.

Caractérisation :

IR (pastille de KBr) (cm^{-1}): 808, 944, 969, 1181, 1227, 1279, 1297, 1341, 1360, 1387, 1432, 1474, 1531, 1552, 1624, 1652, 1763, 2870, 2960

UV : 365 nm ($\epsilon=1700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 347 nm (2500), 268 nm (46800), 254 nm (51600), 204 nm (23100)

RMN ^1H (CDCl_3): 0,88-0,94 ppm (dd, 32H) ; 2,05-2,20 ppm (m, 4H) ; 3,48-3,53 ppm (dd, 8H)

RMN ^{13}C (CDCl_3): 19,98 ppm ; 27,05 ppm ; 55,17 ppm ; 153,98 ppm ; 154,98 ppm ; 162,92 ppm ; 171,38 ppm

MS [$\text{M}+\text{H}^+$] = 462,5 m/z

Synthèse du chlorure de di(isobutylamine)cyméruyl :

Nom IUPAC :

2,5-dichloro-N,N-diisobutyl-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalen-8-amine

Protocole expérimental :

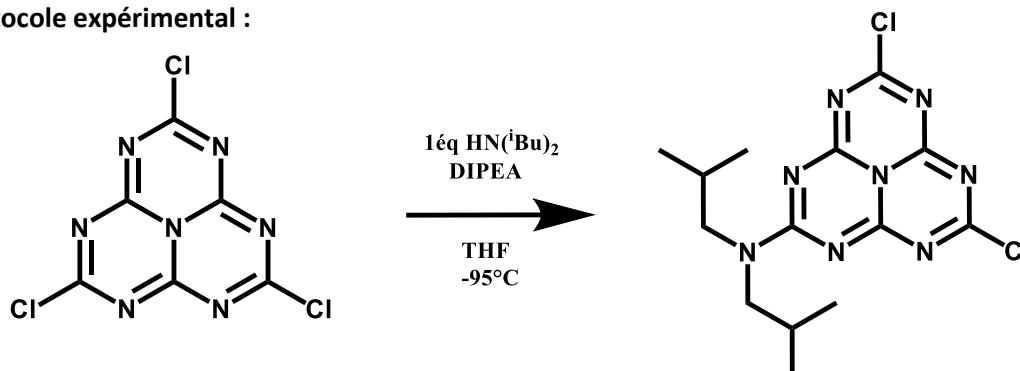


Figure VIII-6: Synthèse du chlorure de di(isobutylamine)cyméruyl

Dans un ballon à fond rond sous atmosphère inerte d'argon, 1g chlorure de cyméruyl (3,6 mmol, 1eq) est introduit, puis solubilisé dans 300mL de THF anhydre. Une fois la solution homogène, elle est refroidie à une température de -95 °C via un bain de toluène glacé. Afin de capter le HCl produit pendant la réaction, de la di(isopropyl)éthylamine (DIPEA) est ajouté en excès (~2 équivalents, 1,2 mL). Enfin, 1 équivalent de di(isobutyl)amine (631µL) est ajouté à l'aide d'une seringue Hamilton. La réaction est maintenue à -95°C pendant 2h, puis est ramenée à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est ensuite évaporé, et le produit obtenu est purifié grâce à une colonne chromatographique de silice (63-200µm) et d'un éluant acétate d'éthyle/cyclohexane (20 : 80). Le produit obtenu avec un rendement de 76%, est un solide blanc.

Caractérisation :

RMN ¹H (CDCl₃): 0,95 ppm (d, 12H) ; 2,10-2,22 ppm (m, 2H) ; 3,54-3,57 ppm (d, 4H)

RMN ¹³C (CDCl₃): 19,88 ppm ; 27,12 ppm ; 55,98 ppm ; 154,72 ppm ; 157,10 ppm ; 162,18 ppm ; 173,34 ppm

MS [M+H⁺] = 561,36 m/z

Synthèse de hept-HNBu :

Nom IUPAC :

N2-butyl-N5,N5,N8,N8-tetraisobutyl-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine

Protocole expérimental :

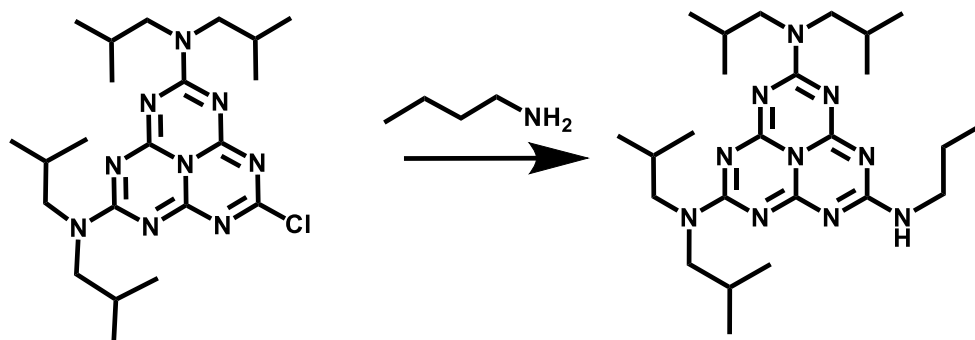


Figure VIII-7: Synthèse de hept-HNBu

Dans un erlenmeyer de 50mL, sous atmosphère inerte, 300mg de chlorure de bis(di(isobutylamine))cyamérulyl et un barreau aimanté sont insérés. Le solide est solubilisé dans 10mL de n-butylamine. La solution est mise sous agitation pendant 2h, puis l'amine est évaporée. Afin d'éliminer les sels formés, le produit est solubilisé dans le chloroforme, puis est lavé plusieurs fois à l'aide d'une solution aqueuse saturée de NaCO_3 . Le rendement est quantitatif et le produit obtenu est un solide blanc, il est utilisé sans purification supplémentaire.

Caractérisation :

RMN ^1H (CDCl_3): 0,89-0,98 ppm (m, 27H) ; 1,35-1,45 ppm (m, 2H) ; 1,51-1,59 ppm (m, 2H) ; 2,08-2,20 ppm (m, 4H) ; 3,46-3,55 ppm (m, 8H) ; 5,375,42 ppm (m, 1H)

RMN ^{13}C (CDCl_3): 164,12 ; 163,61 ; 163,40 ; 155,51 ; 154,81 ; 154,41 ; 40,94 ; 39,71 ; 31,64 ; 29,60 ; 26,99 ; 26,95 ; 20,05 ; 19,99 ; 19,97 ; 19,92 ; 19,74 ; 13,75 ; 13,44 ppm

MS $[\text{M}+\text{H}^+] = 499,4 \text{ m/z}$

Synthèse de hept-HNBu-Cl :

Nom IUPAC :

N5-butyl-8-chloro-N2,N2-diisobutyl-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5-diamine

Protocole expérimental :

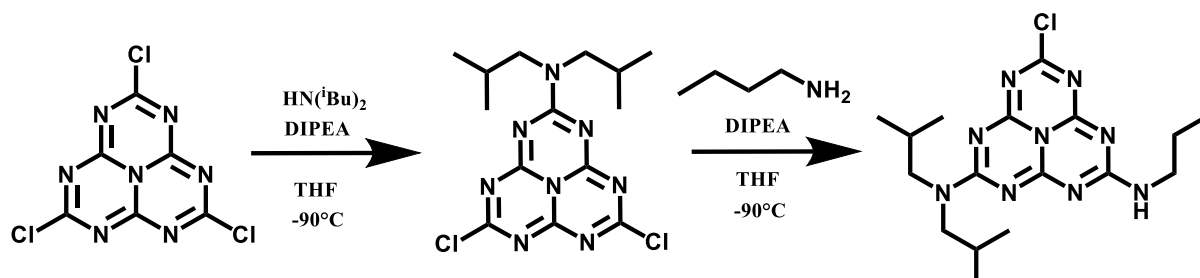


Figure VIII-8: Synthèse de hept-HNBu-Cl

Dans un ballon à fond rond sous atmosphère inerte d'argon, 1g chlorure de cyaméruyl (3,6 mmol, 1eq) est introduit, puis solubilisé dans 300mL de THF anhydre. Une fois la solution homogène, elle est refroidie à une température de -95 °C via un bain de toluène glacé. Afin de capter le HCl produit pendant la réaction, de la di(isopropyl)ethylamine (DIPEA) est ajouté en excès (~2 équivalents, 1,2 mL). 1 équivalent de di(isobutyl)amine (631µL) est ajouté à l'aide d'une seringue Hamilton. La réaction est maintenue à -95°C pendant 2h, puis est ramenée à température ambiante. Afin de procéder au second ajout d'amine, la solution est refroidie une seconde fois à -95°C, puis 1,2mL de DIPEA est ajouté. Enfin, 1 équivalent de n-butylamine est ajouté. La réaction est maintenue pendant 2h à 95°C, puis est ramenée à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est ensuite évaporé et le produit obtenu est purifié grâce à une colonne chromatographique de silice (63-200µm) et d'un éluant acétate d'éthyle/cyclohexane (20 : 80). Le produit obtenu avec un rendement de 71%, est un solide blanc.

Caractérisation :

RMN ¹H (CDCl₃) : 6,97 (t, 0,4H) ; 6,16 (t, 0,6H) ; 3,53 (m, 6H) ; 2,12 (m, 2H) ; 1,57 (m, 2H) ; 1,38 (m, 2H) ; 0,92 ppm (m, 15H)

RMN ¹³C (CDCl₃) : 171,96 ; 171,54 ; 163,92 ; 163,40 ; 162,90 ; 162,65 ; 156,25 ; 155,20 ; 154,88 ; 154,77 ; 154,20 ; 55,30 ; 55,21 ; 41,44 ; 41,37 ; 31,54 ; 31,43 ; 27,11 ; 27,07 ; 26,92 ; 26,87 ; 19,82 ; 13,78 ; 13,67

MS [M+H⁺] = 406,2 m/z

Synthèse de hept-HNBu-pz :

Nom IUPAC :

N5-butyl-N8, N8-diisobutyl-2-(1H-pyrazol-1-yl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-5,8-diamine

Protocole expérimental :

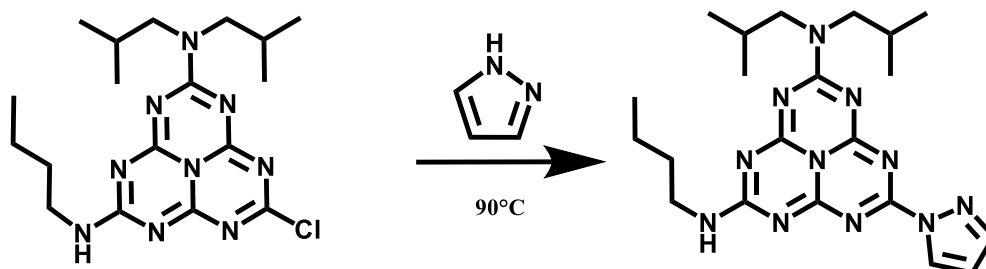


Figure VIII-9 : Synthèse de hept-HNBu-pz

Dans un tube de pyrex de 1cm de diamètre sous atmosphère inerte, 200mg de hept-(iBu)₂N-HNBu-Cl, 2g de pyrazole et un barreau aimanté sont insérés. Le tube est bouché avec un bouchon en verre, le tout est inséré dans un tube en laiton et l'ensemble est chauffé à 90°C pendant 4h. Le mélange est ensuite ramené à température ambiante, puis est solubilisé dans de l'eau distillée. Le produit formé est insoluble en milieux aqueux, il est donc récupéré via centrifugation de 12 000 rpm pendant 30min. Le produit sera ainsi lavé 4 fois et sera utilisé sans purification supplémentaire. Le rendement est quantitatif et le produit obtenu est un solide blanc.

Caractérisation :

RMN ¹H (CDCl₃): 8,62 (d,1H) ; 8,56 (d,1H) ; 7,85 (m ,1H) ; 6,48 (m ,1H) ; 5,83 (m ,1H) ; 3,55 (m, 6H) ; 2,17 (m, H) ; 1,59 (m, 2H) ; 1,41 (m, 2H) ; 0,94 (m, 15H) ppm

RMN ¹³C (CDCl₃): 164,06 ; 163,80 ; 163,15 ; 162,90 ; 161,45 ; 161,23 ; 157,48 ; 156,46 ; 156,07 ; 155,96 ; 155,23 ; 154,53 ; 145,26 ; 145,15 ; 130,60 ; 130,34 ; 109,56 ; 55,12 ; 55,05 ; 41,35 ; 41,27 ; 31,57 ; 31,41 ; 27,04 ; 26,97 ; 26,94 ; 26,89 ; 20,01 ppm

Analyse élémentaire : C₂₁H₃₁N₁₁ + 0,2 THF calculé: C 57,93 ; H 7,27 ; N 34,09 ; trouvé : C 57,65 ; H 7,14 ; N 33,98

MS [M+H⁺] = 348,3 m/z

Synthèse de l'isobutylaminoTEMPO :

Protocole expérimental :

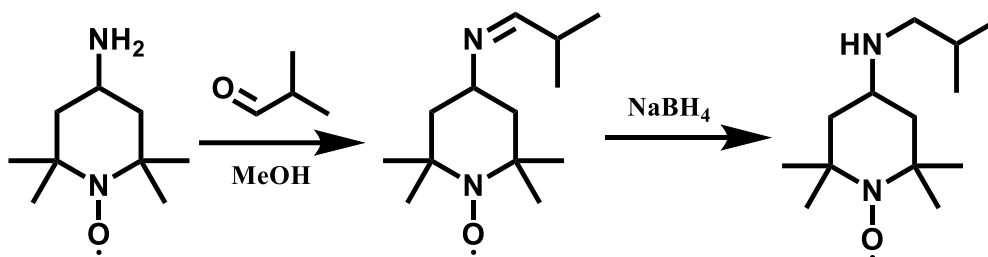


Figure VIII-10: Synthèse de l'isobutylaminoTEMPO

Dans un tube en pyrex de 20mL, sous atmosphère inerte, 201,4mg (1,18 mmol, 1éq) d'aminotempo sont pesés et dilués dans 5mL de méthanol préalablement dégazé. A cette solution, 125 μ L d'isobutanal (1,36 mmol, 1,2 éq) sont ajoutés et la réaction est laissée sous agitation pendant 1h à température ambiante. Une fois la réaction terminée, 45,0mg de NaBH₄ (1,18 mmol, ~4 éq) sont ajoutés au mélange sous forte agitation et la réaction est laissée pendant 2h à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé, puis le produit est purifié sur colonne chromatographique de silice (63-200 μ m) avec un mélange de dichlorométhane et de méthanol (95/5) comme éluant. Le produit est ensuite utilisé sans purification supplémentaire. 168 mg de solide orange sont récupérés, le rendement de la réaction est de 97%. Le produit obtenu étant radicalaire, il doit être réduit avant de l'analyser en RMN. Pour cela, une goutte de phénylhydrazine est ajoutée lors de la préparation du tube RMN.

Caractérisation :

RMN ¹H (CDCl₃): 2,97 (m, 1H) ; 2,54 (d, 2H) ; 1,94 (m, 2H) ; 1,91 (m, 1H) ; 1,47 (t, 2H) ; 1,22 (s, 6H) ; 1,18 (s, 6H) ; 1,00 (d, 6H)

MS [M+H⁺] = 228,2 m/z

Synthèse de l'heptazine nitroxyde :

Protocole expérimental :

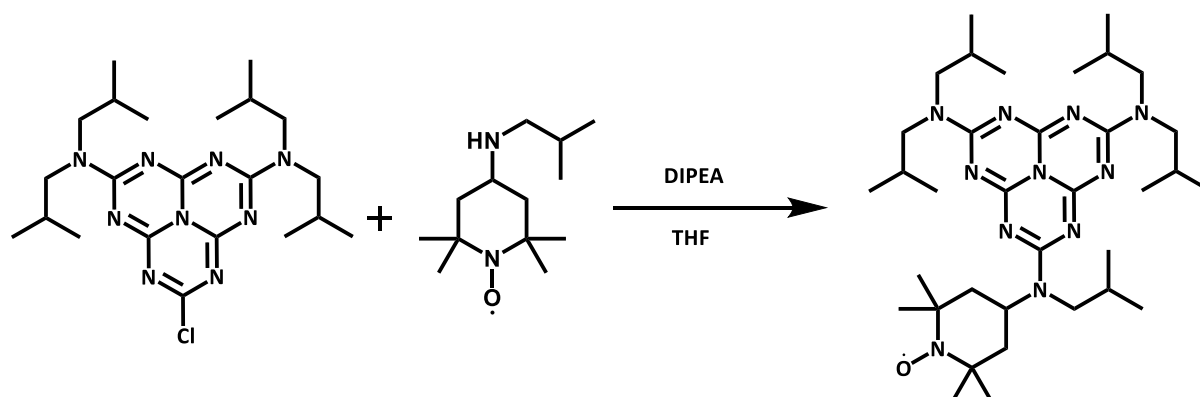


Figure VIII-11: Synthèse de l'heptazine-nitroxyde

Dans un erlenmeyer de 50mL sous atmosphère inerte, 0,584g sont dilués dans 15mL de THF anhydre. Une fois le produit solubilisé, 0,294g d'isobutylaminoTEMPO et 250 μ L de DIPEA sont ajoutés simultanément. La réaction est laissée à réagir pendant la nuit sous agitation à température ambiante, un précipité blanchâtre apparaît. La solution est filtrée et le solide rincé avec deux fois 5mL de THF. Le solvant est évaporé et le produit est purifié sur colonne chromatographique de silice (63-200 μ m) avec comme éluant du chloroforme stabilisé avec 1% d'éthanol. Le produit obtenu est un solide orange, le rendement de la réaction est de 34%. Le produit obtenu étant radicalaire, il doit être réduit avant de l'analyser en RMN. Pour cela, une goutte de phénylhydrazine est ajoutée lors de la préparation du tube RMN.

Caractérisation :

IR (pastille KBr) (cm^{-1}): 2960 ; 2870 ; 1638 ; 1526 ; 1483 ; 1427 ; 1385 ; 1360 ; 1341 ; 1282 ; 1263 ; 1170 ; 1101 ; 807

UV :

RMN ^1H (CDCl_3): 3,35 (d, 10H) ; 3,31 (t, 1H) ; 1,98 (m, 5H) ; 1,87 (t, 2H) ; 1,62 (m, 2H) ; 1,17 (s, 6H) ; 1,15 (s, 6H) ; 0,78 (m, 30H).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{35}\text{H}_{62}\text{N}_{11}\text{O}$ + 0,5 Acétate d'éthyle calculé : C 63,76 ; H 9,54 ; N 22,10 ; trouvé : C 63,53 ; H 9,57 ; N 22,45

MS [$\text{M}+\text{H}^+$] = 653,6 m/z

Synthèse de l'heptazine-ferrocènes à chaîne longue (HF-CL):

Protocole expérimental :

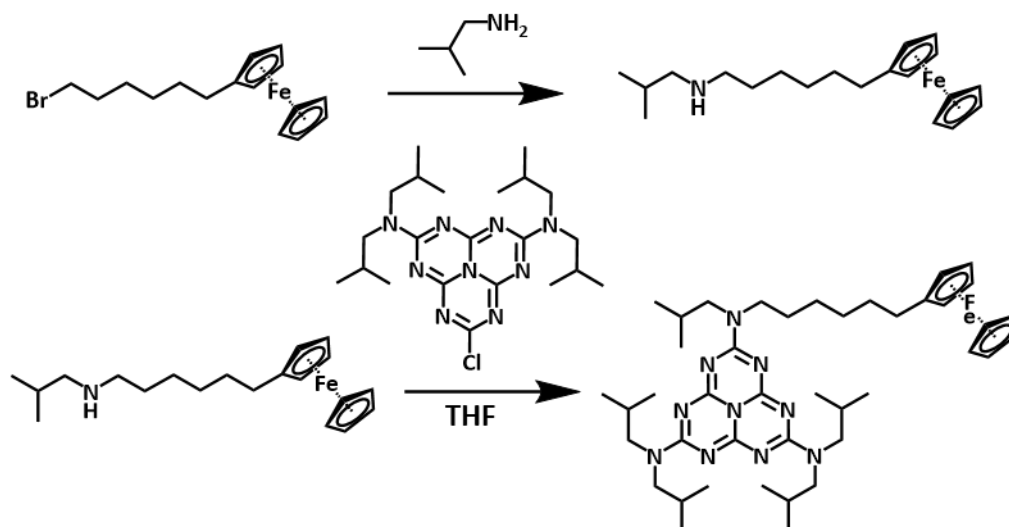


Figure VIII-12: Synthèse de HF-CL

Dans un erlenmeyer de 50mL, 100 mg de (6-Bromohexyl)ferrocène sont solubilisé dans un large excès d'isobutylamine anhydre. Après une nuit sous agitation, la réaction est stoppée et l'isobutylamine restante est évaporée. Le mélange obtenu est purifié sur colonne de silice avec un éluant chloroforme/éthanol (95 : 5). Le produit est utilisé sans purification supplémentaire.

L'amine-ferrocène précédemment synthétisé est mise à réagir avec le chlorure de bis(di(isobutylamine))cyamérulyl. Pour cela, dans un erlenmeyer de 50mL, 507mg (9mL) d'amine sont solubilisées dans 45 mL de THF anhydre puis on ajoute 624 mg de chlorure de bis(di(isobutylamine))cyamérulyl. Après une nuit sous agitation, la réaction est stoppée et le solvant est évaporé. Le mélange obtenu est purifié sur colonne de silice avec un éluant cyclohexane/acétate d'éthyle (80 : 20). Le produit est utilisé sans purification supplémentaire et le rendement de la synthèse est de 75%.

Caractérisation :

RMN ^1H (CDCl_3): 0,92 ppm (m, 30H) ; 1,36 ppm (m, 4H) ; 1,51 ppm (q, 2H) ; 1,61 ppm (q, 2H) ; 2,12 ppm (m, 5H) ; 2,34 ppm (t, 2H) ; 3,50 ppm (m, 10H) ; 3,64 ppm (t, 2H) ; 4,05 ppm (s, 2H) ; 4,06 ppm (s, 2H) ; 4,10 ppm (s, 5H)

RMN ^{13}C (CDCl_3): 20,07 ppm ; 26,69 ppm ; 27,13 ppm ; 27,59 ppm ; 29,38 ppm ; 29,51 ppm ; 31,04 ppm ; 47,29 ppm ; 53,73 ppm ; 54,62 ppm ; 54,64 ppm ; 67,01 ppm ; 68,01 ppm ; 68,46 ppm ; 154,70 ppm ; 154,84 ppm ; 163,34 ppm ; 163,72 ppm

Analyse élémentaire : $\text{C}_{42}\text{N}_{10}\text{H}_{66}\text{Fe} + 1 \text{H}_2\text{O}$ calculé : C 65,78 ; H 8,67 ; N 18,26 ; trouvé : C 65,78 ; H 8,67 ; N 18,26

MS $[\text{M}+\text{H}^+] = 767,5 \text{ m/z}$

Synthèse de l'heptazine-ferrocène à chaîne courte (HF-CC):

Protocole expérimental :

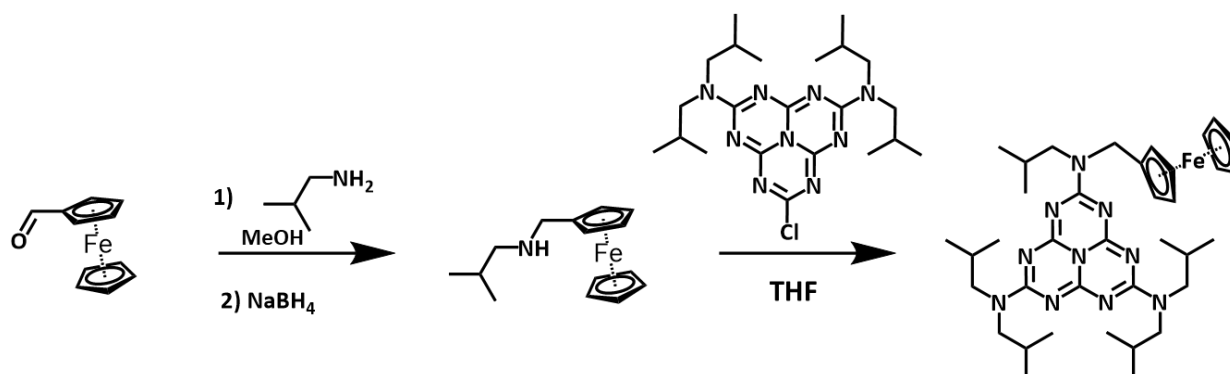


Figure VIII-13: Synthèse de HF-CC

Dans erlenmeyer de 50mL sont insérés, 500 mg de ferrocènacoxylaldéhyde et 230 μ L d'isobutylamine dans 15mL de méthanol. La solution est agitée pendant 2h à température ambiante, puis 100mg (1,1 eq) de NaBH₄ est ajouté. Après 2h sous agitation, on ajoute 10 mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. Le mélange est évaporé, puis la phase organique est extraite avec CH₂Cl₂. La phase organique est séchée, puis purifiée sur une colonne de silice et un éluant Chloroforme/éthanol (95 : 5). Le rendement de cette synthèse est de 93% et produit est utilisé sans purification supplémentaire pour la seconde étape. L'amine-ferrocène précédemment synthétisé est mise à réagir avec le chlorure de bis(di(isobutylamine))cyamérulyl. Pour cela, dans un erlenmeyer de 50mL, 100mg d'amine-ferrocène et 6 μ L de Di(isopropyl)ethylamine sont solubilisées dans 6 mL de THF anhydre puis on ajoute 100 mg de chlorure de bis(di(isobutylamine))cyamérulyl. Après une nuit sous agitation, la réaction est stoppée et le solvant est évaporé. Le mélange obtenu est purifié sur colonne de silice avec un éluant cyclohexane/acétate d'éthyle (80 : 20). Le produit est utilisé sans purification supplémentaire et le rendement de la synthèse est de 96%.

Caractérisation :

RMN ¹H (CDCl₃): 0,92 ppm (m, 30H); 2,11 ppm (m, 5H) ; 3,44 ppm (d, 2H) ; 3,50 ppm (m, 8H) ; 4,08 ppm (s, 2H) ; 4,19 ppm (s, 5H) ; 4,28 ppm (s, 2H) ; 4,67 ppm (s, 2H)

RMN ¹³C (CDCl₃): 20,06 ppm; 27,02 ppm ; 46,27 ppm ; 54,62 ppm ; 67,76 ppm ; 68,70 ppm ; 69,25 ppm ; 154,67 ppm ; 154,72 ppm ; 154,85 ppm ; 163,34 ppm ; 163,66 ppm ; 163,72 ppm

Analyse élémentaire : C₃₇N₁₀H₅₆Fe + 1 H₂O calculé : C 62,17 ; H 8,18 ; N 19,60 ; trouvé : C 62,21 ; H 8,23 ; N 19,71

MS [M+H⁺] = 697,4 m/z

Synthèse de hept-pz :

Nom IUPAC :

N5,N5,N8,N8-tetraisobutyl-2-(1H-pyrazol-1-yl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-5,8-diamine

Protocole expérimental :

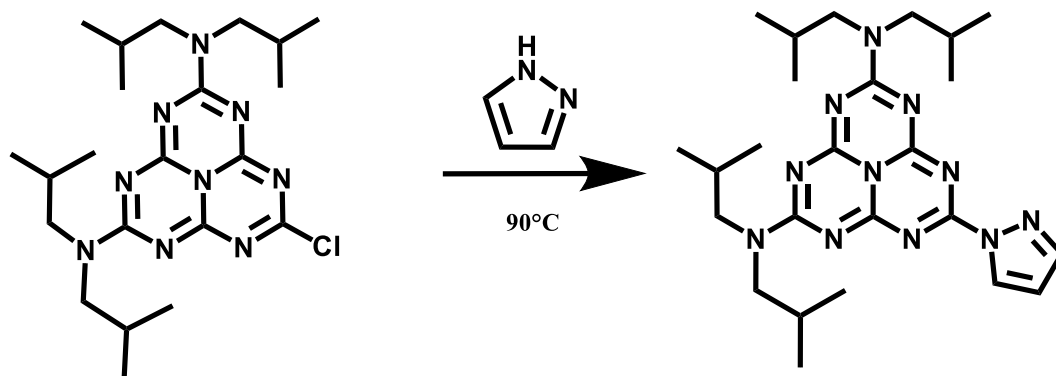


Figure VIII-14: Synthèse de hept-pz

Dans un tube de pyrex de 1cm de diamètre sous atmosphère inerte, 300mg de chlorure de bis(di(isobutylamine))cyaméruyl, 2g de pyrazole et un barreau aimanté sont insérés. Le tube est bouché avec un bouchon en verre, le tout est inséré dans un tube en laiton et l'ensemble est chauffé à 90°C pendant 4h. Le mélange est ensuite ramené à température ambiante, puis solubilisé dans de l'eau distillée. Le produit préalablement formé, insoluble en milieux aqueux, est récupéré via centrifugation (15 000 rpm pendant 20min). Le produit sera ainsi lavé 4 fois et sera utilisé sans purification supplémentaire. Le rendement est quantitatif et le produit obtenu est un solide blanc.

Caractérisation :

IR (pastille KBr) (cm^{-1}): 2959 ; 2870 ; 1630 ; 1586 ; 1521 ; 1474 ; 1429 ; 1386 ; 1368 ; 1279 ; 1191 ; 1102 ; 1035 ; 903 ; 806 ; 761

UV : $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$ ($\epsilon = 93.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

RMN ^1H (CDCl_3): 8,60 (d, 1H) ; 7,83 (d,1H) ; 6,46 (dd, 1H) ; 3,54 (m, 8H) ; 2,17 (m, 4H) ; 0,93 (m, 24H)

RMN ^{13}C (CDCl_3): 163,20 ; 161,34 ; 156,23 ;154,35 ; 144,89 ; 130,50 ; 109,20 ; 55,07 ; 55,03 ; 27,07 ; 26,95 ; 20,06 ; 13,93 ppm

Analyse élémentaire : $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N}_{11}$ calculé : C 60,83 ; H 7,96 ; N 31,21 ; trouvé : C 60,77 ; H 7,81 ; N 31,15

MS $[\text{M}+\text{H}^+] = 494,3 \text{ m/z}$

Synthèse du pyrazole deutéré :

Nom IUPAC :

1H-pyrazole-1,4-d₂

Protocole expérimentale :

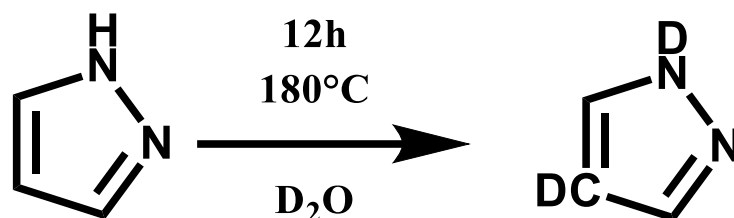


Figure VIII-15: Synthèse du pyrazole-d₂

Dans un réacteur bombe pour autoclave de 20mL, 1g de pyrazole est dissous dans 10mL de D₂O, auxquels sont ajoutés 200μL d'acide sulfurique. Le réacteur est alors mis à chauffer en autoclave à 180°C pendant 12h. A la fin de la réaction, les protons en position 1 et 4 ont été échangés par des deutériums. De D₂O est ensuite évaporé et le pyrazole deutéré récupéré est utilisé sans purification supplémentaire.

Il est possible d'échanger toutes les positions en prolongeant le temps de réaction à 7 jours.

Caractérisation :

RMN ¹H (D₂O) : 7,53 (s) ppm

Synthèse de hept-hz

Nom IUPAC :

8-(2,2-diméthylhydrazineyl)-N2,N2,N5,N5-tétraisobutyl-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphénalène-2,5-diamine

Protocole expérimentale :

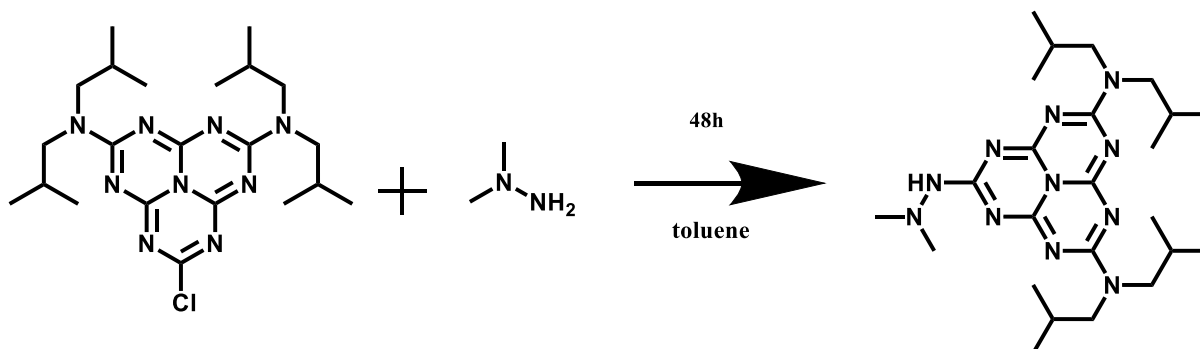


Figure VIII-16: Synthèse de hept-hz

Dans un erlenmeyer de 100 mL, sous atmosphère inerte, 400mg de chlorure de bis(di(isobutylamine))cyamérulyl sont dissous dans 60mL de toluène anhydre. A cette solution est ajouté 1mL de N,N-diméthylhydrazine (10éq). Le mélange est laissé à réagir 48h sous agitation à température ambiante. Le produit est ensuite purifié sur colonne de silice (63-200 μ m) via un éluant composé d'acétate d'éthyle et de cyclohexane (1 :4). Le rendement de cette synthèse est de 76%.

Caractérisation :

IR : (pastille de KBr) 2958,5 ; 2870,0 ; 1637,2 ; 1513,8 ; 1482,8 ; 1427,5 ; 1384,4 ; 1361,1 ; 1339,9 ; 1263,7 ; 1190,2 ; 1167,9 ; 1129,7 ; 1100,2 ; 807,0 cm^{-1} .

UV : $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$ ($\epsilon = 70.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

RMN ^1H (CDCl_3): 6,10 (s, 1H) ; 3,46 (m, 4H) ; 2,58 (s, 6H) ; 2,08 (m, 8H) ; 0,85 (m, 24H) ppm

RMN ^{13}C (CDCl_3): 164,04 ; 163,61 ; 163,29 ; 155,87 ; 155,04 ; 154,39 ; 54,75 ; 54,60 ; 54,37 ; 54,08 ; 48,27 ; 26,94 ; 20,00 ppm

Analyse élémentaire : $\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{N}_{11}$ +0,1 CH_2Cl_2 + 0,05 Acétate d'éthyle calculé : C 58,54 ; H 8,81 ; N 30,90 ; trouvé : C 58,67 ; H 8,67 ; N 30,75

MS $[\text{M}+\text{H}^+] = 486,5 \text{ m/z}$

Synthèse de hept-1-tz et hept-2-tz :

Nom IUPAC :

- N2,N2,N8,N8-tetraisobutyl-5-(1H-1,2,3-triazol-1-yl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,8-diamine
- N2,N2,N8,N8-tetraisobutyl-5-(2H-1,2,3-triazol-2-yl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,8-diamine

Protocole expérimental :

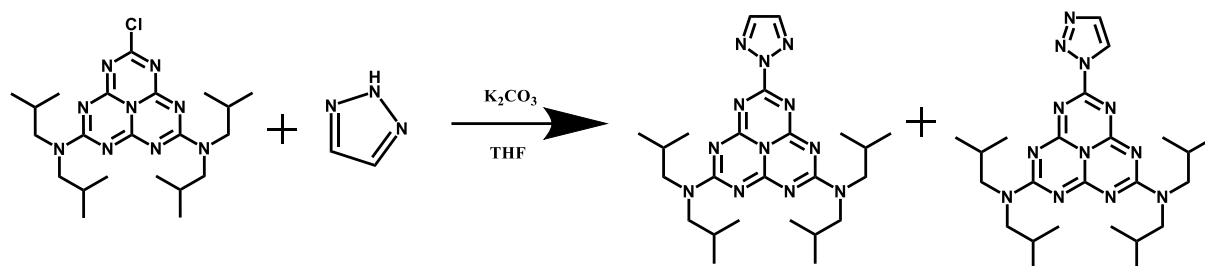


Figure VIII-17: Synthèse de hept-2-tz et hept-1-tz

Dans un erlenmeyer de 50mL, sous atmosphère inerte, 150mg de chlorure de bis(di(isobutylamine))cyamérulyl sont solubilisés dans 20mL de THF auxquels sont rajoutés un excès de triazole (30mg, 1,5 équivalents) et un large excès de K_2CO_3 sec. La réaction est laissée sous agitation, à température ambiante pendant une nuit. La solution est ensuite filtrée, le solvant évaporé, puis le produit obtenu est purifié à l'aide d'une chromatographie sur colonne de silice (63-200 μm) avec un mélange acétate d'éthyle / hexane (40 : 60). Deux fractions majoritaires sont récupérées, la première correspond à hept-1-tz, la seconde à hept-2-tz. Les deux molécules sont obtenues dans les mêmes proportions, le rendement global est de 62%.

Caractérisation (hept-2-tz):

IR (pastille KBr) (cm^{-1}): 2959 ; 2868 ; 1648 ; 1633 ; 1535 ; 1468 ; 1432 ; 1414 ; 1397 ; 1386 ; 1362 ; 1268 ; 917 ; 808

UV : $\lambda_{max} = 264 \text{ nm}$ ($\epsilon = 95.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

RMN 1H ($CDCl_3$): 0,92 ppm (d.d, 24H) ; 2,15 ppm (t.hept., 8H) ; 3,54 ppm (d.d, 4H) ; 7,98 (s, 2H)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 19, 86 ; 26,90 ; 55,08 ppm ; 138,54 ppm ; 154,33 ppm ; 156,26 ppm ; 161,01 ppm ; 163,05 ppm

Analyse élémentaire : $C_{24}H_{38}N_{12}$ calculé : C 58,28 ; H 7,74 ; N 33,98 ; trouvé : C 58,27 ; H 7,54 ; N 33,89

MS [$M+H^+$] = 495,33 m/z

Synthèse de hept₃-pz :

Nom IUPAC :

N2-(2,8-bis(diisobutylamino)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalen-5-yl)-N2,N5-dibutyl-N5-(8-(diisobutylamino)-2-(1H-pyrazol-1-yl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalen-5-yl)-N8,N8-diisobutyl-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine

Protocole expérimental :

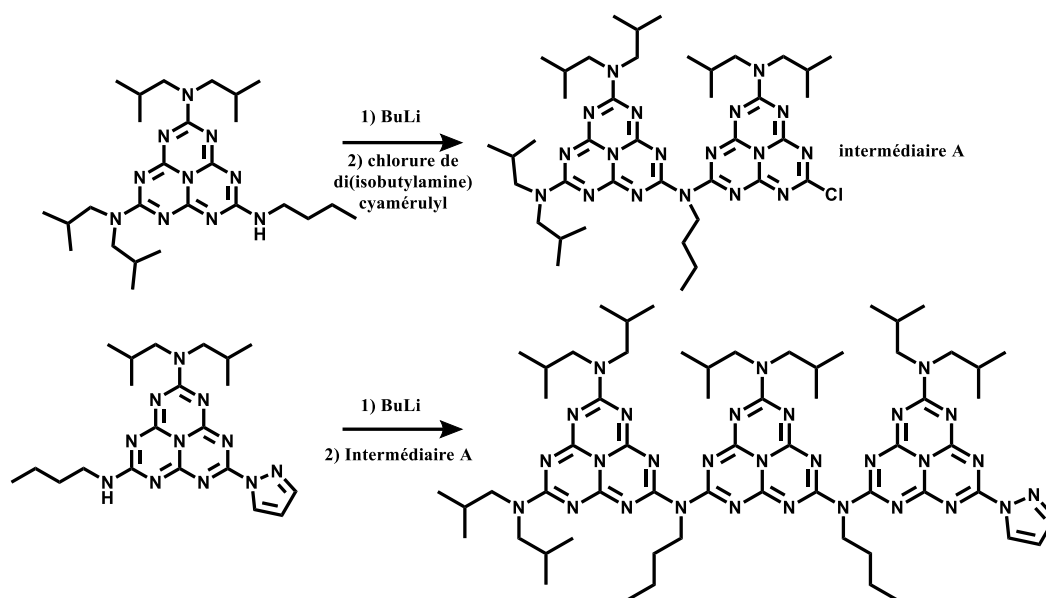


Figure VIII-18: Synthèse de hept₃-pz

La synthèse est entièrement préparée en boîte à gants. Dans trois erlenmeyers différents, 100mg de chlorure de di(isobutyl)cyamérulyl, 118 mg de hept-HNBu-pz et 135 mg de hept-HNBu sont pesés. Chaque produit est dilué dans 12-15mL de THF anhydre, puis mis sous agitation. Les solutions sont amenées proches de leurs températures de solidification (-100°C) à l'aide d'un bain d'argon liquide. Une fois les solutions refroidies, 1,1 équivalent de BuLi (190µL d'une solution à 1,6M dans l'hexane) est ajouté à la solution contenant hept-HNBu. Une fois l'ajout effectué, cette solution est alors ajoutée à celle contenant le chlorure de di(isobutyl)amine. Le mélange est alors laissé à température ambiante, sous agitation, pendant 1h. Ce délai passé, la solution est à nouveau refroidie, puis l'on réitère l'opération avec la solution contenant hept-HNBu-pz. Après que le BuLi (1,1 éq, 190µL) soit ajouté à froid, la solution de hept-NBu-pz est ajoutée au mélange ayant précédemment réagi. La réaction se déroule pendant 1h à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le produit peut être purifié sur colonne de silice (63-200µm) via un éluant composé de chloroforme et d'acétate d'éthyle (85/15). Des purifications à l'aide de plaques de silice pour CCM peuvent être réalisées afin d'améliorer la pureté du produit. Le rendement de cette synthèse est de 8,5%.

Caractérisation :

UV : $\lambda_{\max} = 271 \text{ nm}$ ($\epsilon = 87.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

RMN ^1H (CDCl_3): 8,60 (d); 7,85 (s) ; 6,48 (m) ; 4,22 (q) ; 3,21 (d) ; 2,12 (m) ; 1,72 (m) ; (1,40 (m) ; 0,93 (m) ppm

RMN ^{13}C (CDCl_3): 168,19 ; 168,09 ; 166,06 ; 165,77 ; 163,29 ; 163,12 ; 162,96 ; 161,42 ; 157,89 ; 157,75 ; 156,43 ; 156,25 ; 156,15 ; 155,38 ; 154,35 ; 145,40 ; 130,76 ; 109,65 ; 55,06 ; 54,70 ; 54,56 ; 48,36 ; 48,11 ; 30,86 ; 30,79 ; 26,96 ; 26,91 ; 13,86 ppm

MS $[\text{M}+\text{H}^+] = 1233,82 \text{ m/z}$

Synthèse de N,N-Di(2-picolyl)hydrazine protégée:**Nom IUPAC :**

(E)-2,2'-((2-benzylidenehydrazine-1,1-diyl)bis(methylene))dipyridine

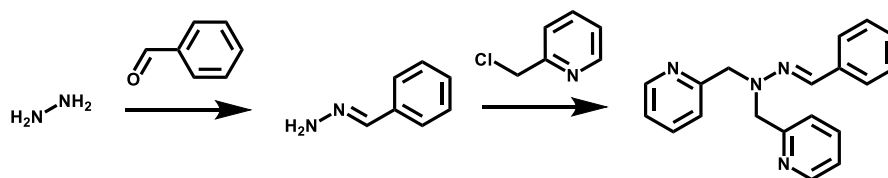
Protocole expérimental :

Figure VIII-19: Synthèse de la N,N-di(2-picolyl)hydrazine protégée

Dans un erlenmeyer de 50mL, 4mL d'hydrazine monohydrate diluée à 0,6 M, ainsi que 1mL de benzaldéhyde sont dilués dans 15mL d'éthanol. Le mélange est mis sous agitation et à ébullition pendant 4h. Après réaction, la solution est ramenée à température ambiante puis est diluée en ajoutant 200mL d'acétate d'éthyle. Le mélange est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau saturée avec NaCl, puis le tout est séché via Na_2SO_4 . Après évaporation du solvant, 1,8g est obtenue. Le produit obtenu est utilisé sans purification supplémentaire dans la seconde étape.

Dans un erlenmeyer de 100mL, 3,31g de chlorométhylpyridine.HCl sont pesés, auxquels sont ajoutés 4,28g de Na_2CO_3 (2éq par équivalent HCl). Le tout est dilué dans 25 mL de méthanol puis mis à ébullition un weekend. Le produit est purifié sur colonne d'alumine via un éluant composé d'acétate d'éthyle est de méthanol (2%).

Caractérisation :

RMN ^1H (CDCl_3): 4,80 ppm (s, 4H) ; 7,20 ppm (m, 4H) ; 7,28 ppm (m, 3H) ; 7,39 ppm (s, 1H) ; 7,49 ppm (d.d., 2H) ; 7,65 ppm (t.d., 2H) ; 8,58 ppm (d.d. 2H)

MS $[\text{M}+\text{H}^+] = 303,2 \text{ m/z}$

Synthèse de hept-hz-pic₂ :

Nom IUPAC :

5-(2,2-bis(pyridin-2-ylmethyl)hydrazineyl)-N2,N2,N8,N8-tetraisobutyl-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,8-diamine

Protocole expérimental :

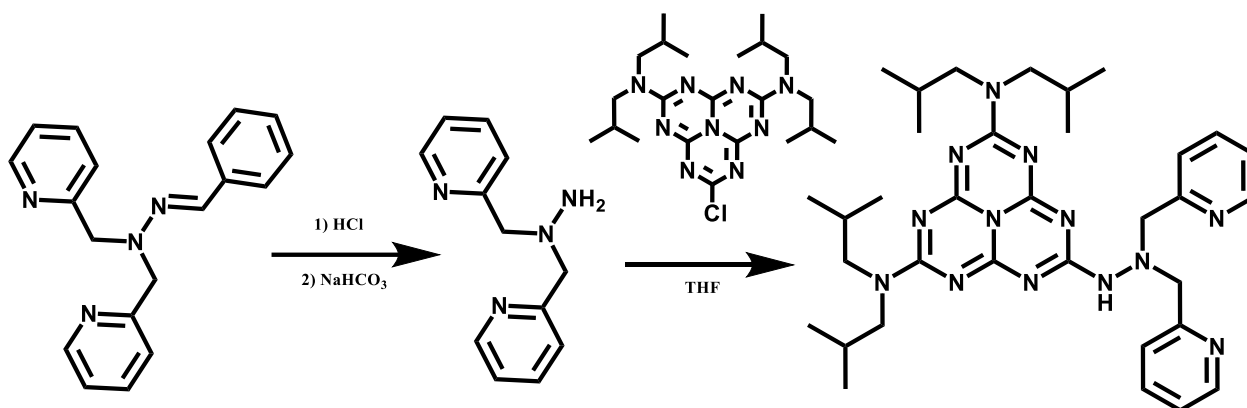


Figure VIII-20: Synthèse de hept-hz-pic₂

Pour réagir avec un chlorure l'amine doit être déprotégée. Pour cela, le produit formé ci-dessus est mis à réagir une nuit avec HCl sous agitation. L'acide est ensuite évaporé, et le tout est séché au four. Le solide obtenu est ensuite mélangé avec une solution aqueuse de NaHCO₃, puis le produit est extrait au dichlorométhane.

Une fois l'amine déprotégée, sous atmosphère inerte, 130 mg est mis à réagir avec 300mg de chlorure de bis(di(isobutylamine))cyaméruyl (1,1 éq), ainsi que 1,3 équivalent de DIPEA dans 80mL de THF. La réaction est mise sous agitation pendant 12h, puis le produit est purifié sur colonne d'alumine via un éluant d'acétate d'éthyle et de méthanol (3%)

Caractérisation :

IR (pastille KBr) (cm⁻¹): 2958 ; 2870 ; 1638 ; 1526 ; 1483 ; 1427 ; 1385 ; 1360 ; 1341 ; 1282 ; 1263 ; 1170 ; 1101 ; 807

UV : $\lambda_{\max} = 271 \text{ nm}$ ($\epsilon = 81 \cdot 10^3 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

RMN ¹H (CDCl₃): 8,52 (d) ; 8,39 (s) ; 7,66 (m) ; 7,18 (m) ; 4,32 (s) ; 3,52 (m) ; 2,11(m) ; 0,96 (m) ppm

RMN ¹³C (CDCl₃): 164,53 ; 163,67 ; 163,36 ; 157,53 ; 155,77 ; 155,09 154,51 ; 148,86 ; 136,59 ; 123,65 ; 122,25 ; 61,14 ; 54,49 ; 27,06 ; 20,02

MS [M+H⁺] = 640,4 m/z

Synthèse de $[Ru(\text{hept-pz})(\text{bpy})_2](\text{BF}_4)_2$:

Protocole expérimental :

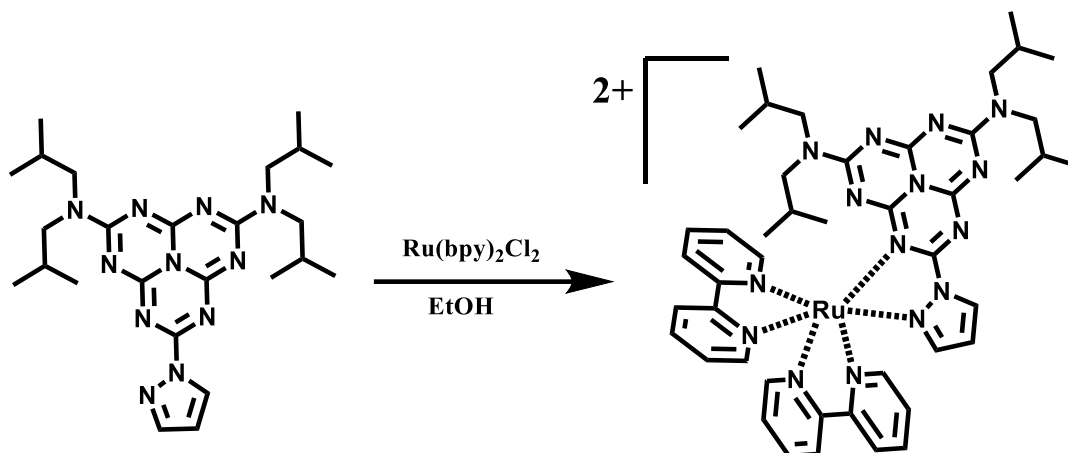


Figure VIII-21: Synthèse de $[Ru(\text{bpy})_2(\text{hept-pz})]^{2+}$

Dans un erlenmeyer de 50mL, 100mg de sel de ruthénium et 153 mg (1,5 équ) de hept-pz sont pesés. Ces solides sont dilués dans 20mL d'éthanol anhydre. Le mélange est mis sous agitation et à ébullition pendant 30h. Un changement de couleur est observé de violet à rouge. Une fois la réaction terminée, 200mL d'eau distillée sont ajoutés. Le ligand, insoluble, précipite et est récupéré via centrifugation. Un large excès de NH_4BF_4 est ensuite ajouté afin d'effectuer un échange des ions chlorure. Un précipité orange apparaît, il est récupéré par centrifugation, puis lavé 3 fois à l'eau distillée. Le solide obtenu est ensuite séché, puis solubilisé dans ~1mL de chloroforme. La solution est ensuite mise à cristalliser en diffusant de l'hexane. Des cristaux rouges sont obtenus après quelques jours, le rendement est de 34%.

Caractérisation :

IR (pastille KBr)(cm^{-1}): 2959 ; 2869 ; 1653 ; 1633 ; 1575 ; 1536 ; 1465 ; 1408 ; 1261 ; 1055 ; 770

UV: $\lambda = 257 \text{ nm}$ ($\epsilon = 78.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$); 284 nm ($79.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$); 270 nm ($12.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

RMN ^1H (DMSO): 9,07 (d) ; 9,03 (d) ; 8,87 (d) ; 8,80 (d) ; 8,79 (d) ; 8,70 (d) ; 8,24 (t) ; 8,20 (t) ; 8,10(t) ; 7,98 (t) ; 7,67 (t) ; ; 7,61 (m, 2H) ; 7,51 (m, 3H) ; 7,40 (m, 2H) ; 6,92 (dd, 1H) ; 3,69 (m, 1H) ; 3,45 (t, 4H) ; 2,80 (m, 2H) ; 2,11 (m,3H) ; 1,88 ; 1,87 (m, 1H) ; 1,76 (m, 1H) ; 0,87 (m, 12H) ; 0,65 (m, 12H) ppm

RMN ^{13}C (DMSO): 162,60 ; 159,70 ; 158,40 ; 157,76 ; 157,69 ; 157,46 ; 157,30 ; 154,77 ; 154,69 ; 153,74 ; 152,41 ; 151,43 ; 151,26 ; 148,07 ; 138,12 ; 138,02 ; 137,07 ; 133,99 ; 128,25 ; 127,91 ; 127,86 ; 127,46 ; 124,78 ; 124,35 ; 124,00 ; 113,85 ; 55,15 ; 54,21 ; 53,51 ; 27,05 ; 26,83 ; 26,72 ; 26,23 ; 20,42 ; 20,23 ; 20,16 ; 19,90 ppm

Analyse élémentaire : $\text{C}_45\text{H}_{55}\text{N}_{15}\text{F}_8\text{B}_2\text{Ru} + 0,4\text{CHCl}_3$ calculé : C 48,32 ; H 4,95 ; N 18 ,62 ;

trouvé : C 48,40 ; H 5,11 ; N 18,33

MS $[\text{M}+\text{H}^+] = 453,5 \text{ m/z}$

Dosage des ions Fe^{2+} :

Protocole expérimental :

Une solution tampon contenant 35mM d'acétate de sodium, 65mM d'acide acétique et 2 g/L d'hydroquinone est préparée et sera utilisée pour réaliser toutes les dilutions. La solution à doser de Fe^{2+} est diluée de manière à obtenir une concentration finale d'environ $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Lors de la dilution, un excès d'ortho-phénanthroline par rapport aux ions Fe^{2+} est ajouté. Une couleur rouge doit apparaître, il s'agit du complexe $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$. Ce complexe a une bande d'absorption intense dans le visible avec un maximum à 510 nm. Pour cette longueur d'onde, le coefficient d'absorption molaire est de $1,1441 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ainsi, lorsque la solution de fer(II) est diluée, son absorbance est mesurée. De cette valeur, il est possible de retrouver la valeur de la concentration via la loi de Beer-Lambert. Si possible, cette opération est renouvelée plusieurs fois afin de minimiser les erreurs relatives aux manipulations.

Purification du sel de triflate de fer (II) :

Protocole expérimental :

Le triflate de fer(II) a été acheté au fournisseur Sigma-Aldrich. Lors de la dissolution de sel dans l'acétonitrile, il est possible d'observer qu'une partie du solide est insoluble. Il est alors nécessaire de purifier le produit. Les sels de Fe(II) étant sensibles à l'oxydation, les manipulations sont réalisées dans une atmosphère d'argon. Pour cela, 700mg de triflate de fer est dissous dans 2,5 mL d'acétonitrile anhydre. Le même volume de diethylether est ajouté. Après filtration, la solution est mise à cristalliser au congélateur à -35°C . Après deux semaines, des cristaux verts se sont formés. Il s'agit de $\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{AcN})_4$. Ces cristaux sont récupérés et tirés sous vide pour obtenir une poudre vert pâle, il s'agit de $\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{AcN})_2$. Une solution de ce sel est ensuite préparée pour la doser afin de vérifier la masse molaire du produit.

Synthèse du triflate de cobalt (II):

Protocole expérimental :



Figure VIII-22: Synthèse du triflate de cobalt(II)

Dans un ballon de 250mL avec vanne d'Young, un barreau aimanté ainsi que 3,17 g de CoCl_2 sont insérés. Afin d'éliminer le HCl formé, un flux d'argon est appliqué. Au solide est ajouté 2-3mL d'eau distillée ainsi que 10mL (5éq) d'acide triflique, puis le tout est mis sous agitation. Un changement de couleur peut être observé, la solution passant du bleu, au rose, puis au turquoise. La couleur turquoise est dû à la condensation de HCl sur les parois du ballon, ce qui forme à nouveau un complexe de chlorure de cobalt. Les couleurs présentes donnent une indication sur la quantité de HCl encore présent. Ainsi, une fois le mélange entièrement rose, la présence d'halogènes est vérifiée séparément via un ajout de nitrate d'argent. Lorsque la totalité de HCl est libérée, le ballon est mis dans un bain-marie à 70°C pour que l'acide triflique et l'eau présente soient évaporés grâce à une trompe à eau et un piège à azote liquide. Une fois le produit sec, de l'anhydride d'acide triflique est ajouté pour éliminer les traces d'eau résiduelles. Le ballon est alors mis dans le bain-marie sous forte agitation. Après 3h, l'anhydride est évaporé grâce à une trompe à eau et un piège à azote liquide. Lorsqu'une pâte est obtenue, la trompe à eau est remplacée par une pompe à palette ainsi qu'un deuxième piège à azote liquide. Il est nécessaire d'être vigilant, l'acide triflique étant très corrosif, les tuyaux utilisés pour le vide peuvent se corroder. Après une semaine, le produit est sec. Sous atmosphère inerte, il est solubilisé dans l'acétonitrile jusqu'à saturation, après filtration la solution est mise au congélateur à -35°C. Après 48h, des cristaux rouges apparaissent. Après analyse par diffraction des rayons X sur monocristaux, il s'agit de $[\text{Co}(\text{AcN})_6](\text{OTf})_2$ les ions triflate n'étant pas dans la sphère de coordination. Les cristaux sont alors récupérés, séchés et sont utilisés sans purification supplémentaire.

Caractérisation :

IR (pastille KBr)(cm^{-1}): 3440; 2319; 2292; 1309; 1249; 1231; 1208; 1185; 1042; 648; 593; 570 ;516

UV : λ_{max} = 475 nm ; 492 nm ; 512 nm

Etude de complexation des ions Fe^{2+} par des ligands du type heptazine :

Le triflate de fer s'oxyde facilement à l'air libre, ce qui empêche les pesées hors de la boîte à gants. Ainsi, une solution de triflate de fer dans l'acétonitrile deutéré est préparée en boîte à gants. Cette solution est ensuite dosée afin d'avoir la concentration exacte d'ion Fe^{2+} en solution et sert de solution mère pour l'ensemble des études de complexation (RMN, UV-Visible, Electrochimie)

ANNEXES

Spectre RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre de résonance magnétique Bruker 400 (^1H à 400 MHz, ^{13}C à 100 MHz), à 298 K. Les déplacements chimiques en ^1H sont recalés par rapport au pic résiduel du solvant (acétonitrile = 1,94 ppm; chloroforme = 7,24 ppm). Les déplacements chimiques en ^{13}C sont donnés par rapport au signal du solvant deutéré ^{13}C (acétonitrile = 1,39 ppm et 118,69 ppm; chloroforme = 77,23 ppm).

Hept-pz

Spectre RMN 1H

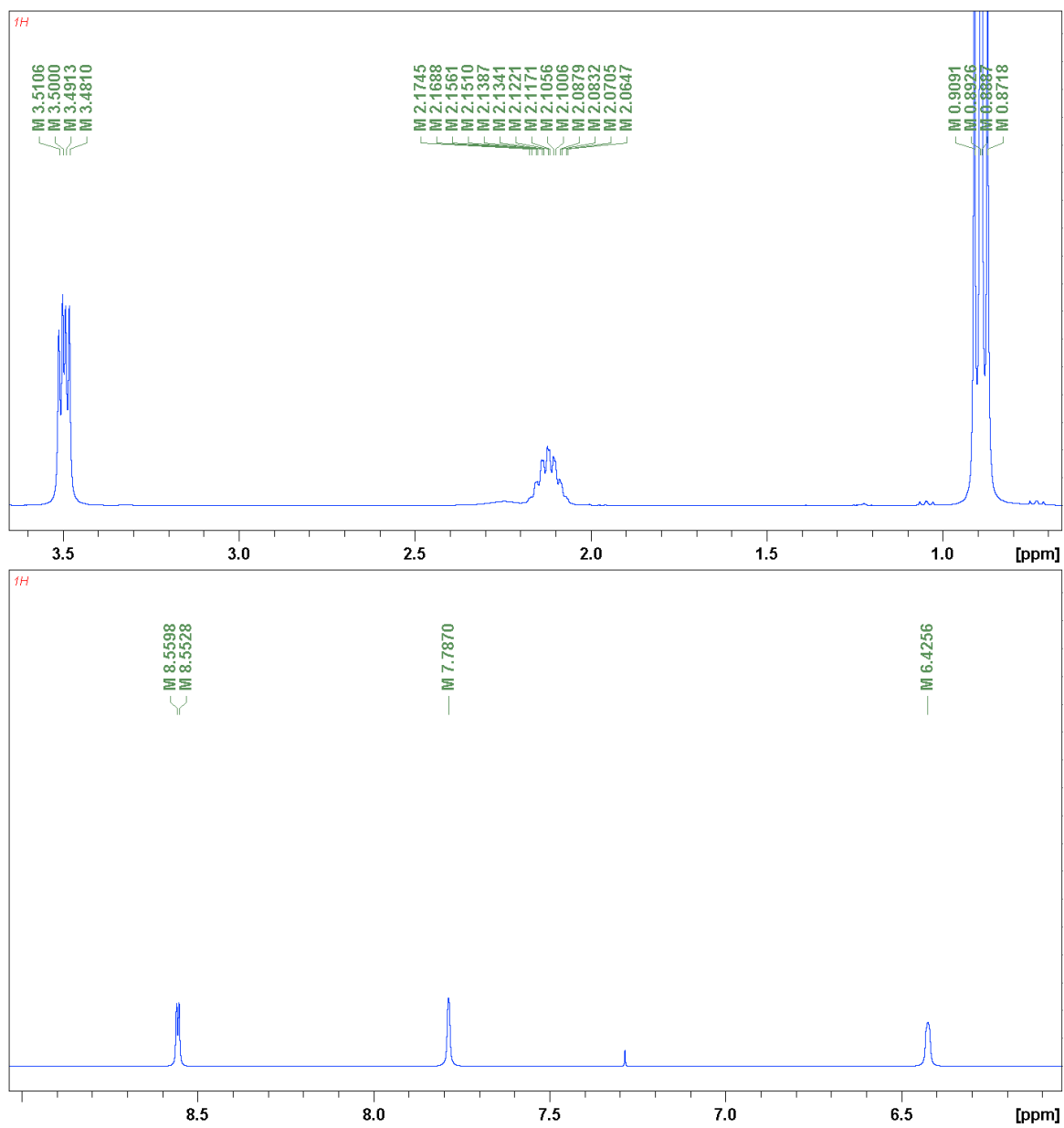


Figure O-1: RMN ¹H de hept-pz dans le chloroforme-d₁

Spectre RMN 13C

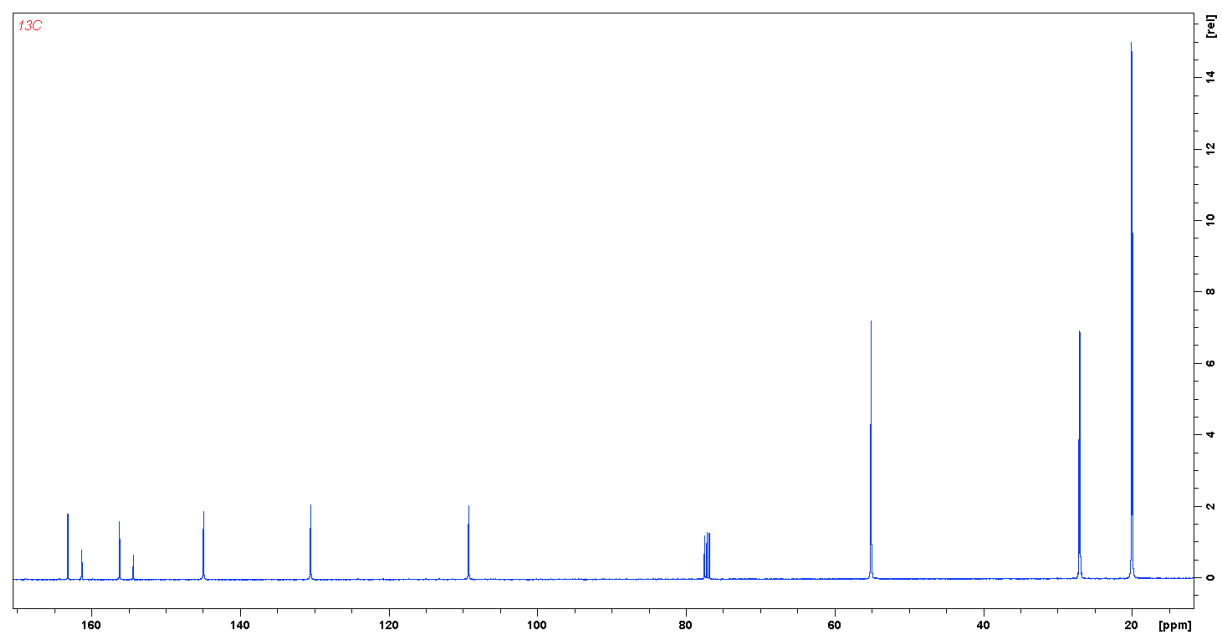


Figure 0-2: RMN 13C de hept-pz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D COSY

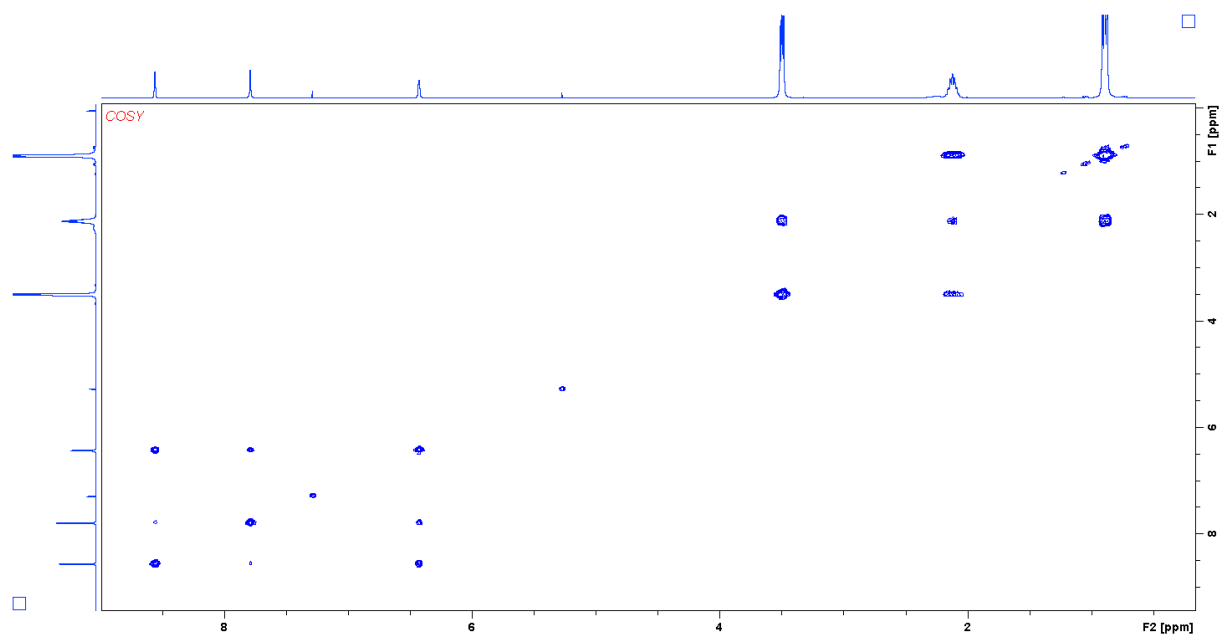


Figure 0-3: RMN COSY de hept-pz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D NOESY

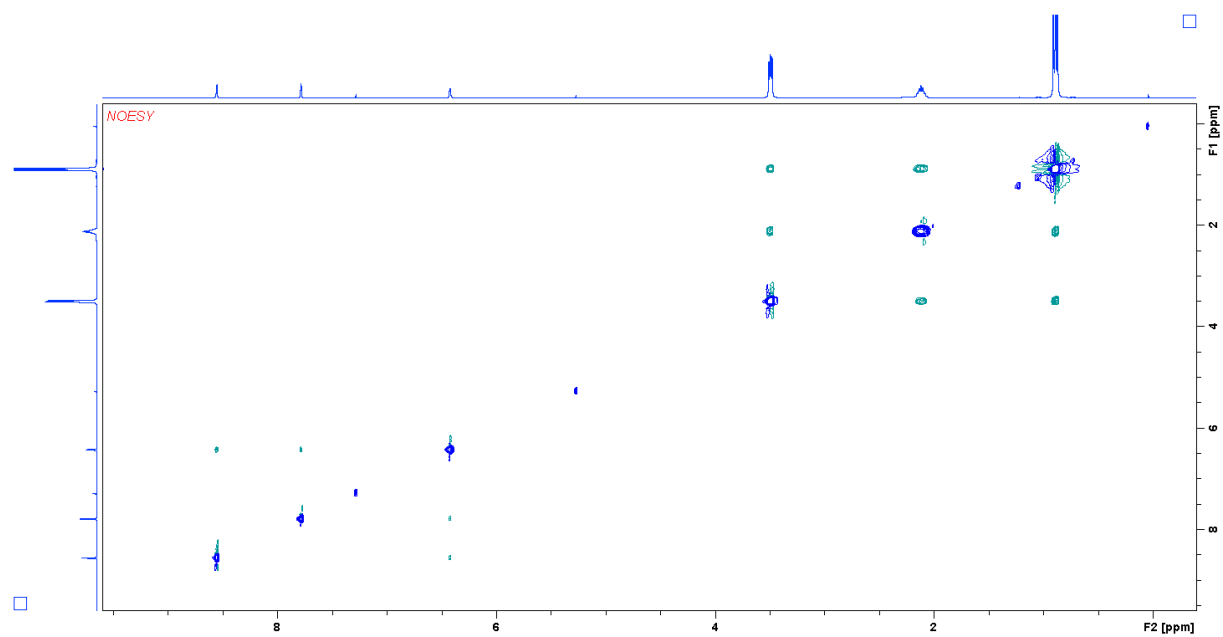


Figure 0-4: RMN NOESY de hept-pz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D HMBC

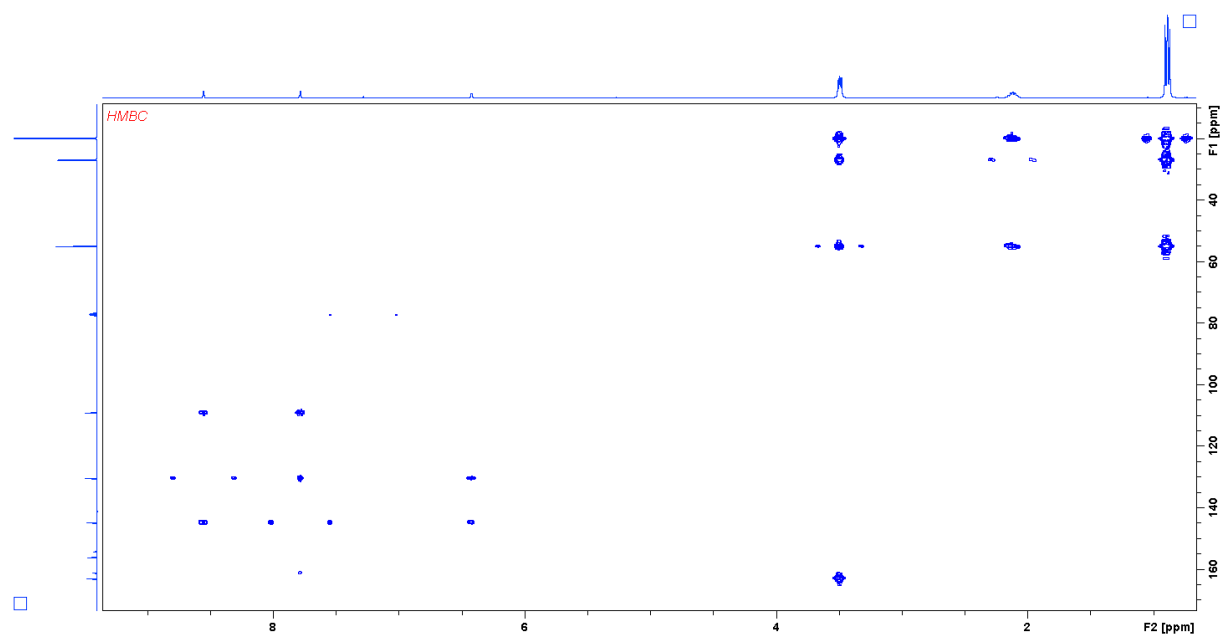


Figure 0-5: RMN HMBC de hept-pz dans le chloroforme-d1

Hept-hz

Spectre RMN 1H

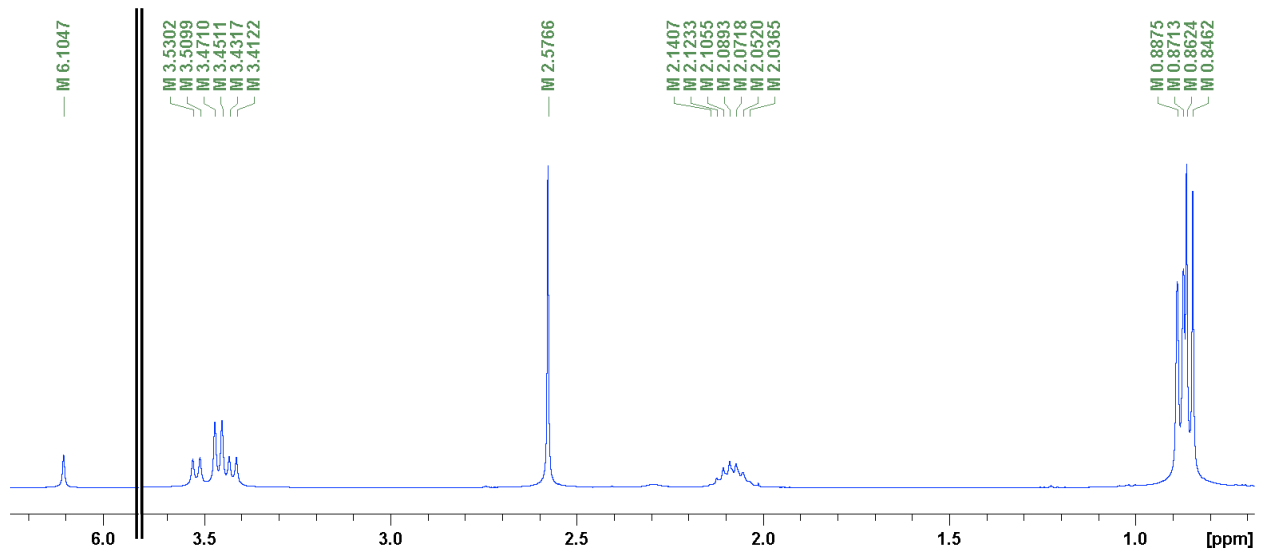


Figure 0-7: RMN 1H de hept-hz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 13C

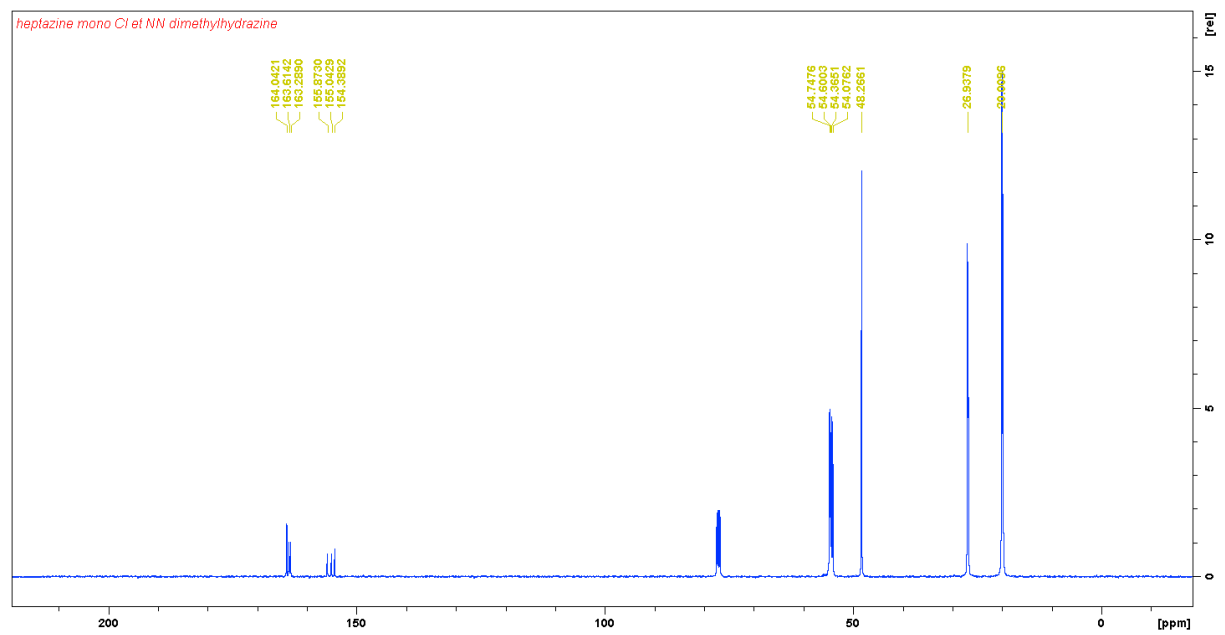


Figure 0-8: RMN 13C de hept-hz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D COSY

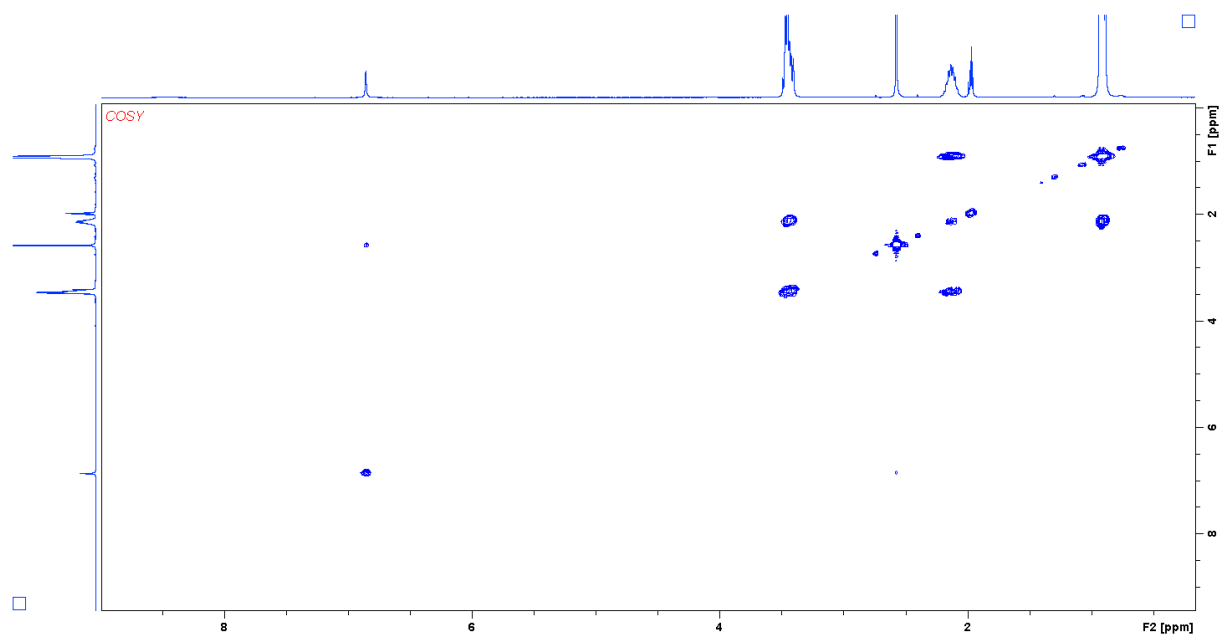


Figure 0-9: RMN COSY de hept-hz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D NOESY

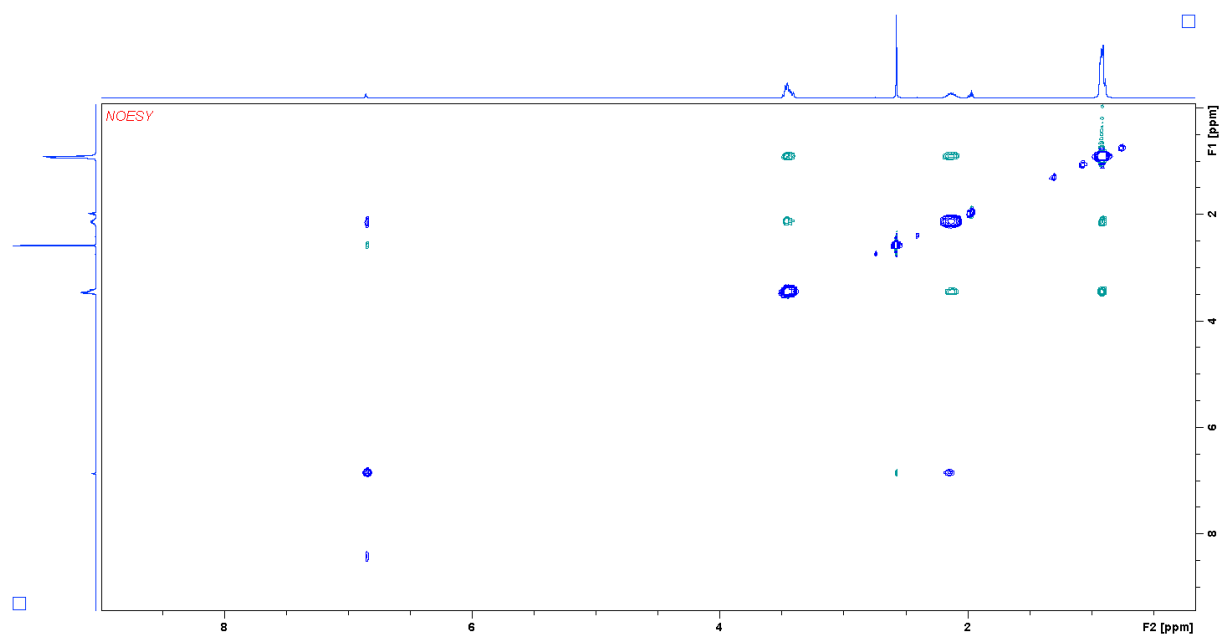


Figure 0-10: RMN NOESY de hept-hz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D HMBC

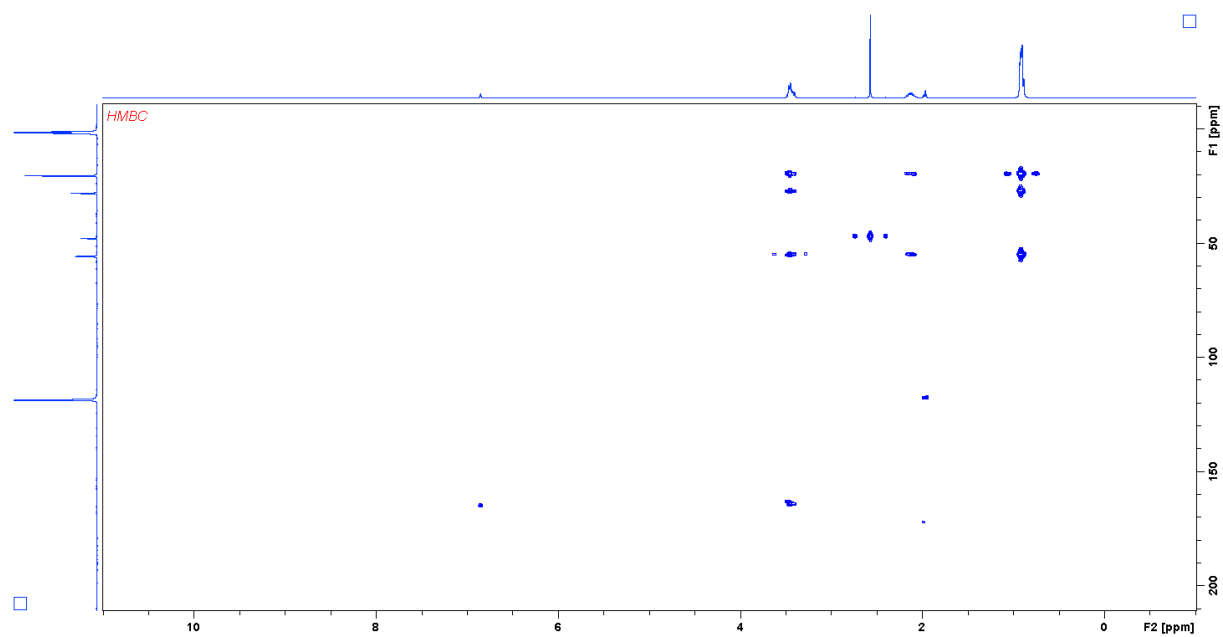


Figure 0-11: RMN HMBC de hept-hz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D HSQC

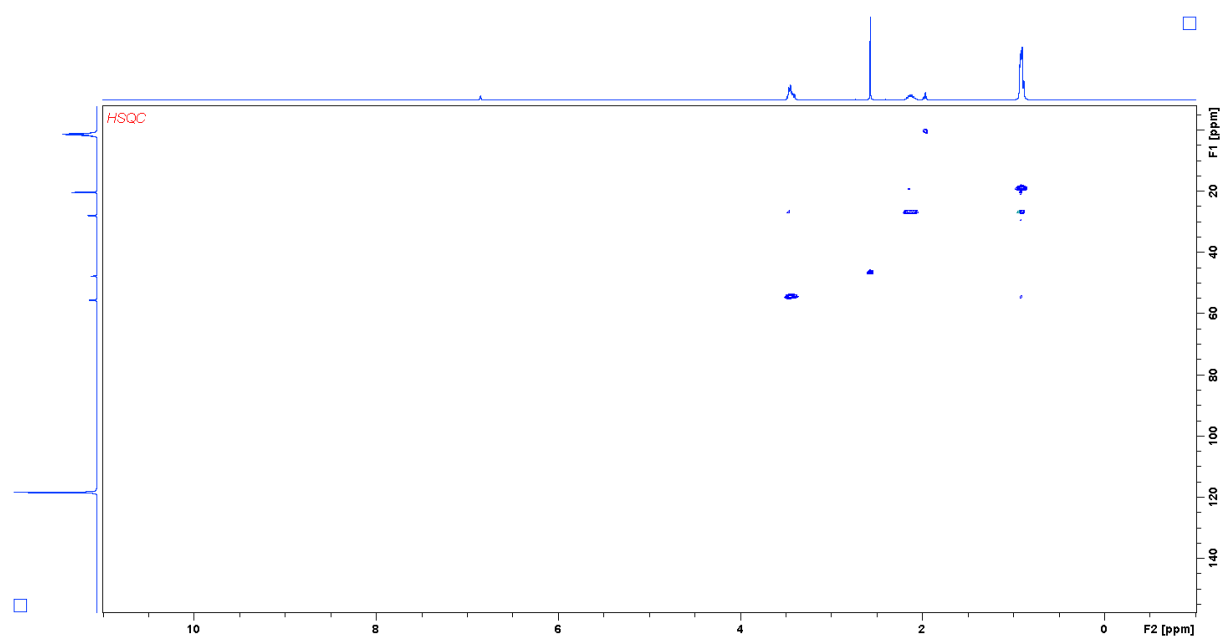


Figure 0-12: Spectre RMN HSQC de hept-hz dans le chloroforme-d1

Hept-2-tz

Spectre RMN 1H

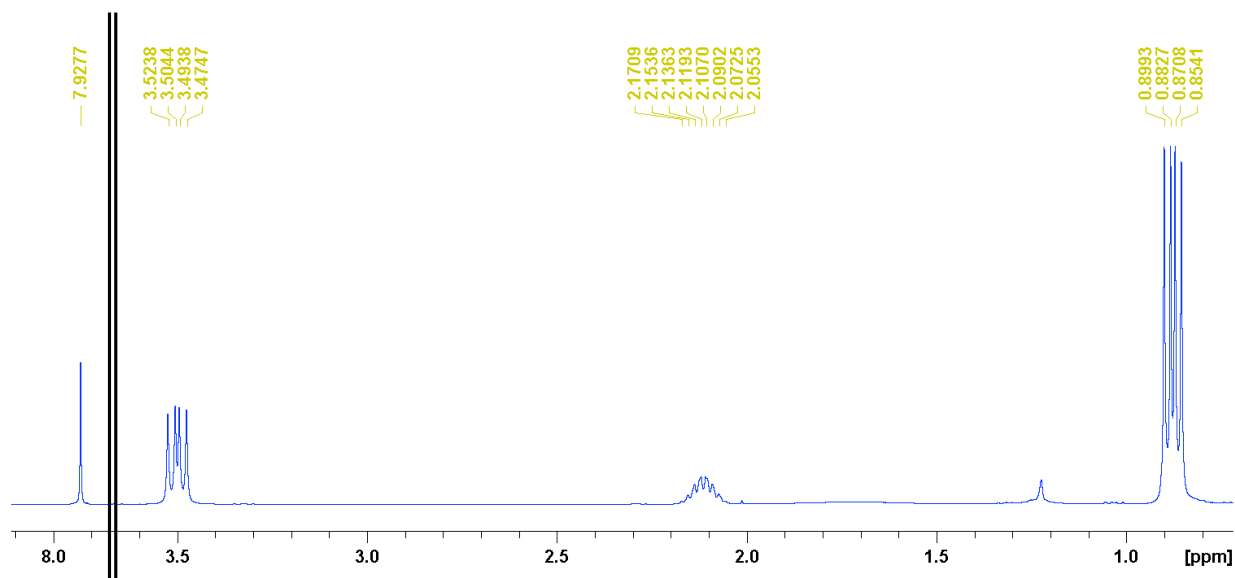


Figure 0-13: Spectre RMN 1H de hept-2-tz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 13C

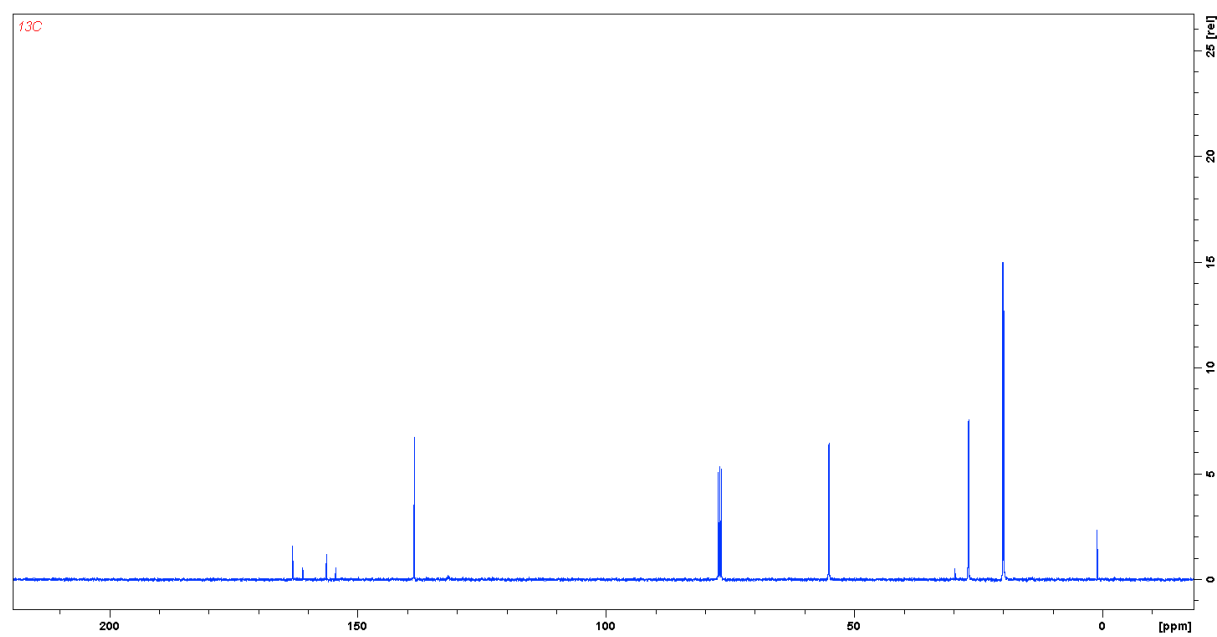


Figure 0-14: Spectre RMN 13C de hept-2-tz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D COSY

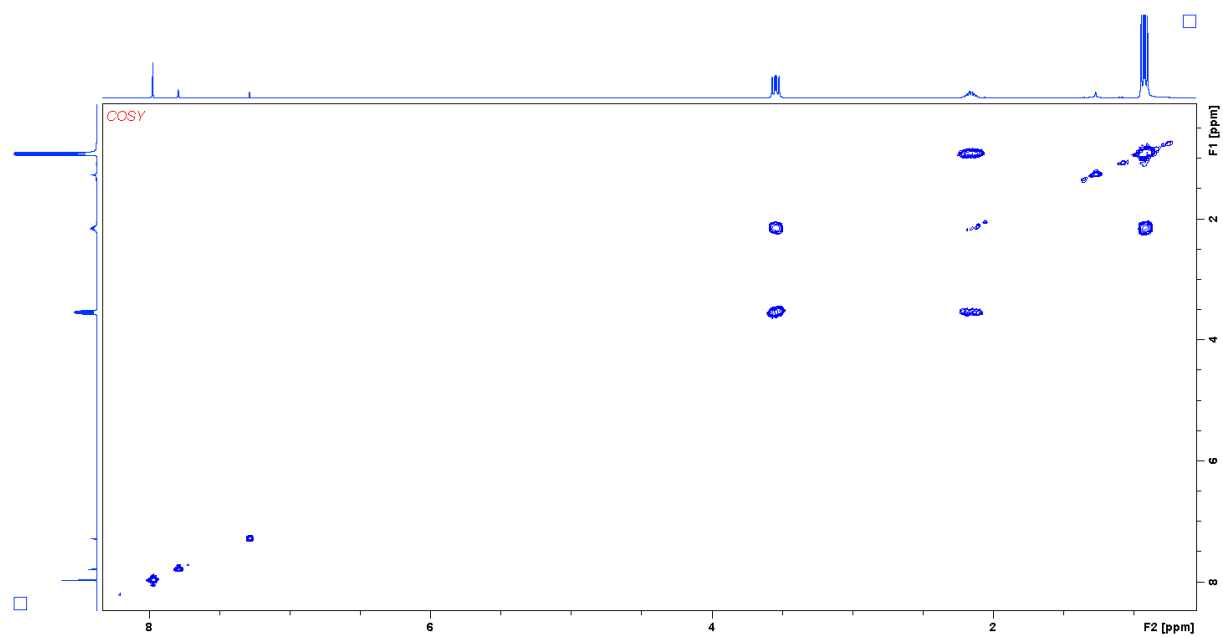


Figure 0-15: : Spectre RMN COSY de hept-2-tz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D NOESY

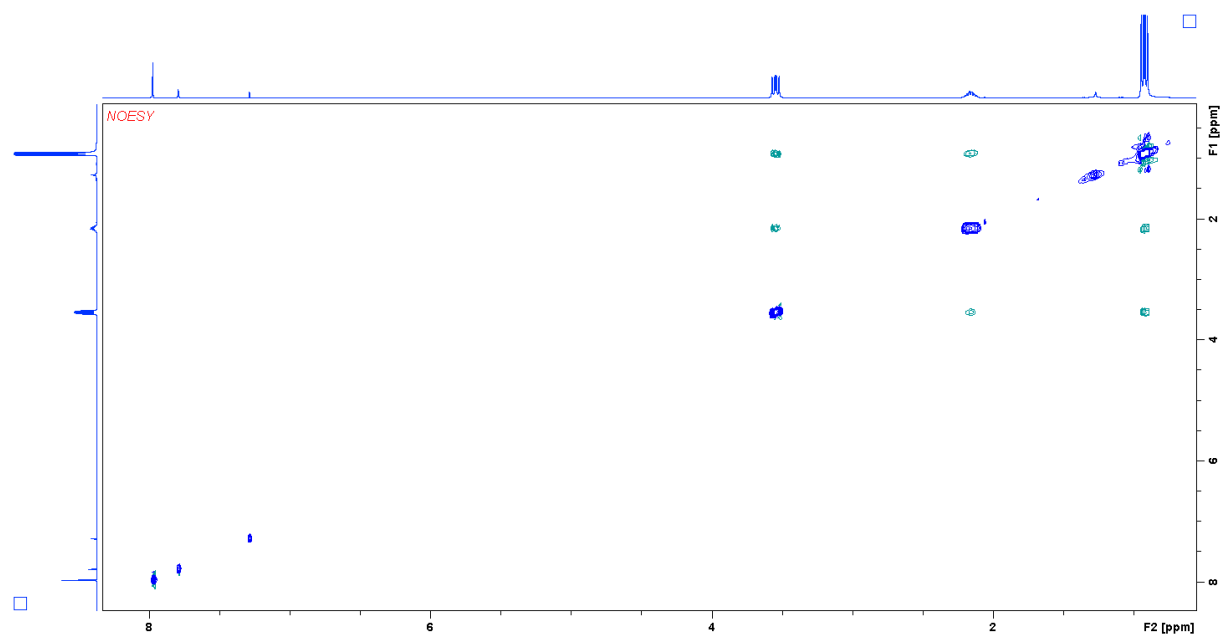


Figure 0-16: : Spectre RMN NOESY de hept-2-tz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D HMBC

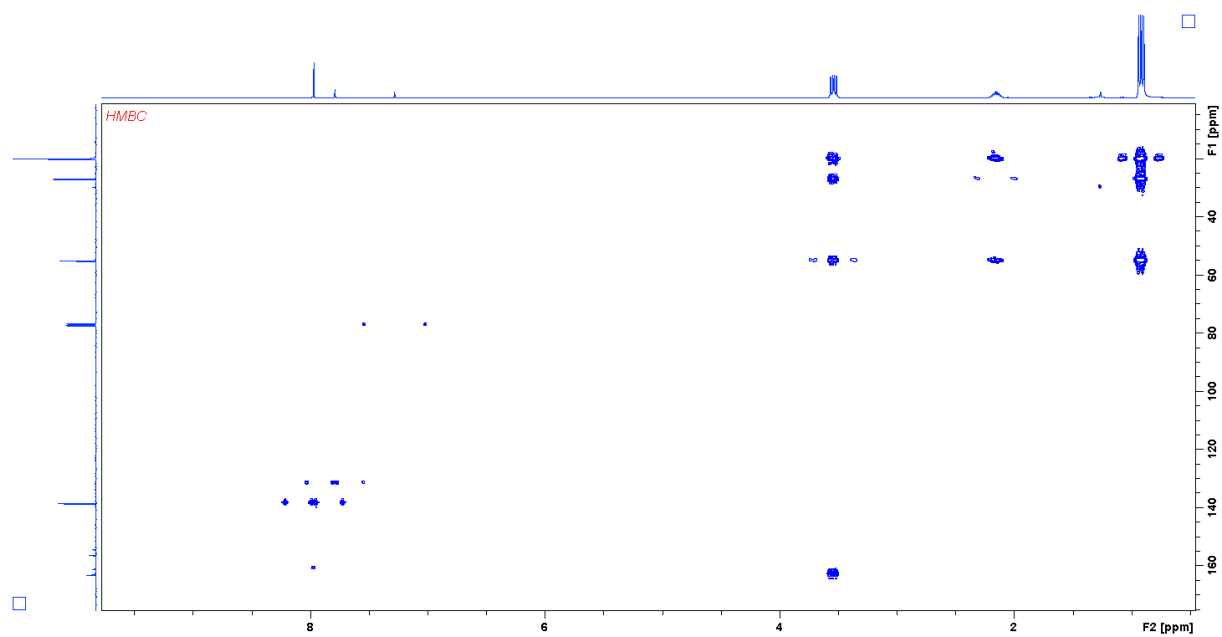


Figure 0-17: Spectre RMN HMBC de hept-2-tz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D HSQC

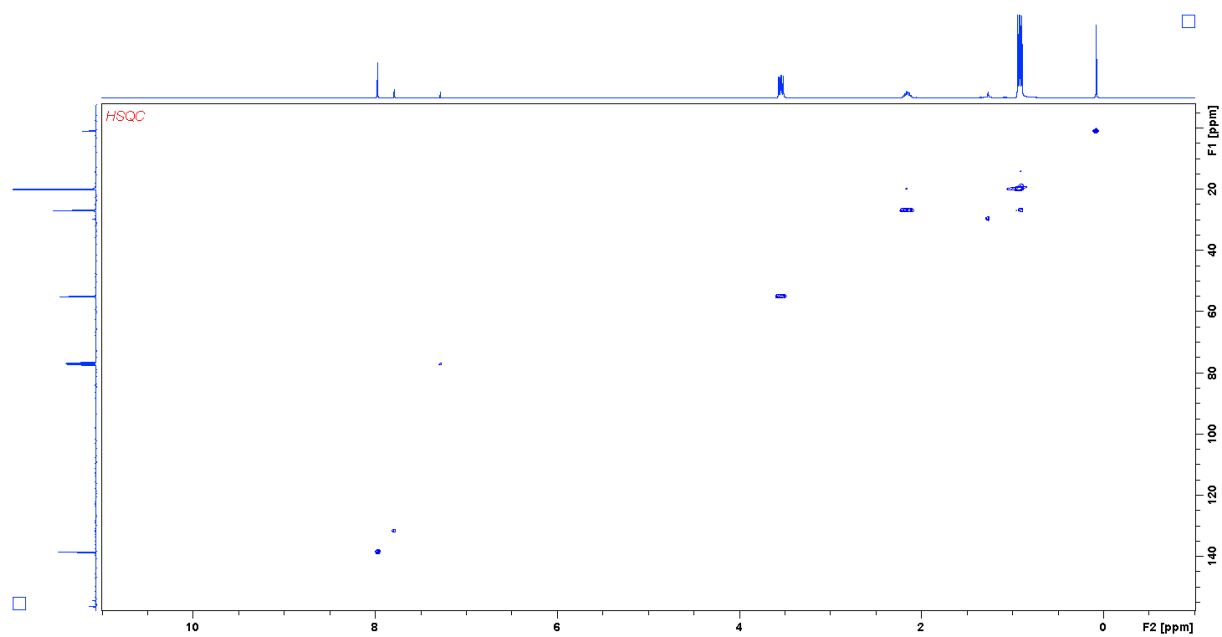


Figure 0-18: Spectre RMN HSQC de hept-2-tz dans le chloroforme-d1

Hept3-pz

Spectre RMN 1H

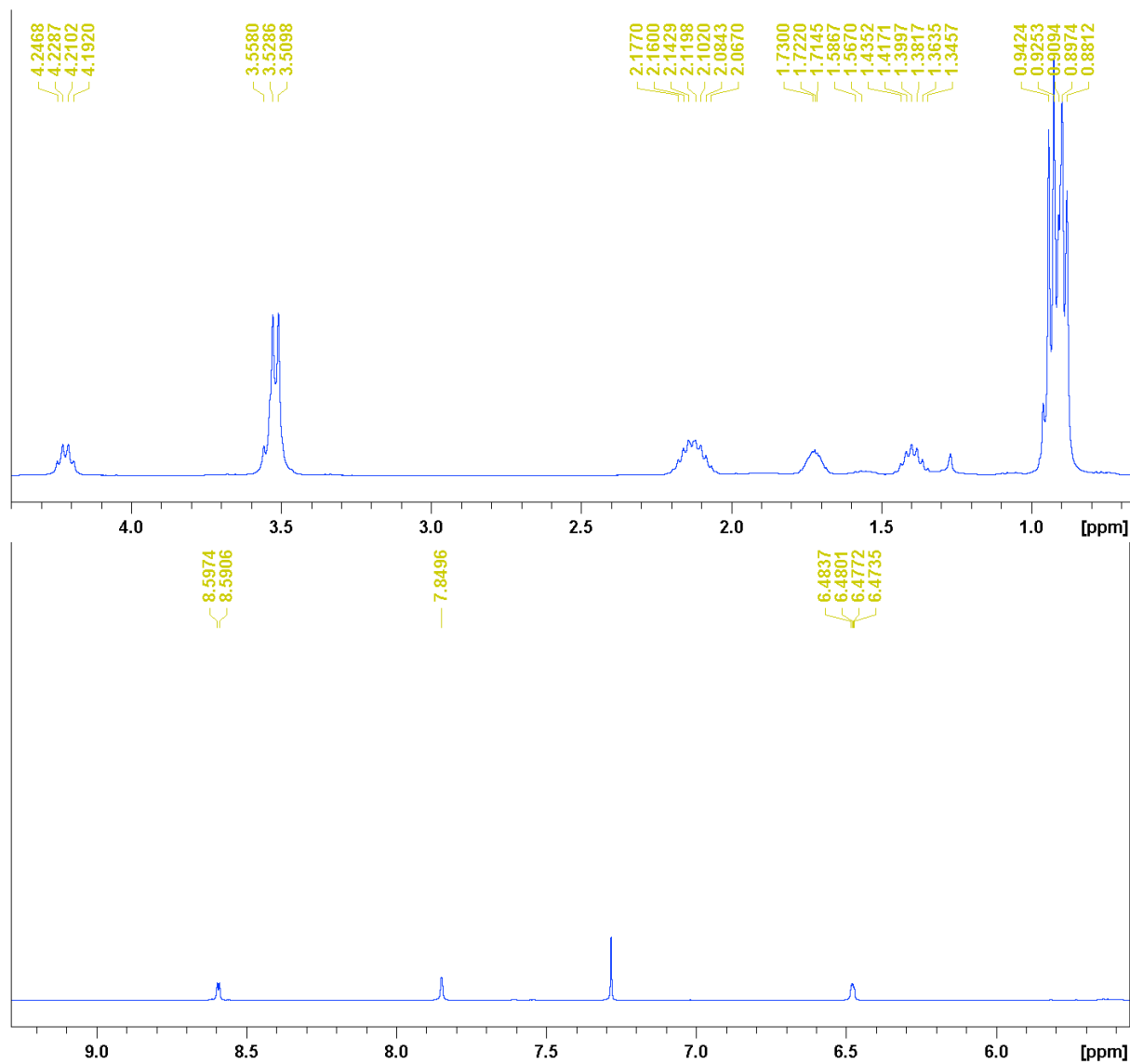


Figure 0-19 : Spectre RMN 1H de hept3-pz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 13C

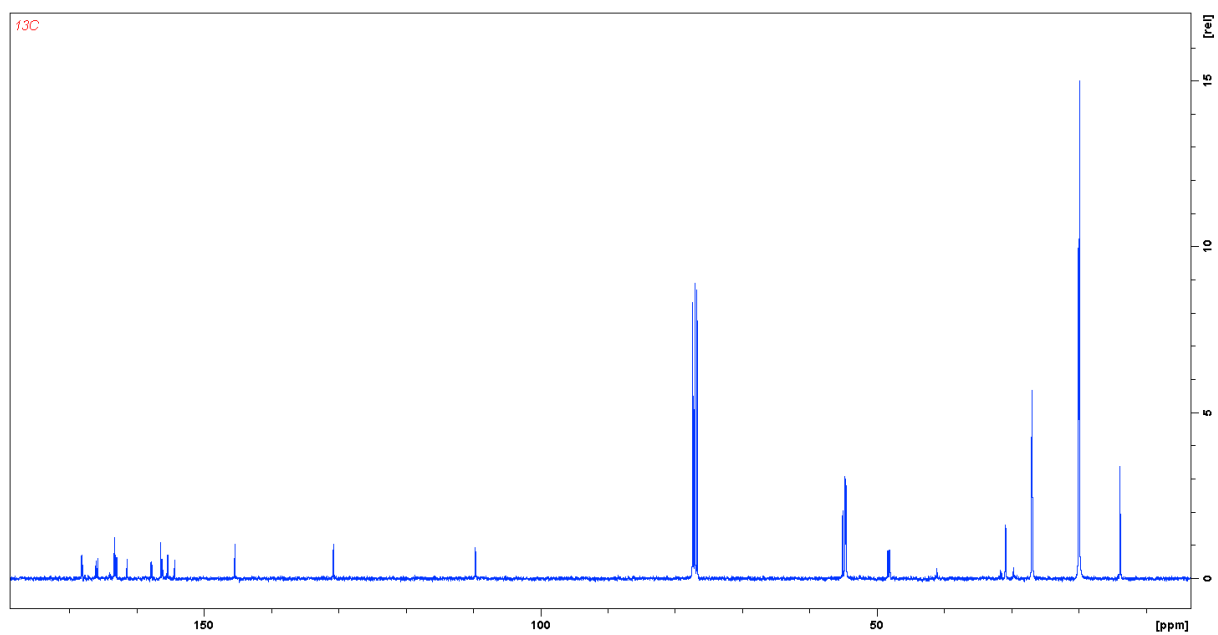


Figure 0-20: Spectre RMN 13C de hept3-pz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D COSY

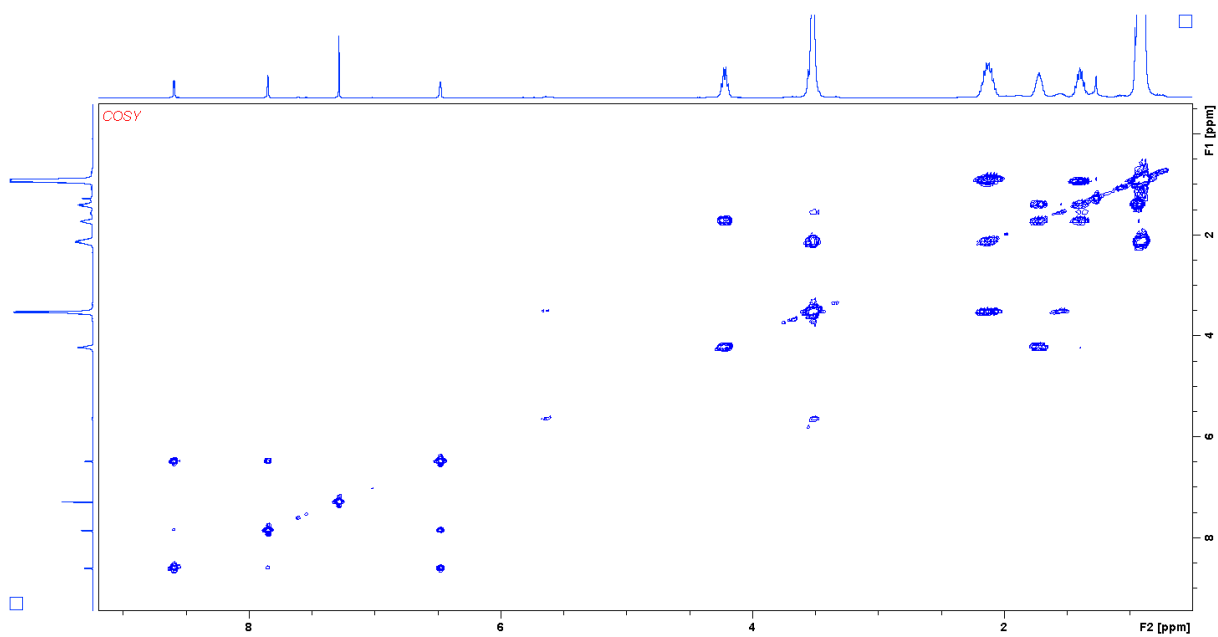


Figure 0-21: Spectre RMN COSY de hept3-pz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D NOESY

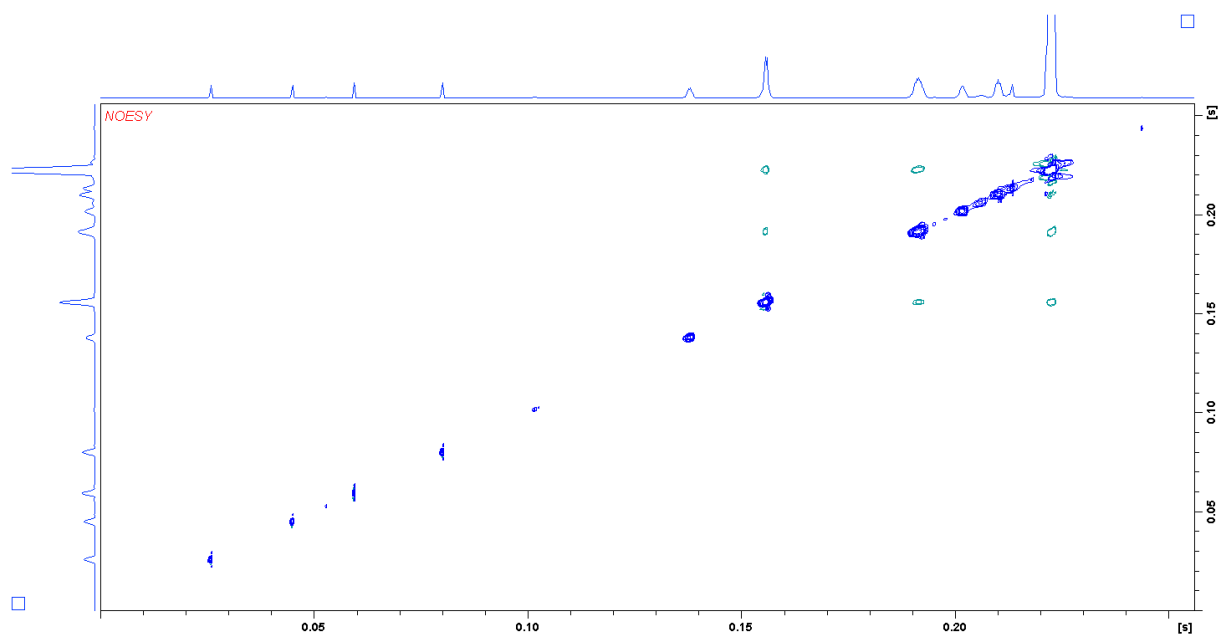


Figure 0-22: Spectre RMN NOESY de hept3-pz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D HMBC

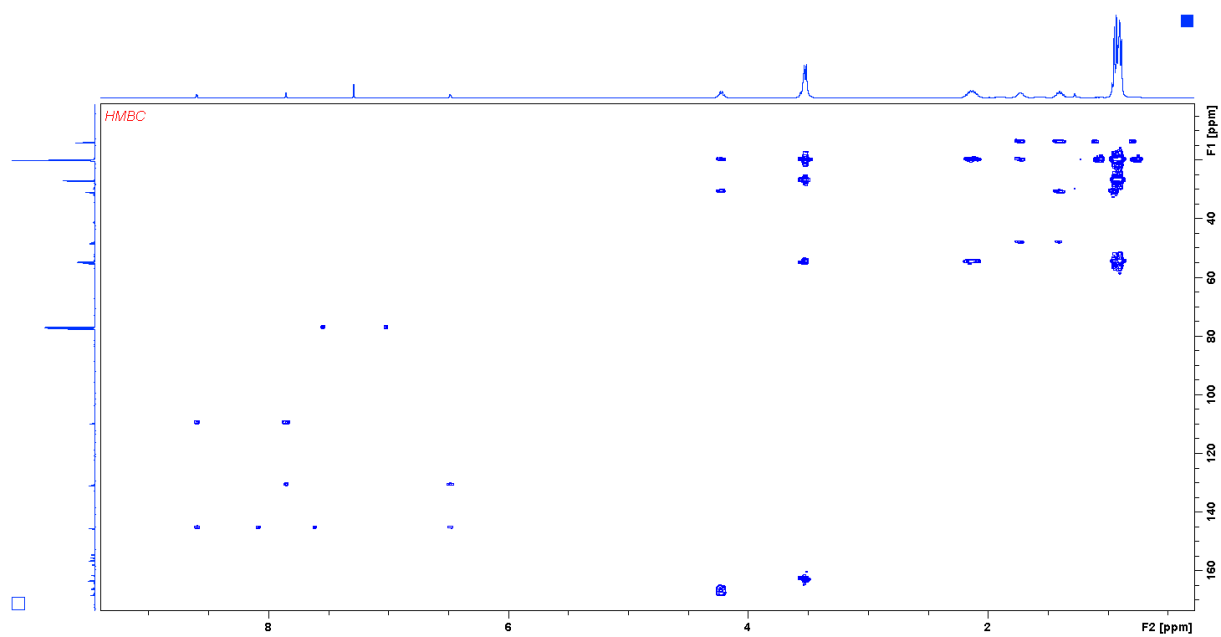


Figure 0-23: : Spectre RMN HMBC de hept3-pz dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D HSQC

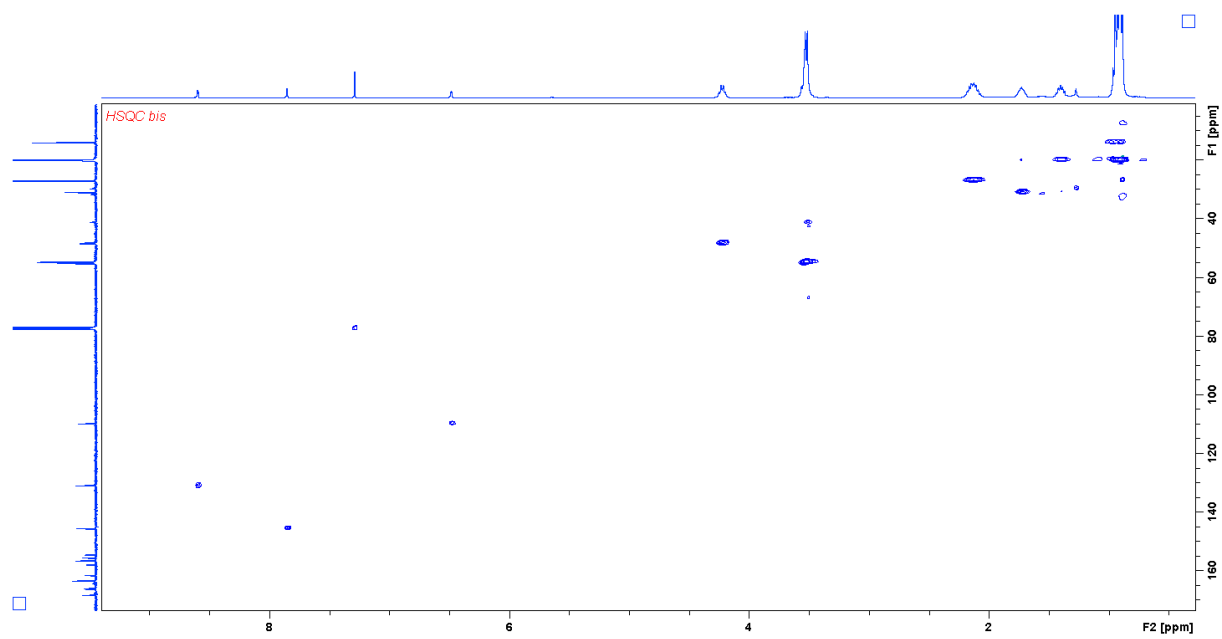


Figure 0-24: : Spectre RMN HSQC de hept3-pz dans le chloroforme-d1

Hept-hz-pic₂

Spectre RMN 1H

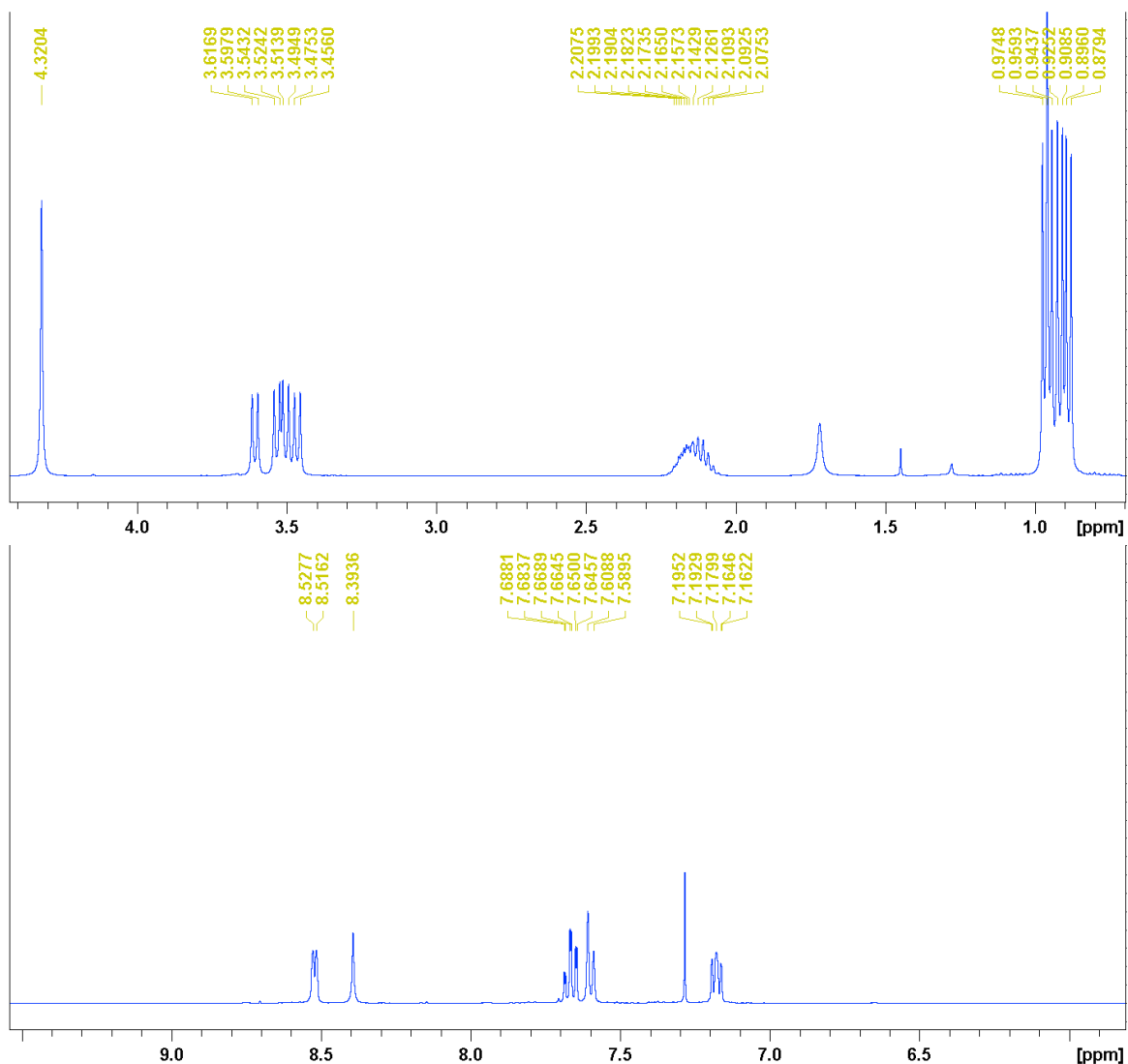


Figure 0-25: Spectre RMN 1H de hept-hz-pic₂ dans le chloroforme-d₁

Spectre RMN 13C

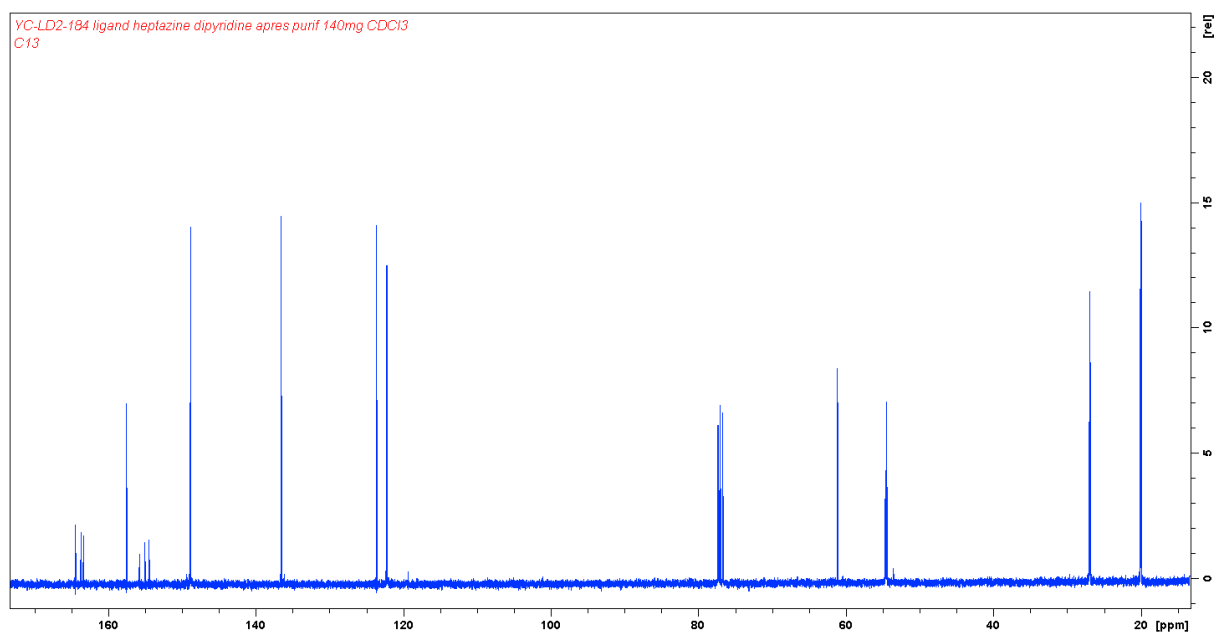


Figure 0-26: Spectre RMN 13C de hept-hz-pic2 dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D COSY

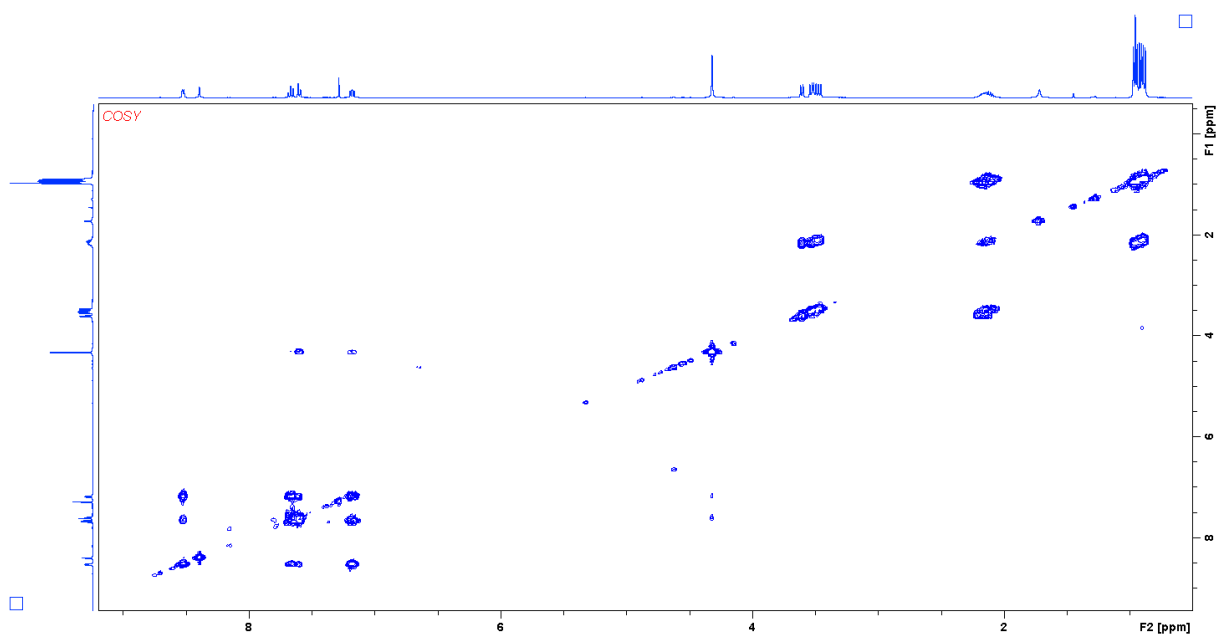


Figure 0-27:: Spectre RMN COSY de hept-hz-pic2 dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D NOESY

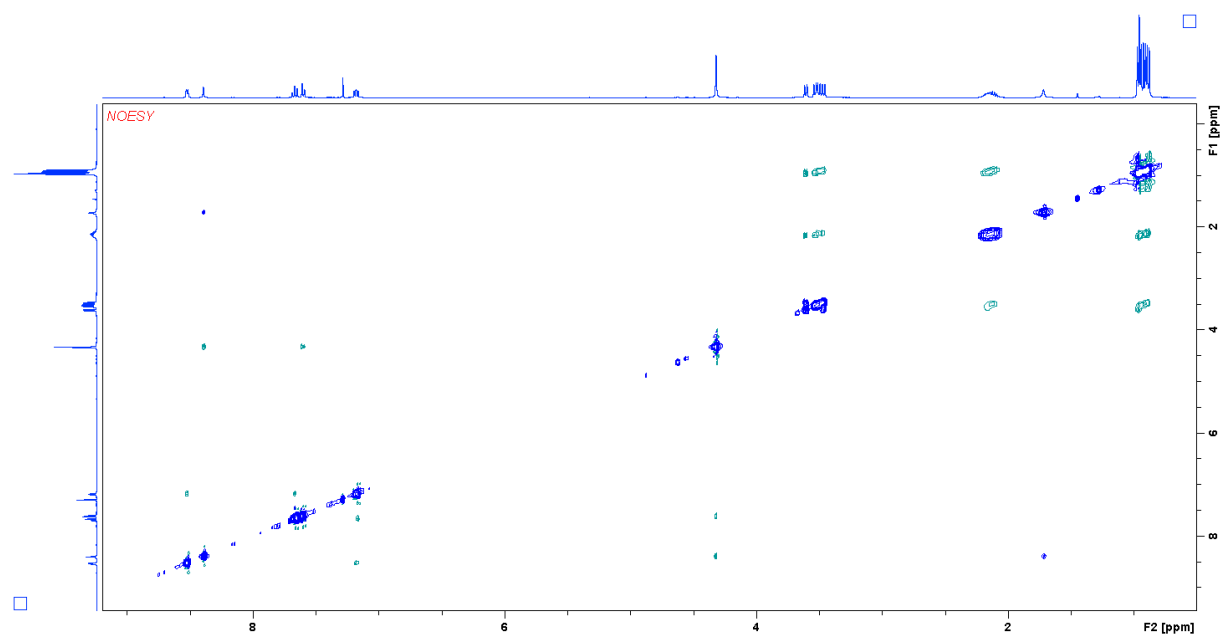


Figure 0-28: Spectre RMN NOESY de hept-hz-pic2 dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D HMBC

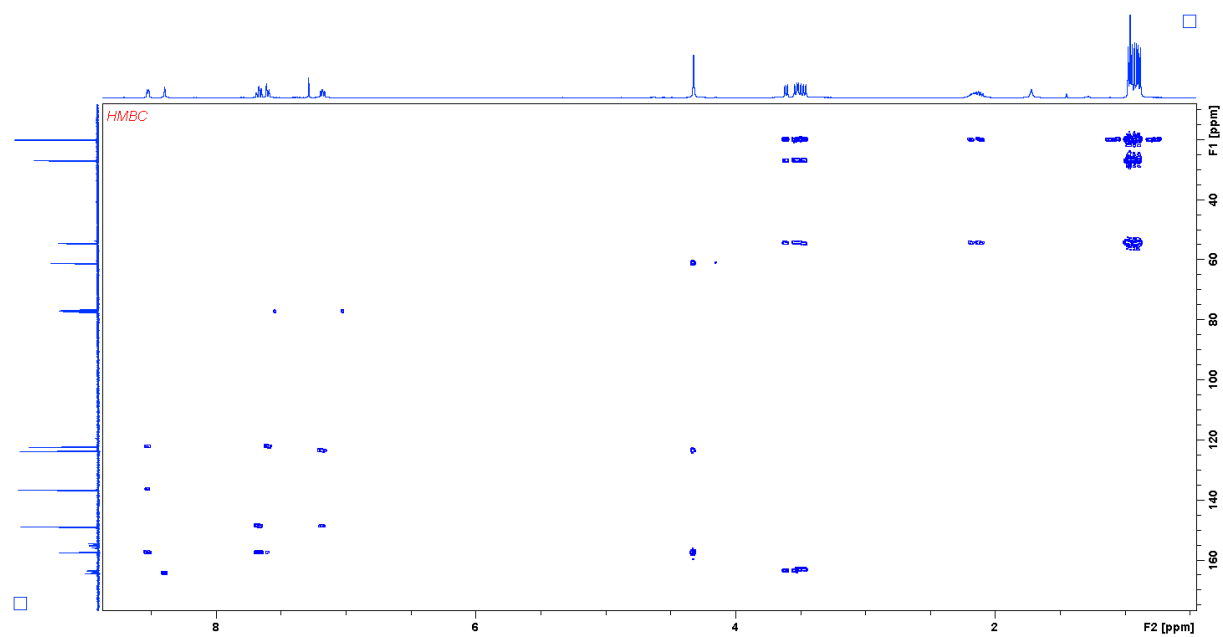


Figure 0-29: Spectre RMN HMBC de hept-hz-pic2 dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D HSQC

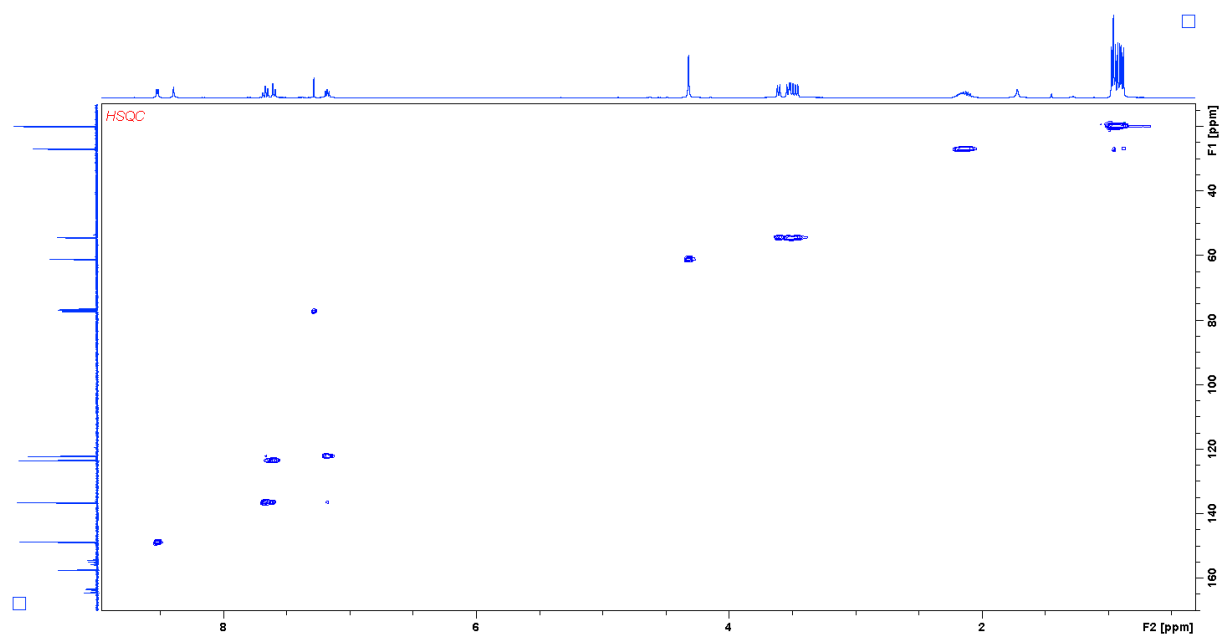


Figure 0-30: Spectre RMN HSQC de hept-hz-pic2 dans le chloroforme-d1

HF-CC

Spectre RMN 1H

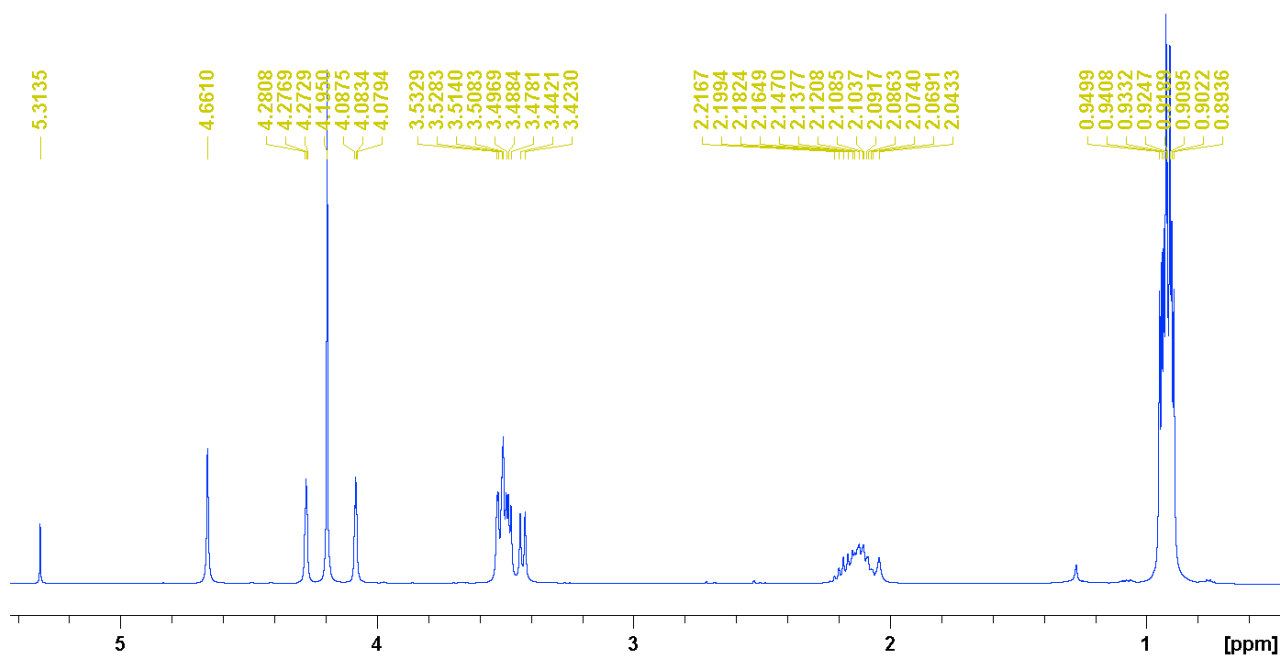


Figure 0-31: Spectre RMN 1H de HF-CC dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 13C

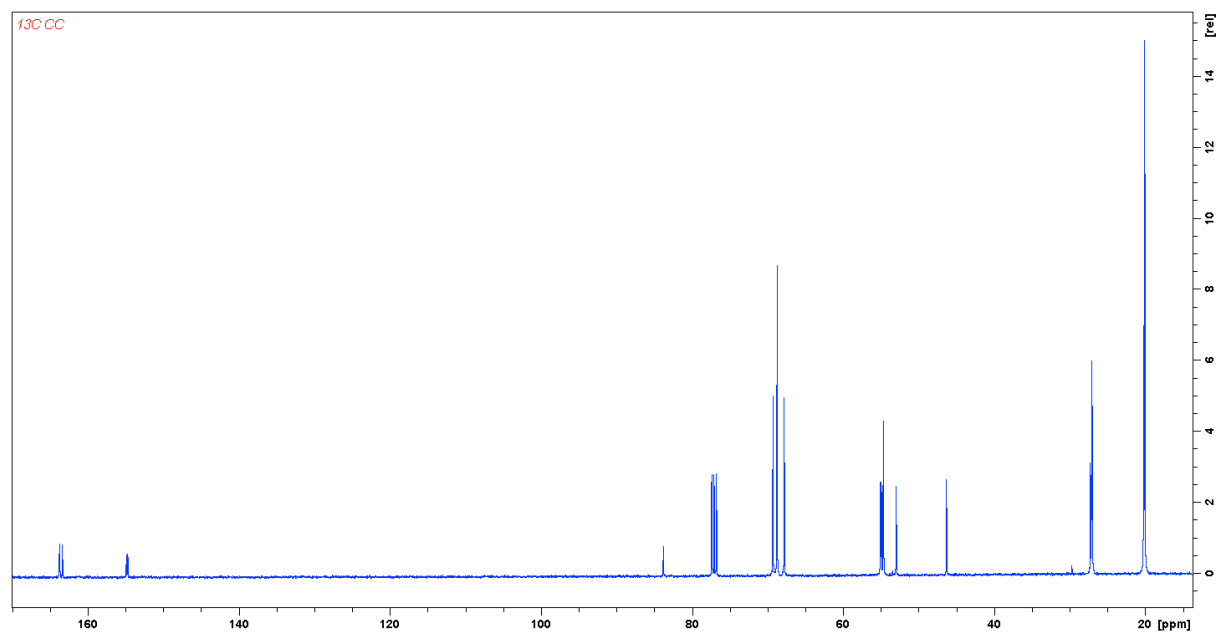


Figure 0-32: Spectre RMN 13C de HF-CC dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D COSY

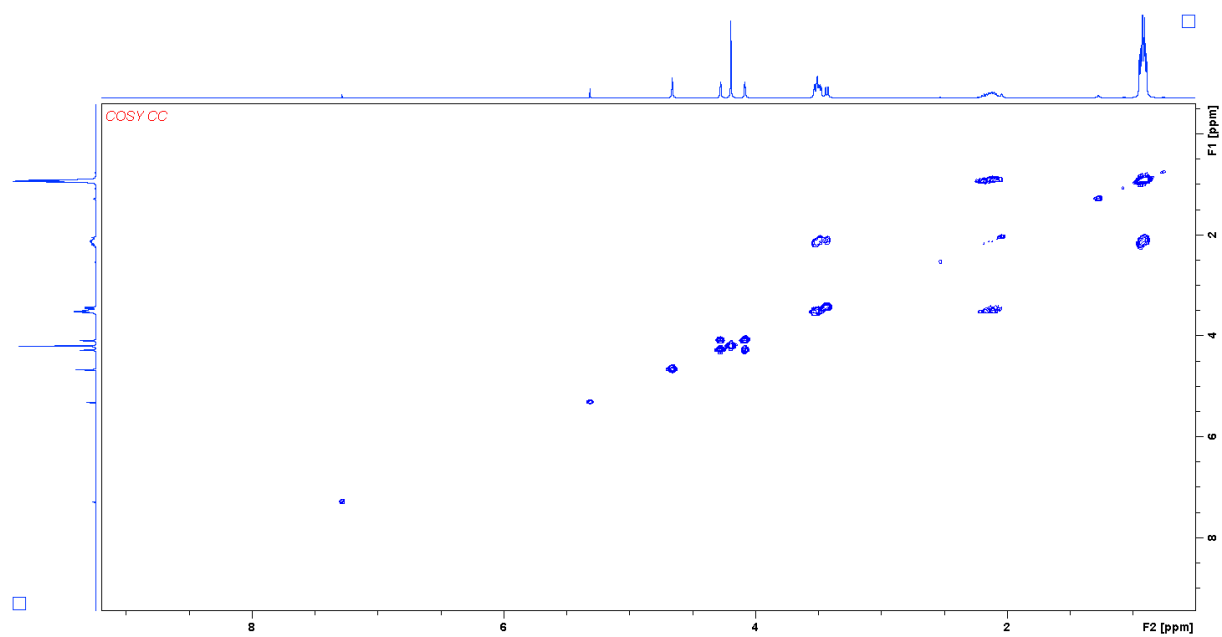


Figure 0-33: Spectre RMN COSY de HF-CC dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D NOESY

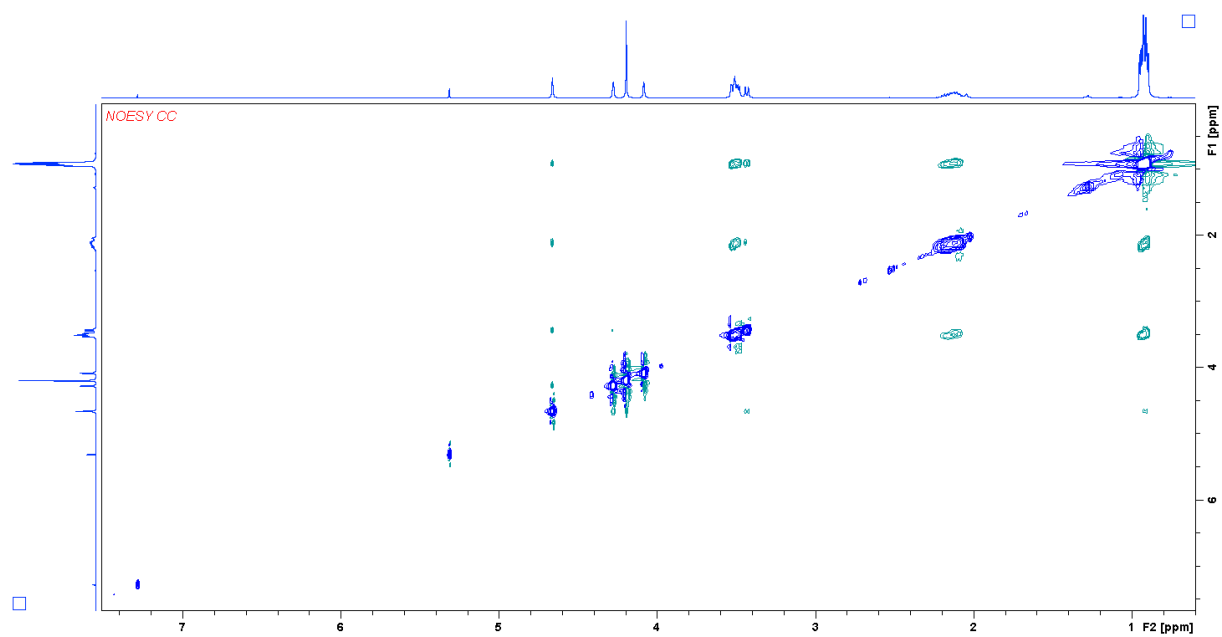


Figure 0-34: Spectre RMN NOESY de HF-CC dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D HSQC

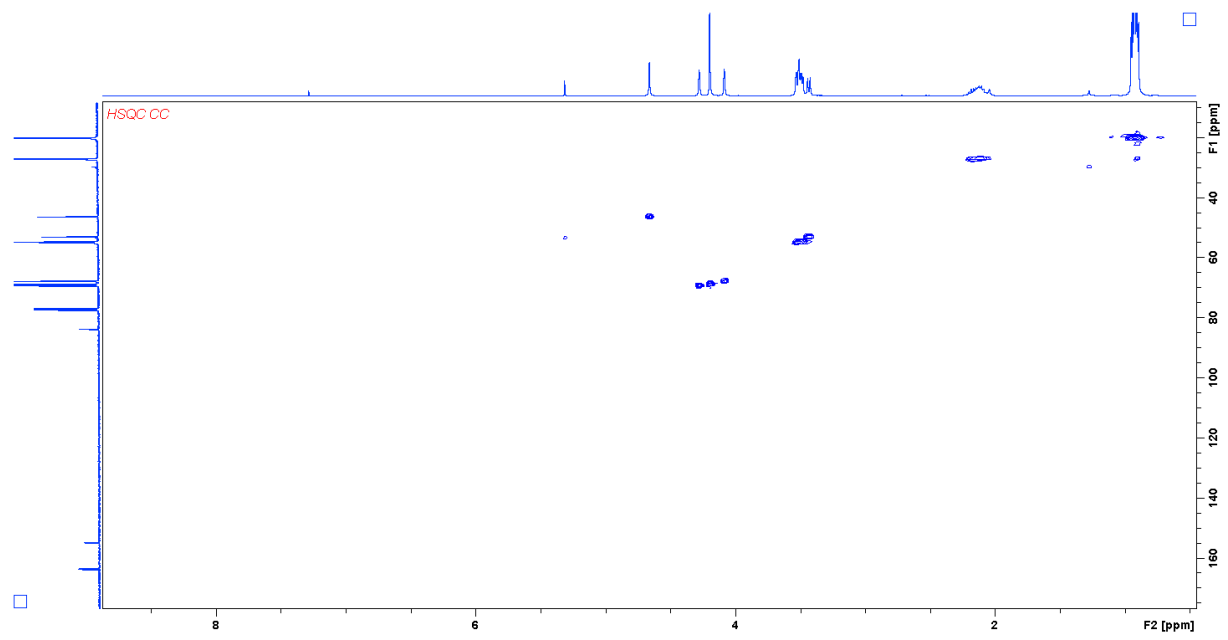


Figure 0-35: Spectre RMN 1H de HSQC dans le chloroforme-d1

HF-CL

Spectre RMN 1H

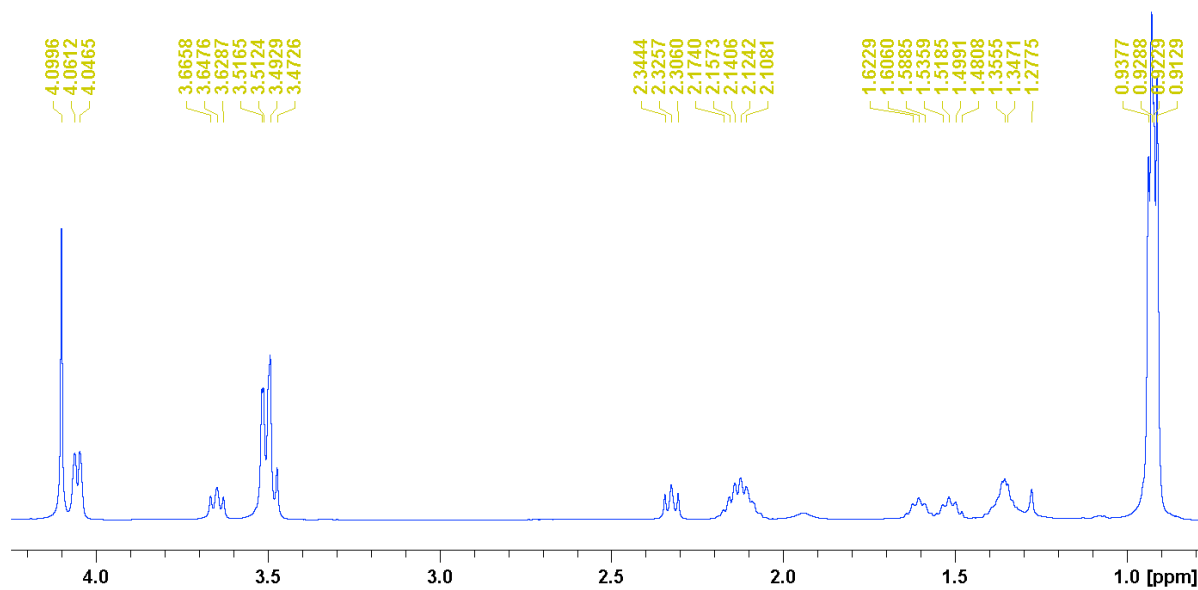


Figure 0-36: Spectre RMN 1H de HF-CL dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 13C

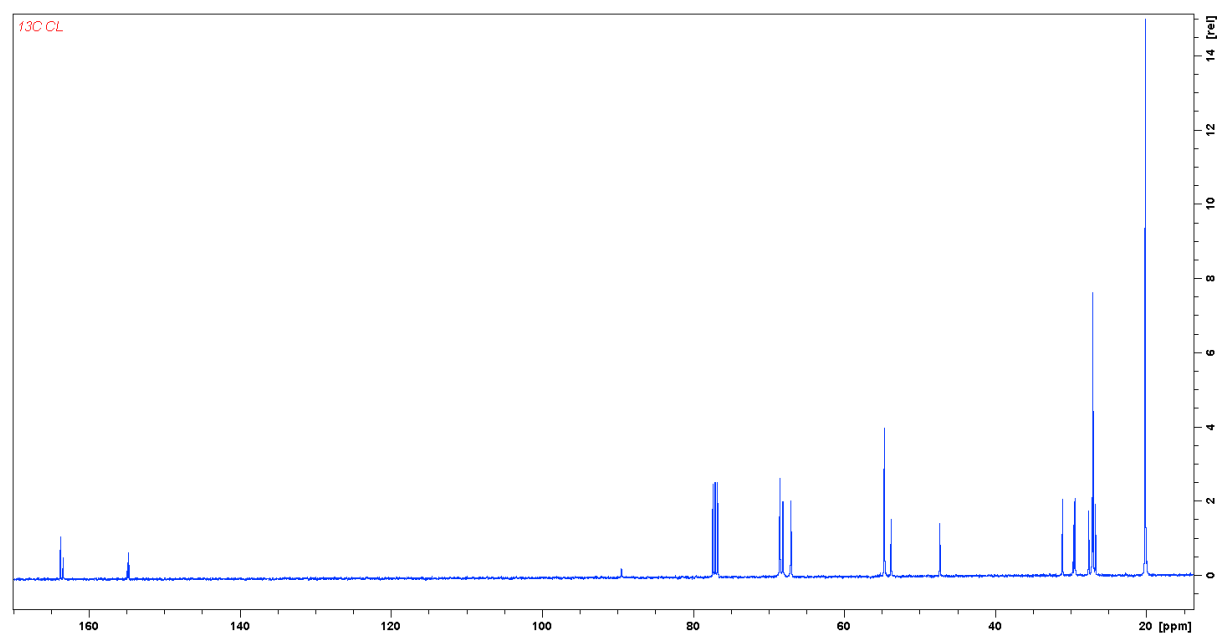


Figure 0-37: Spectre RMN 13C de HF-CL dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D COSY

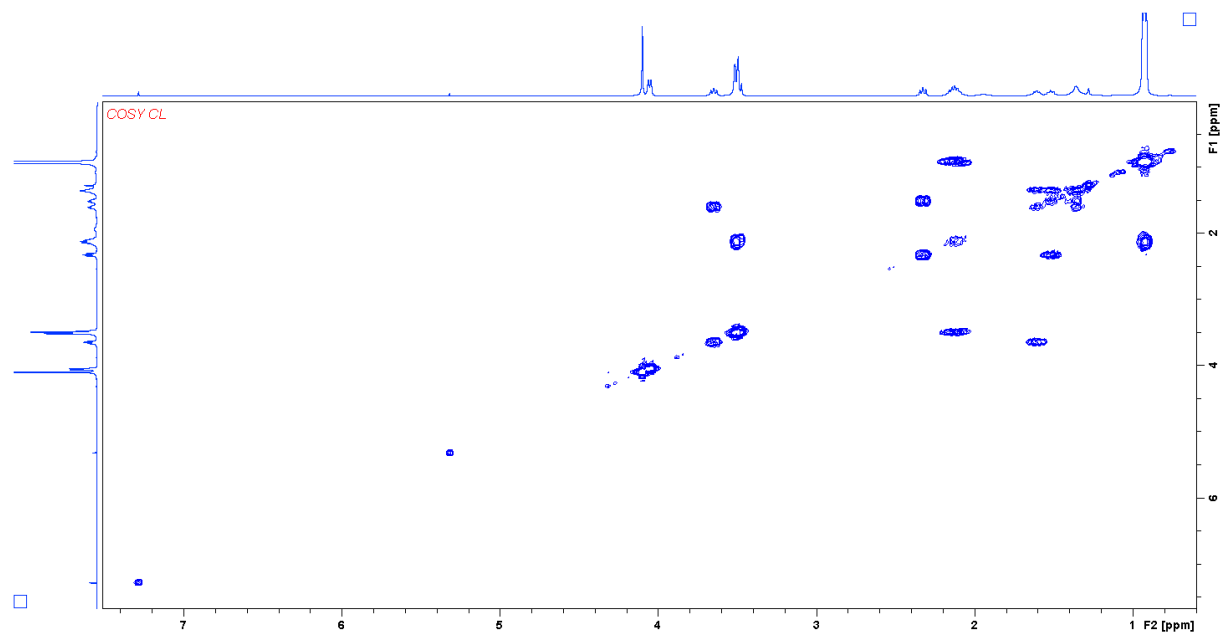


Figure 0-38: Spectre RMN COSY de HF-CL dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D NOESY

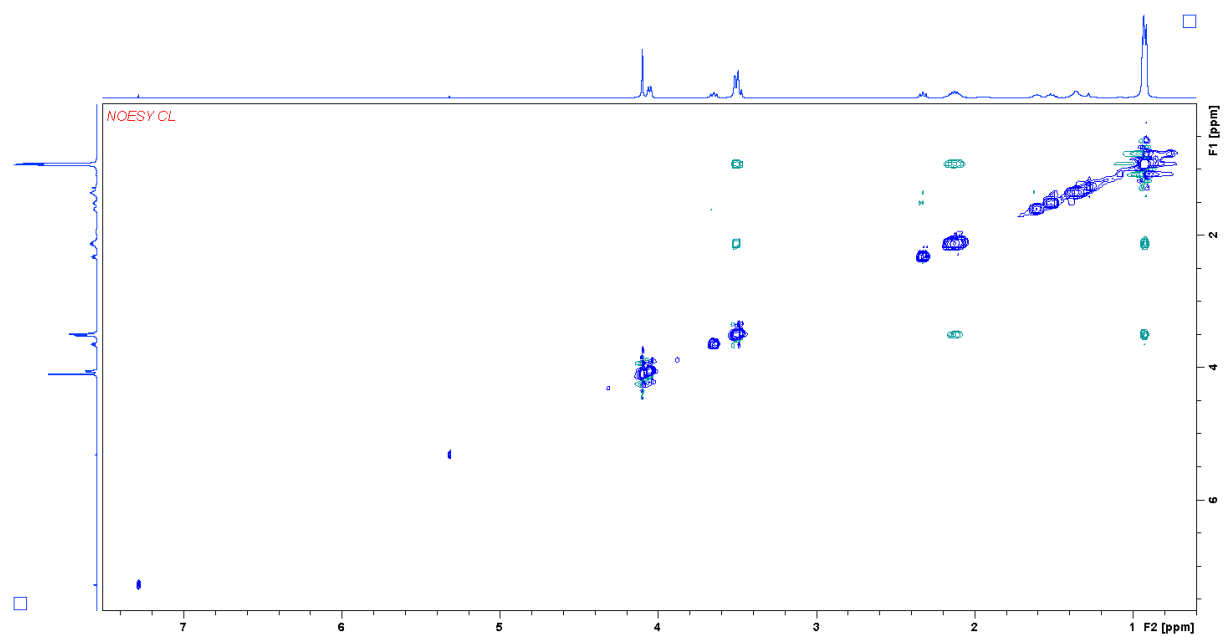


Figure 0-39: : Spectre RMN NOESY de HF-CL dans le chloroforme-d1

Spectre RMN 2D HSQC

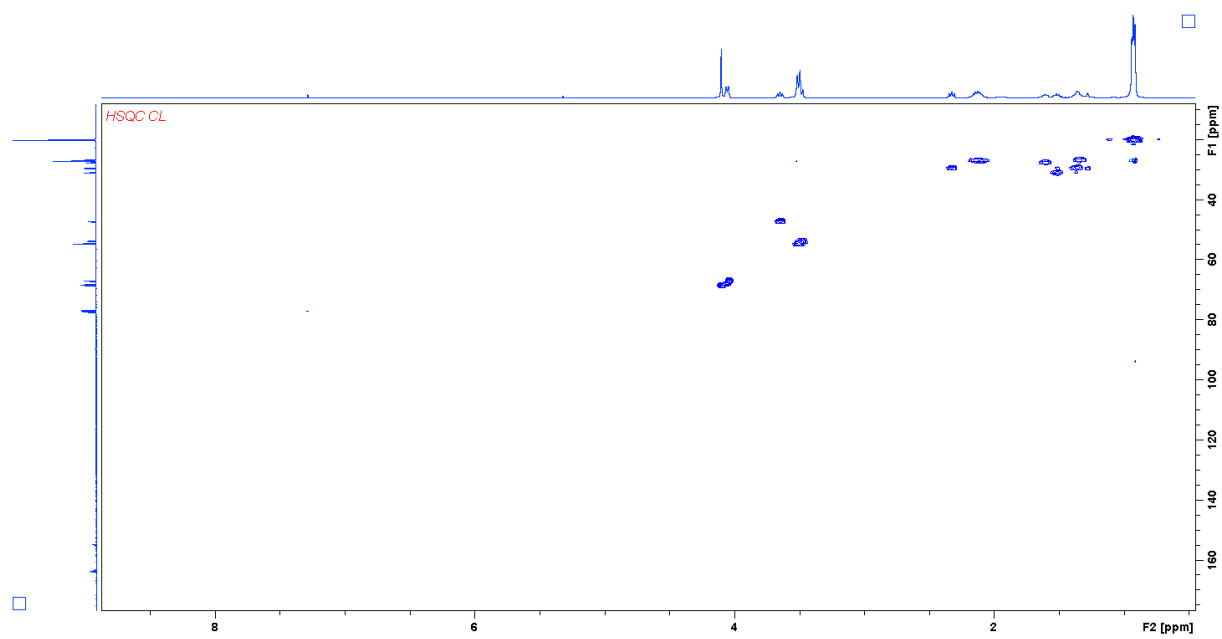


Figure 0-40: Spectre RMN HSQC de HF-CL dans le chloroforme-d1

Spectres d'absorption UV-Visible

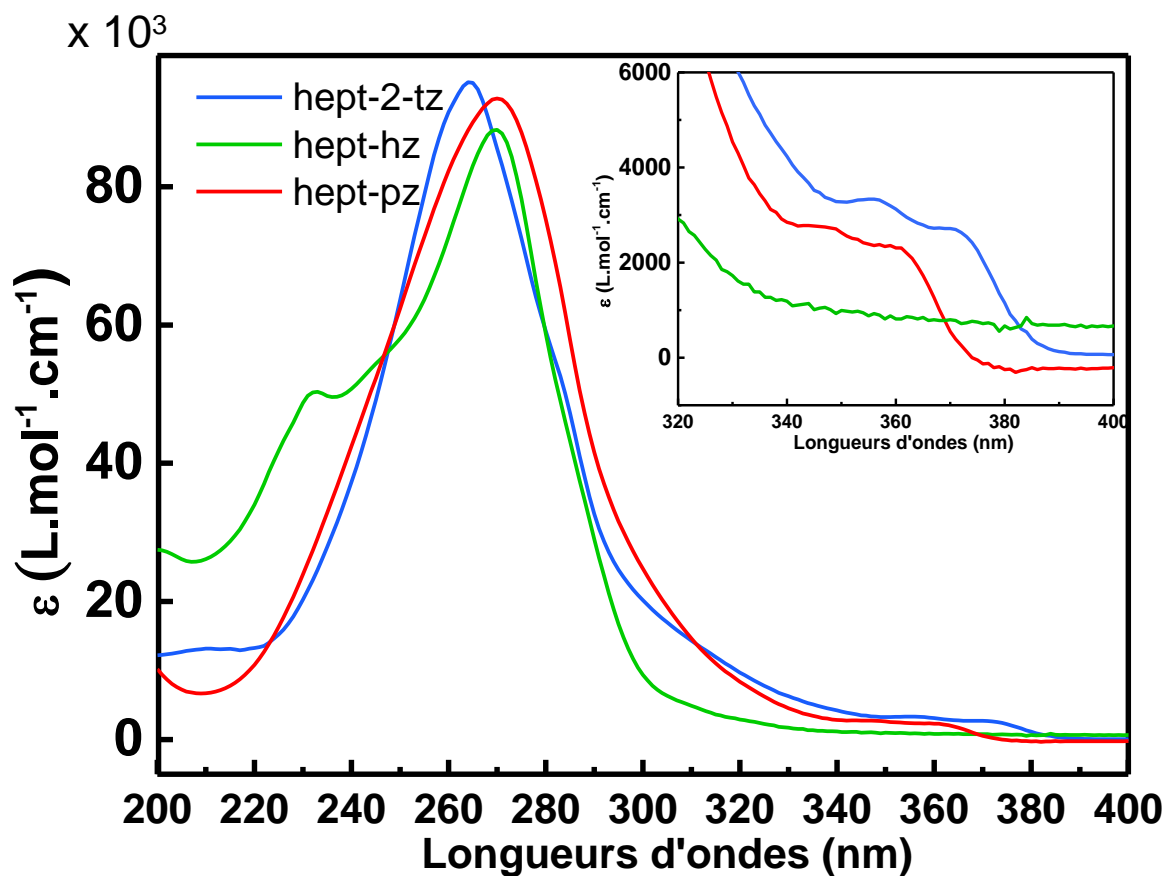


Figure 0-41: Spectres UV-Visible des ligands hept-pz (rouge), hept-hz (vert) et hept-2-tz (bleu). Solvant : Acétonitrile

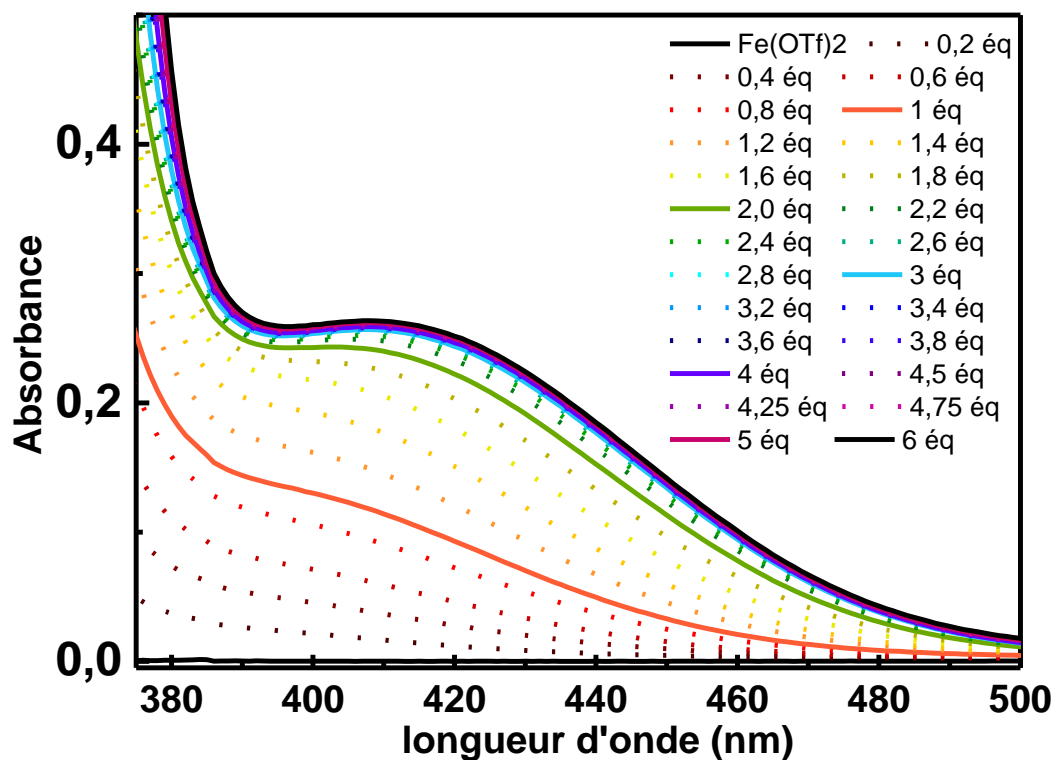


Figure 0-42: Spectres UV-Visible lors de l'ajout de hept-pz sur le triflate de fer dans l'acétonitrile

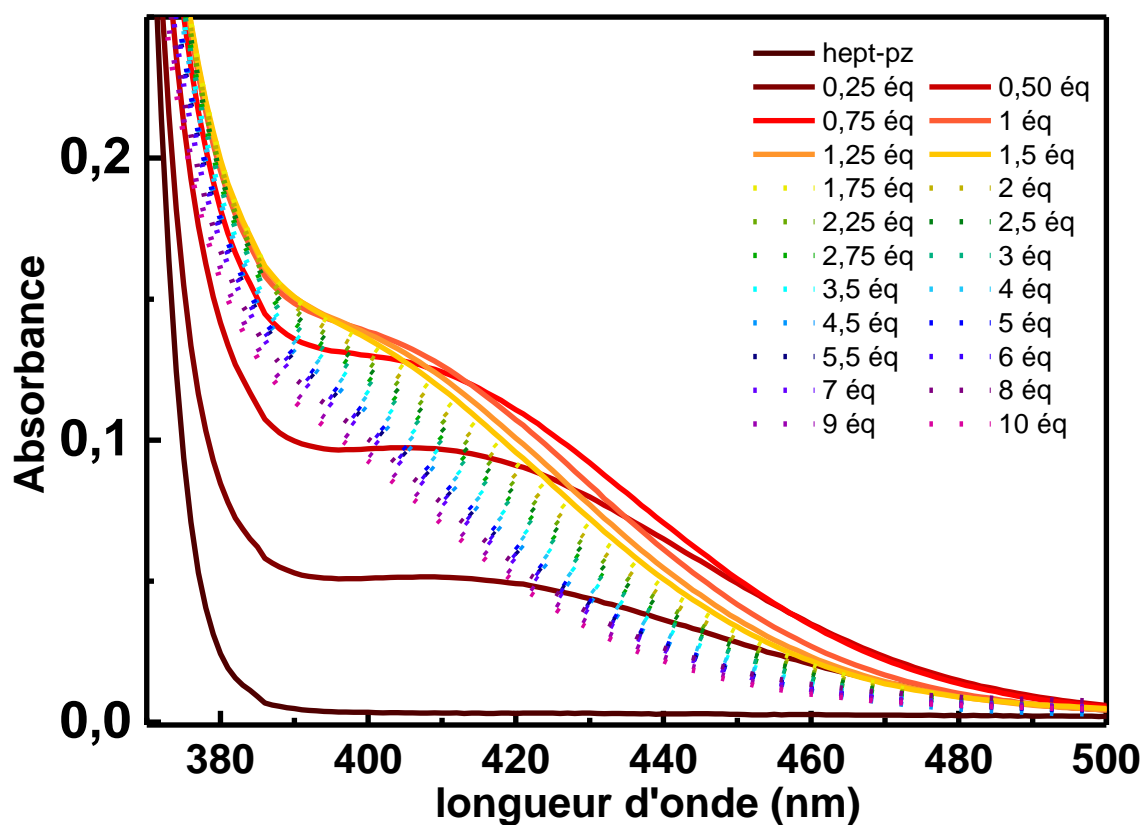


Figure 0-43 : Spectres UV-Visible lors de l'ajout de triflate de fer sur le ligand hept-pz dans l'acétonitrile

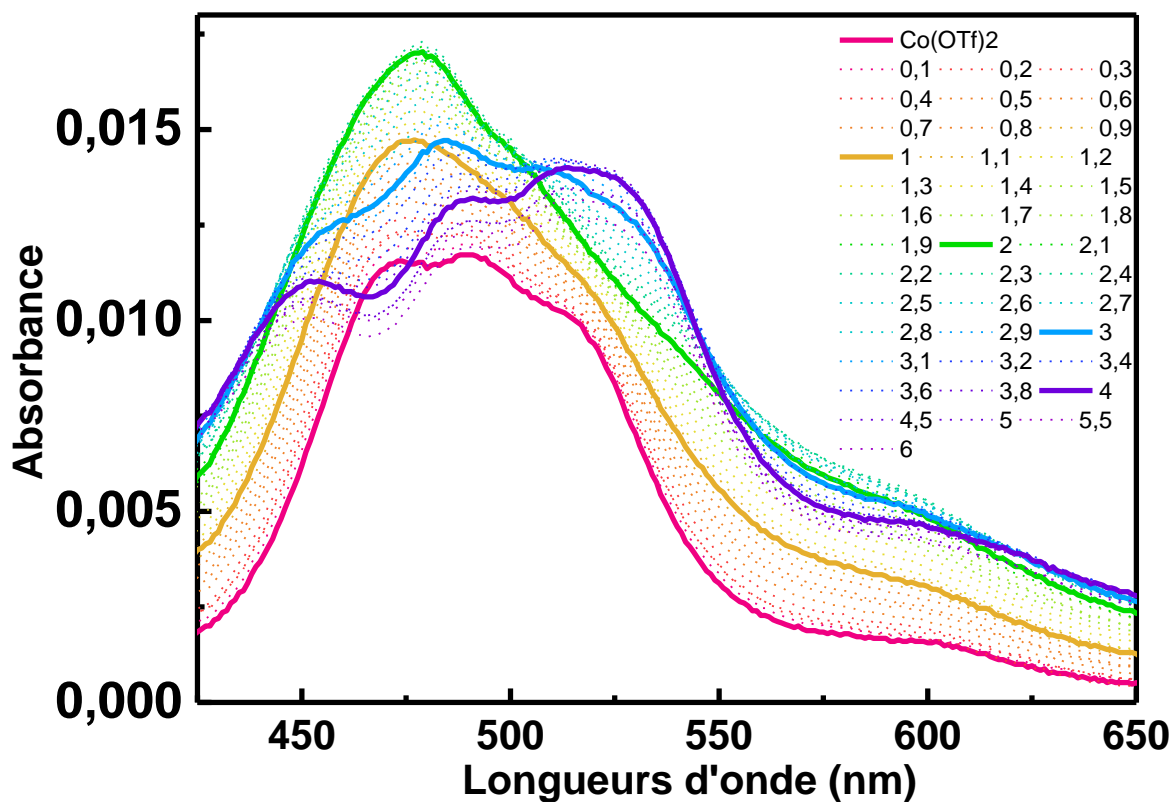


Figure 0-44: Spectres UV-Visible lors de l'ajout de hept-pz sur le triflate de cobalt(II) dans l'acétonitrile

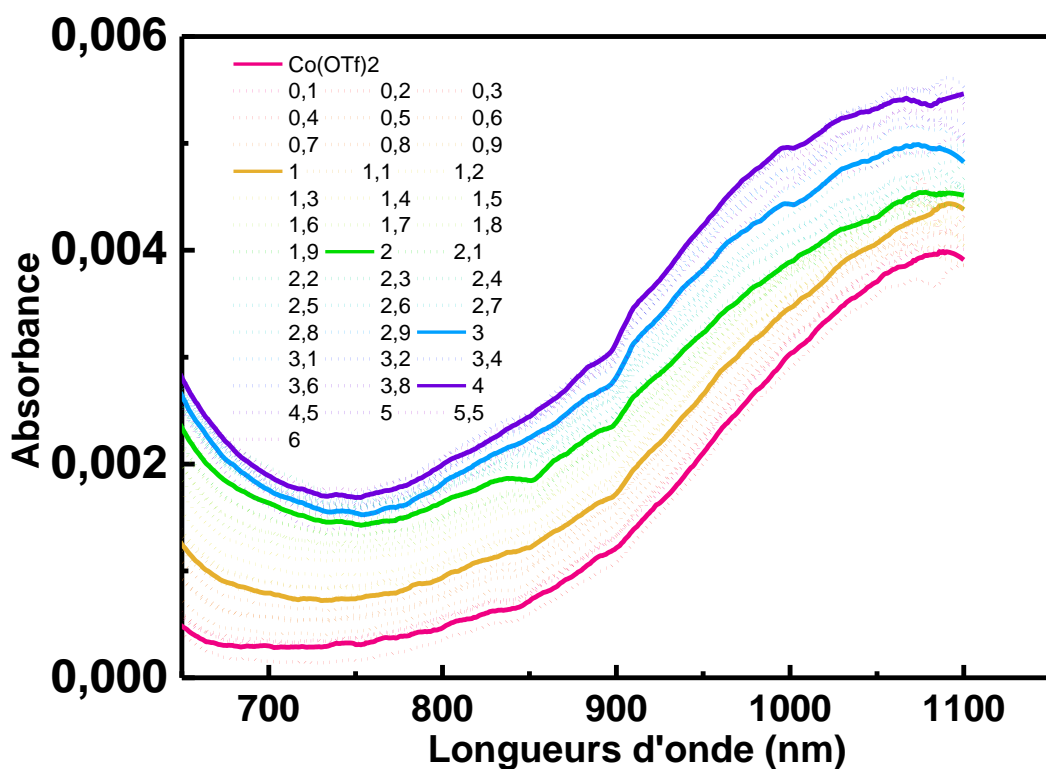


Figure 0-45: Spectres UV-Visible lors de l'ajout de hept-pz sur le triflate de cobalt(II) dans l'acétonitrile. Zone proche infrarouge

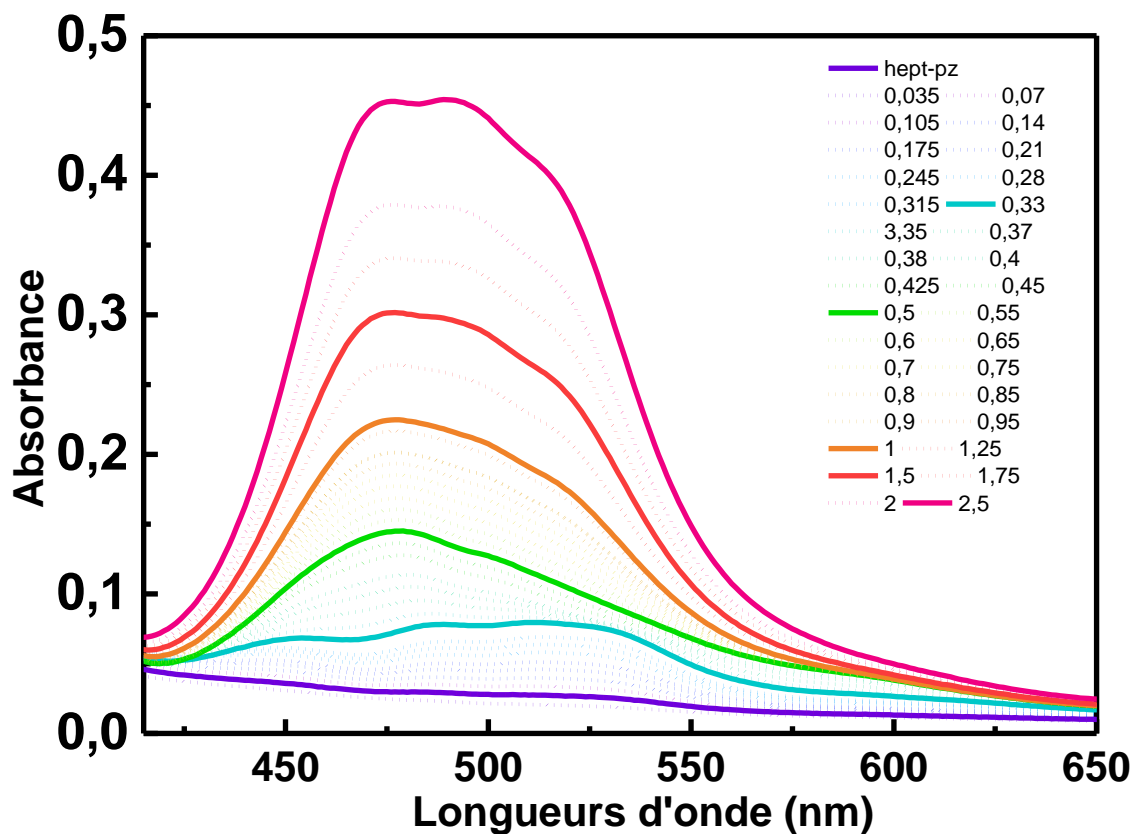


Figure 0-46: Spectres UV-Visible lors de l'ajout de triflate de cobalt(II) sur le ligand hept-pz dans l'acétonitrile.

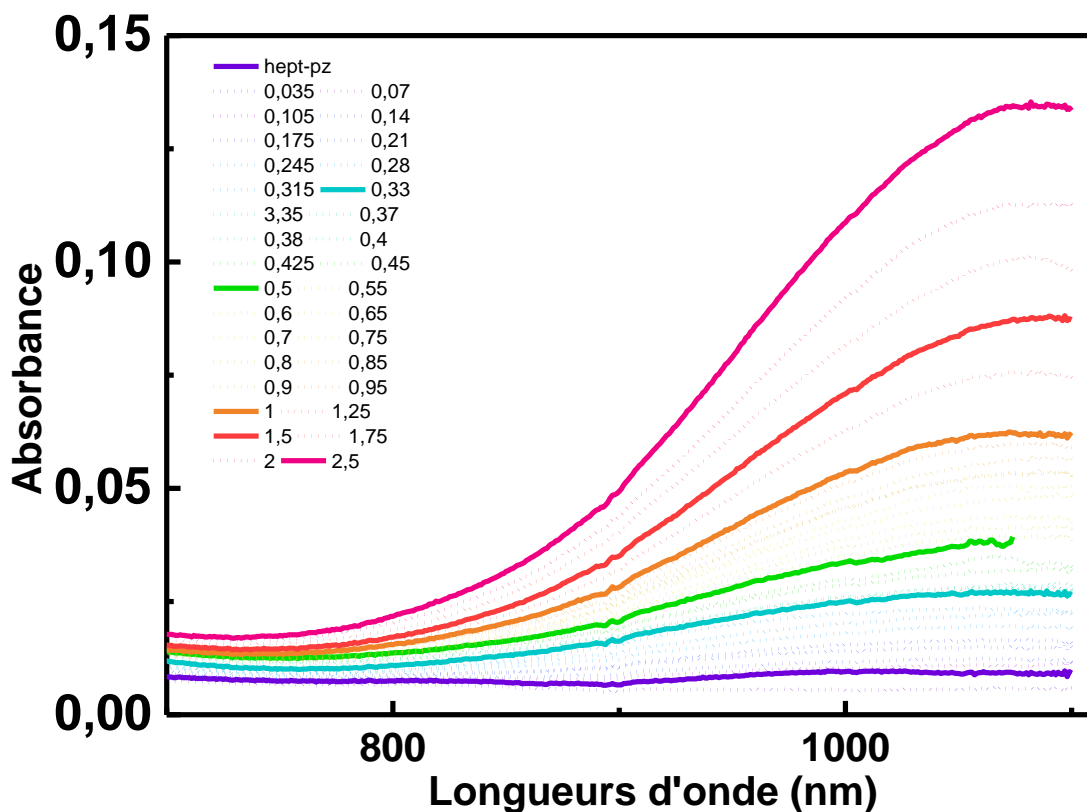


Figure 0-47: Spectres UV-Visible lors de l'ajout de triflate de cobalt(II) sur le ligand hept-pz dans l'acétonitrile. Zone proche infrarouge

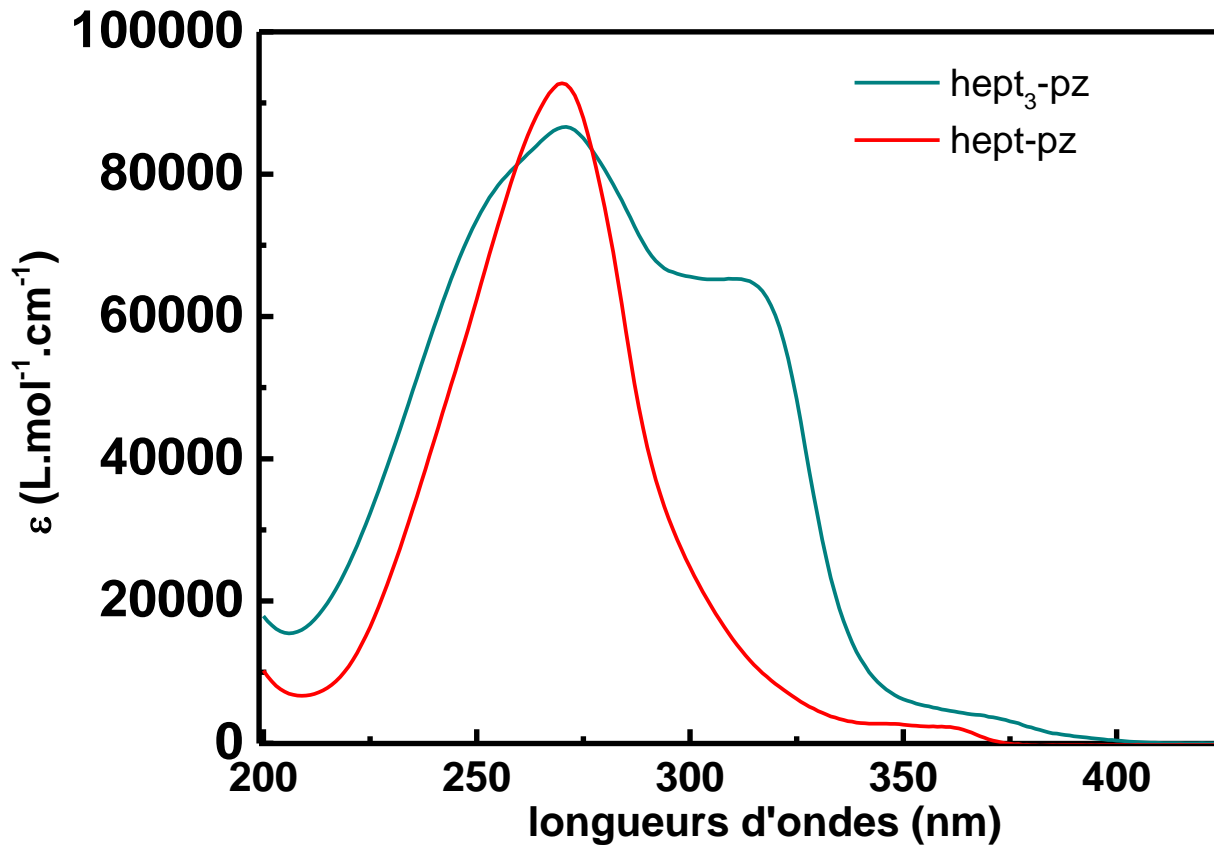


Figure 0-48: Spectres UV-Visible des ligands hept₃-pz (cyan) et hept-pz (rouge). Solvant : acétonitrile

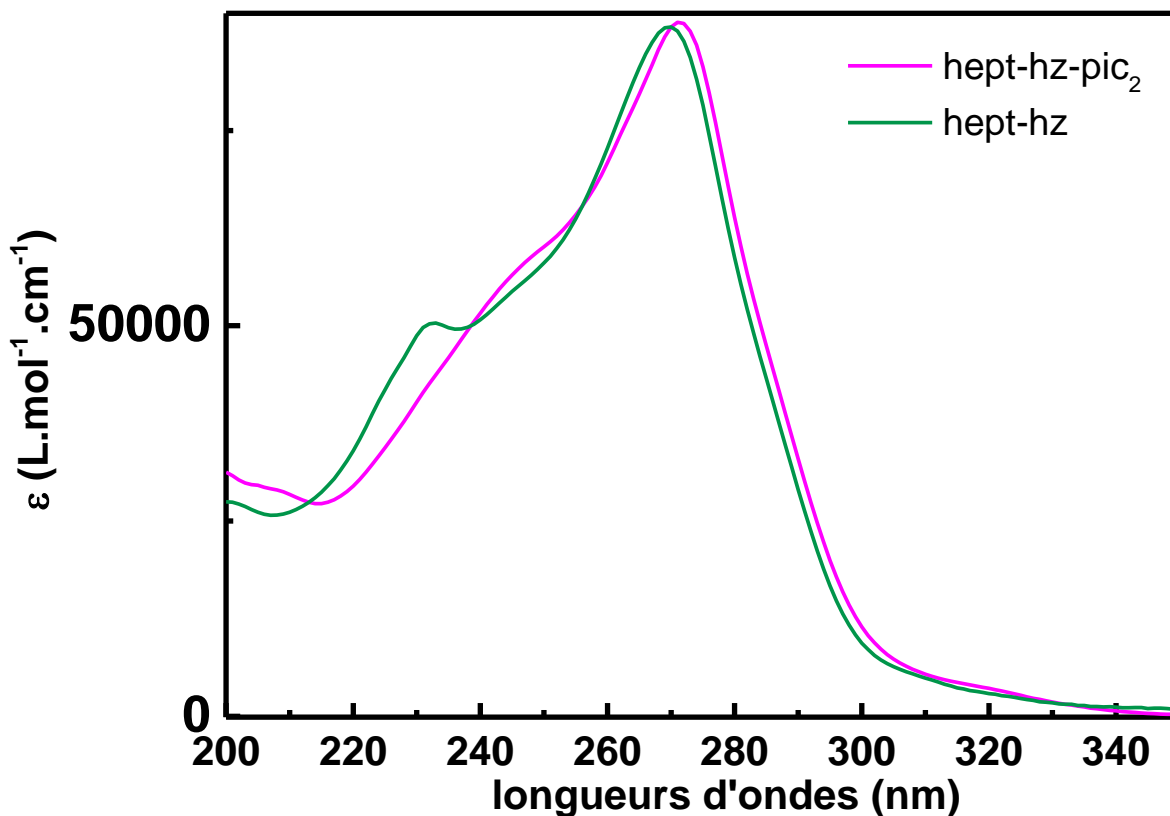


Figure 0-49: Spectres UV-Visibles des ligand hept-hz (vert) et hept-hz-pic2 (rose). Solvant : acétonitrile

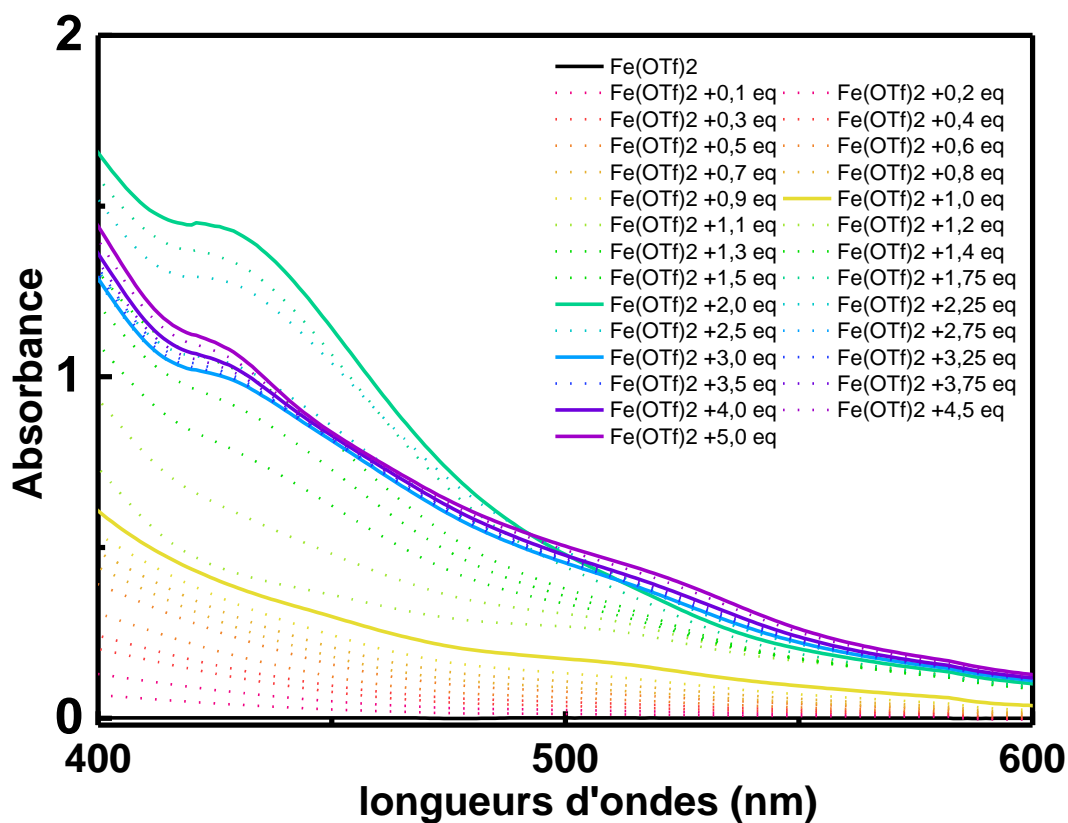


Figure 0-50: Spectres UV-Visible lors de l'ajout de hept-hz-pic2 sur le triflate de fer dans l'acétonitrile

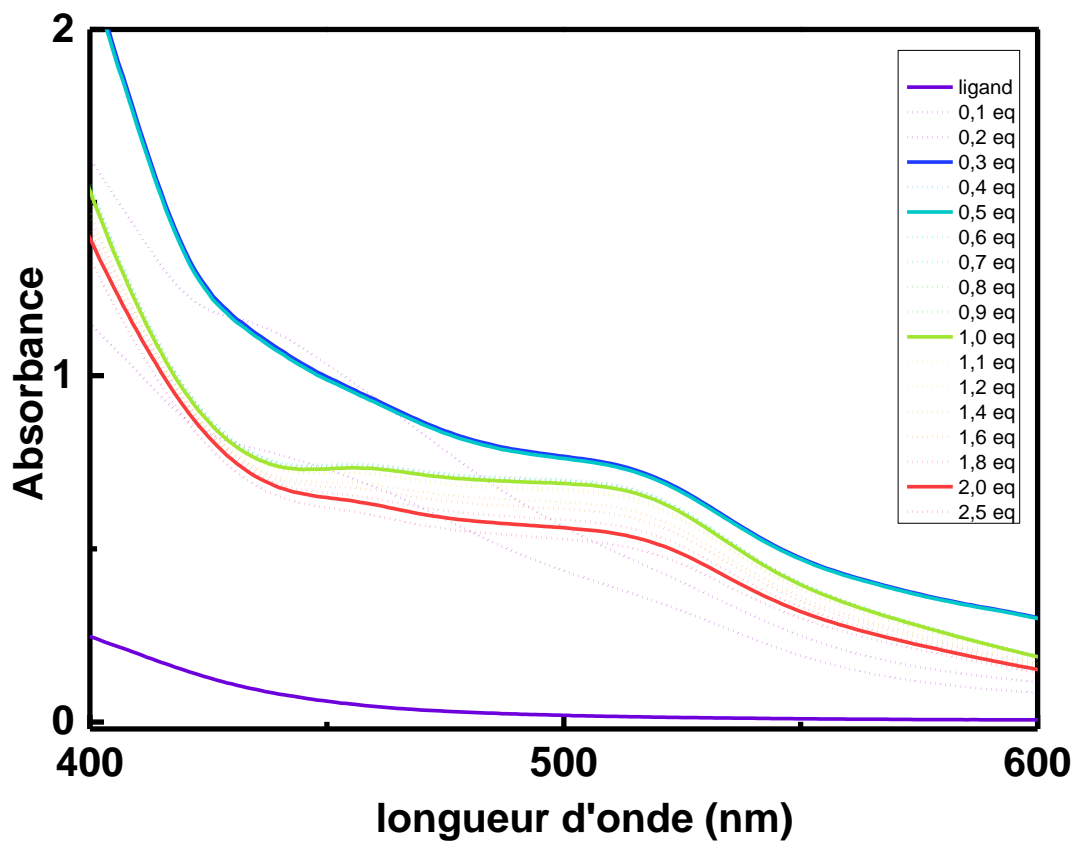


Figure 0-51: Spectres UV-Visible lors de l'ajout de triflate de fer sur le ligand hept-hz-pic2 dans l'acétonitrile

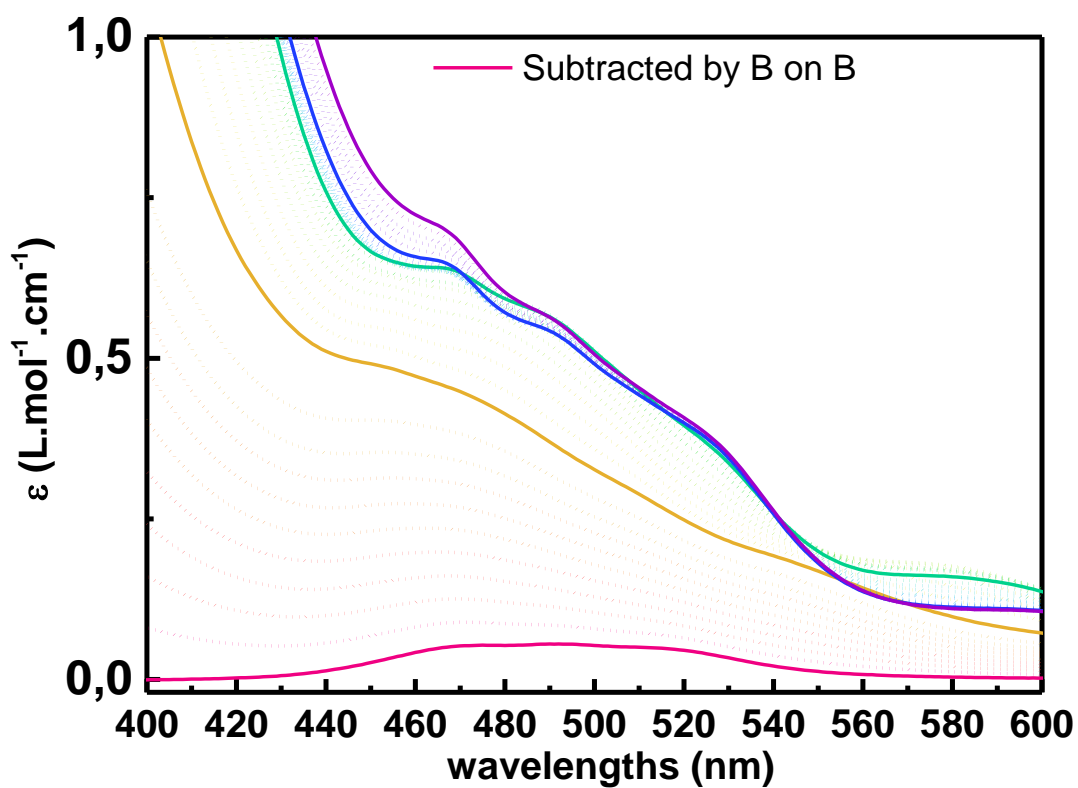


Figure 0-52: Spectres UV-Visible lors de l'ajout de hept-hz-pic2 sur le triflate de cobalt(II) dans l'acétonitrile

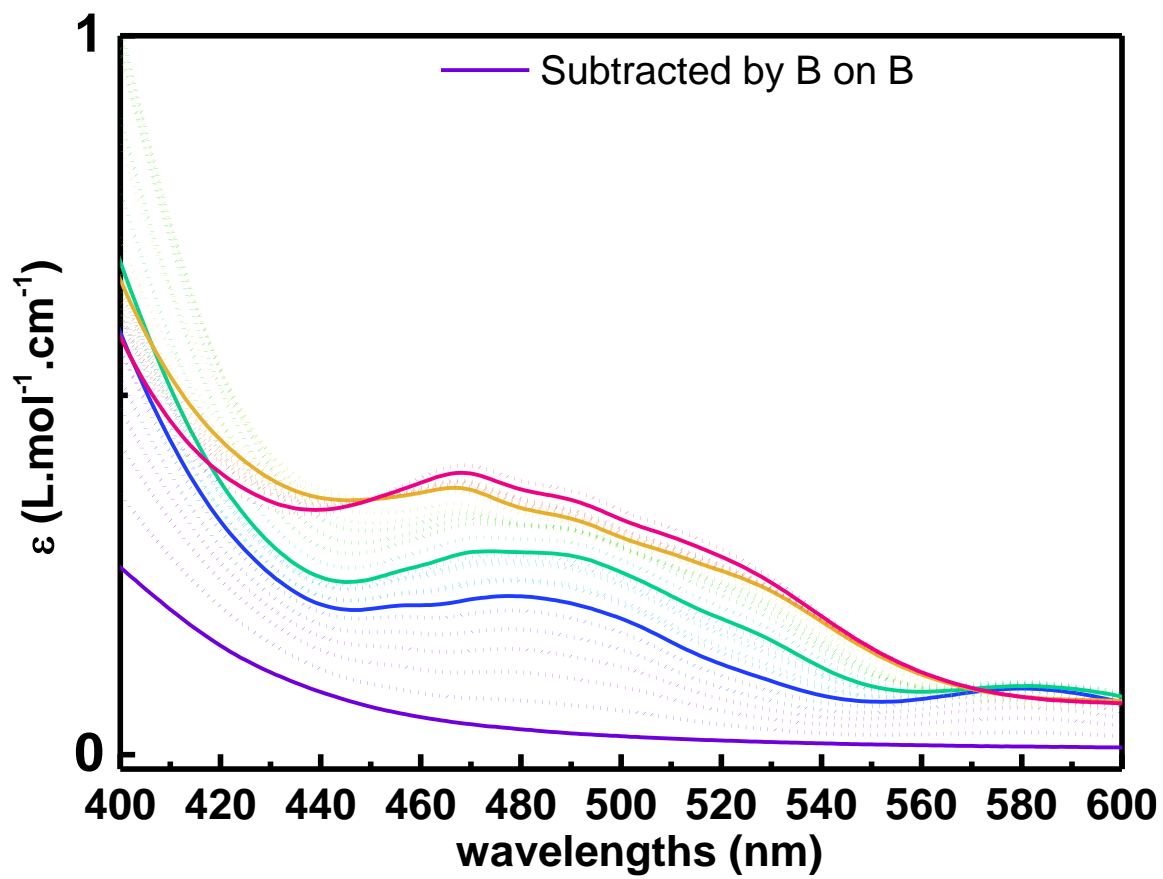


Figure 0-53: : Spectres UV-Visible lors de l'ajout de triflate de cobalt(II) sur le ligand hept-hz-pic2 dans l'acétonitrile.

Résumé

Le nitrure de carbone graphitique (gCN) est un semi-conducteur organique ayant dernièrement attiré l'attention par sa capacité à catalyser la photodissociation de l'eau. Il a été montré récemment que son activité catalytique pouvait être améliorée via l'ajout de cations métallique pendant sa synthèse. Cependant, la structure du polymère reste encore peu connue. En effet, sa faible solubilité empêche l'utilisation des techniques de caractérisation classiques et le terme gCN recouvre en réalité une large gamme de composés différents, selon les conditions de synthèse utilisées (choix du précurseur, température...). Ainsi, la position du cation métallique, son degré d'oxydation ainsi que les interactions métal/polymère sont inconnue. La détermination de ces interactions et de la capacité des unités élémentaires du polymère (les heptazines) à former des complexes, pourraient permettre d'optimiser plus efficacement ce polymère. C'est l'objectif des travaux présentés dans ce manuscrit. Des ligands à bases d'heptazines ont été synthétisés et étudiés. L'étude de leurs propriétés à complexer des métaux de transition a été réalisé et des analyses spectroscopiques et électrochimiques couplées à des calculs DFT ont permis de mieux définir les interactions métal/heptazine. De manière générale, il a été montré que les heptazines peuvent être comparées à des bases molles et qu'elles se comportent comme des ligands π -accepteurs. En parallèle, il a été montré que les unités heptazines ont la capacité de fonctionnaliser des matériaux à hautes surfaces spécifiques tel que le graphène.

Abstract

Graphitic carbon nitride (g-CN) is an organic semi-conductor, which has lately attracted a lot of attention when its photocatalytic properties were highlighted for water splitting. It has been recently shown that the catalytic activity could be increased through metallic doping. However, the polymer's structure is not well known. Its poor solubility prevents the use of usual characterization techniques and the term g-CN includes a range of different compound, depending of the experimental conditions. The position of the metallic cation, its oxidation state and the interactions between the metal and the polymer are unknown. The determination of these interactions and the ability of the monomers (heptazines) to form inorganic complexes could help optimising/doping the material. This is the aim of the work presented in this manuscript. Heptazine based ligands have been developed and studied. The ability to coordinate transition metals have been studied and spectroscopic and electrochemical studies linked with DFT calculations helped to define the metal/ligand interactions. Generally, heptazines can be compared as soft bases and they behave as π -acceptor ligands. In parallel, it has been shown that heptazines have the ability to functionalize high specific surface area materials, such as graphene.