



**HAL**  
open science

# Valorisation des métallocomplexes des Triazole-Appended Dipyrromethenes

Aurélie Rago

► **To cite this version:**

Aurélie Rago. Valorisation des métallocomplexes des Triazole-Appended Dipyrromethenes. Chimie organique. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSE1151 . tel-03588454

**HAL Id: tel-03588454**

**<https://theses.hal.science/tel-03588454v1>**

Submitted on 24 Feb 2022

**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.



N°d'ordre NNT : 2020LYSE1151

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale N° 206**  
**Chimie, Procédés, Environnement**

**Spécialité de doctorat** : Chimie

**Discipline** : Chimie Organique

Soutenue publiquement le 02/10/2020, par :

**Aurélie Rago**

---

## **Valorisation des métallocomplexes des *Triazole-Appended Dipyrromethenes***

---

Devant le jury composé de :

Baudron, Stéphane	Directeur de Recherche CNRS, Univ. Strasbourg	Rapporteur
Moreau, Pascale	Professeure, Univ. Clermont-Auvergne	Rapporteuse
Pilet, Guillaume	Maître de conférences, Univ. Lyon 1	Examinateur
Sircoglou, Marie	Maître de conférences, Univ. Paris Sud	Examinatrice
Andrioletti, Bruno	Professeur, Univ. Lyon 1	Directeur de thèse
Framery, Eric	Maître de conférences, Univ. Lyon 1	Co-directeur de thèse



## **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1**

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Jean-François MORNEX
Directeur Général des Services	M. Damien VERHAEGHE

### **COMPOSANTES SANTE**

Faculté de Médecine Lyon-Est –Claude Bernard	Doyen : M. Gilles RODE
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud Charles. Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
UFR d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. Xavier PERRO
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice: Mme Anne-Marie SCHOTT

### **COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE**

UFR Biosciences	Directrice : Mme Kathrin GIESELER
Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur : M. Marc BUFFAT
UFR -Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI
UFR (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Ecole Polytechnique Universitaire Lyon 1	Directeur : Emmanuel PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. Nicolas LEBOSNE
ESPE	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON



## Remerciements

Trois ans de thèse qui m'ont appris tellement de choses. Je sors de cette expérience scientifiquement grandie, grâce à tous les partages d'expériences, les discussions... Mais aussi humainement, grâce à toutes les rencontres et les conseils que j'ai reçus.

Tout d'abord, je remercie vivement Mme Moreau, M. Baudron, Mme Sircoglou et M. Pilet d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse à travers ce manuscrit et par la suite lors ma soutenance orale.

Pour avoir financé l'ensemble de ces travaux, je voudrais remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements à mes deux directeurs de thèse, Pr. Bruno Andrioletti et Dr. Eric Framery, grâce à qui j'ai pu travailler dans de bonnes conditions. Je vous remercie pour la liberté que vous m'avez laissée tout en me motivant à chaque fois qu'on discutait du projet et pour m'avoir fait rapidement confiance. Bruno, j'ai pu mettre un pied dans ta chimie des métallos-complexes, merci de m'avoir fait bénéficier de tes connaissances, et de ne pas m'avoir fermé de portes lorsque le projet nécessitait des collaborations. Eric, merci infiniment pour tous tes conseils et ton aide bienveillante tout au long de ma thèse. Grâce à toi j'ai appris le sens de l'organisation mais surtout, j'ai appris quelque chose qui me servira tant dans ma vie professionnelle que personnelle : le fait de savoir relativiser. En effet, il y a toujours du bon dans le mauvais, et aucune petite satisfaction. Merci également d'avoir été le TGV de la correction pour la relecture de ce manuscrit.

Mais aussi parce que ce travail n'est pas celui d'une seule personne, je voudrais remercier M. Christophe Bucher, pour la pédagogie pendant les manips, ou encore pour m'avoir conseillée pour la rédaction de la partie électroch'. Je remercie également M. Lhoussain Khrouz, pour le temps pris pour analyser mes composés, et pour m'avoir expliqué les résultats obtenus. Pour la fluo, je voudrais remercier vivement MM. Olivier Maury et Sylvain David, pour avoir travaillé avec moi sur ces jolis BODIPYs. Merci à Mme. Clothilde Comby-Zerbino de m'avoir fait découvrir une nouvelle technique analytique et de m'avoir accordé du temps. Pour toutes ces belles structures, je remercie chaleureusement M. Erwann Jeanneau, car je sais que 99% du temps, celle que j'attendais n'était pas la bonne, et qu'elles ont parfois laissé du fil à retordre. Je voudrais également remercier Mme Marie Sircoglou pour les calculs théoriques, M. Dominique Luneau pour les mesures de magnétisme et M. Stéphane Baudron, pour avoir essayé d'obtenir des architectures avec mes composés. Enfin, je souhaite remercier le CCSM et le CCRMN de l'IBCMS, pour l'ensemble des analyses RMN et de spectrométrie de masse.

Une thèse c'est aussi une vie quotidienne dans une équipe pendant trois ans. En ce sens, je voudrais remercier les membres du CASYEN-BA : Ludivine, Guanfei, Elodie, Alex, Zhan, Nadim, Will, mon binôme. Merci. Parce que la chimie des DPM, on ne peut pas la comprendre tant qu'on ne l'a pas touchée et on a eu la chance de la vivre à deux ! Merci d'avoir été là, sur la paillasse d'à côté, sur le bureau d'à côté, pendant deux ans, à m'écouter parler, chanter, râler, et m'enjouer pour un changement de couleur dans mon ballon ! Je voudrais remercier Cathy, notre deuxième maman à tous dans l'équipe ! J'exprime également ma gratitude à Alice, pour avoir partagé un an de chimie du pyrrole avec nous, et pour m'avoir permis de découvrir l'enseignement. Je remercie les petits Padawan qui ont pu découvrir la chimie des TAD et travailler dessus à mes côtés : Ousseynou, Jérémy, Arnaud.

Ces trois années furent également remplies de belles rencontres. Je souhaite donc remercier mes copains de thèse, Youssef, pour avoir partagé avec moi ta culture du Liban, Alex et Benji pour m'avoir fait rire beaucoup, et pour les bons moments en dehors. Bien-sûr mes copains d'aventure, sans qui tout aurait été différent : Mélissa, Romain, Thomas, vous avez fait de chaque jour un plaisir de venir travailler, alors merci pour ça (et aussi pour les croissants le vendredi !!). Bien-sûr, je remercie Arnaud, une source inépuisable de savoir-faire en labo, de discussion, et de conseils précieux ; ainsi que l'ensemble des collègues du quatrième étage et de l'ICBMS.

Je souhaite également remercier mes copains Lyonnais, Mathilde, Steph, David, Coco, Dodo, Léa, pour m'avoir fait décompresser et sortir de ma bulle. Spéciale dédicace à David, pour m'avoir aidée avec la RMN... Je remercie aussi les copains Clermontois, car ils ont été présents tous à leur façon : les chimistes rencontrés en licence, Tomy, Victor et Karen ; mes amis ingénieurs, Manon, Mody, Elo ; et bien-sûr Audrey, depuis tellement d'années.

Je voudrais remercier ceux qui ont cru en moi depuis presque 27 ans, qui m'ont donné les moyens de réussir, et qui ont toujours été là pour m'encourager, Papa et Maman, merci. Bien-sûr mes petites sœurette, merci à vous aussi, pour toute la motivation que vous m'avez donnée. Ma mamie Jean', tu as suivi de loin toute l'écriture de cette thèse avec chaque semaine « Oh c'est bien, tu as bien avancé depuis la dernière fois !! », merci. Merci également à mes beaux-parents, ML et Rémi, pour leur soutien.

Parce que tu as été là pendant toutes mes années d'études et même avant, mais surtout pendant ces trois ans, pendant le confinement/rédaction et que tu ne t'es jamais plaint de relire toute cette chimie, merci à toi mon Eddie. Sans toi, je pense que parfois mon cerveau aurait été cassé comme la voix de Janis, et cela n'est pas arrivé. Merci pour tout. Et enfin, je remercie Nola pour avoir ronronné doucement sur mon bureau pendant toute ma rédaction !







# Table des matières

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I. Etat de l'art</b>	<b>4</b>
1. <i>Les dipyrrométhènes</i>	4
1.1. Introduction	4
1.2. Voies de synthèse des dipyrrométhènes	5
1.3. Intermédiaires de synthèse de macrocycles pyrroliques	8
2. <i>Les ligands dipyrrométhènes et leurs complexes</i>	11
2.1. Voies d'accès aux complexes	11
2.2. Géométrie des complexes	13
2.3. Complexes de dipyrrométhènes fonctionnalisés	20
2.4. Applications des complexes	23
3. <i>Objectifs du projet de thèse</i>	32
<b>Chapitre II. Le ligand TAD-N<sub>4</sub> : complexation au cuivre et au nickel</b>	<b>36</b>
1. <i>Le groupement triazole comme ligand</i>	36
1.1. Généralités	36
1.2. Le ligand 1,2,3-triazole	37
1.3. Les complexes triazole-cuivre et triazole-nickel	40
2. <i>Synthèse &amp; caractérisations</i>	41
2.1. Synthèse du ligand et des complexes	41
2.2. Caractérisations des complexes	46
3. <i>Conclusion du chapitre</i>	65
<b>Chapitre III. Ligand TAD-N<sub>3</sub>C : formation de complexes et investigation mécanistique</b>	<b>70</b>
1. <i>Introduction et état de l'art</i>	70
1.1. Généralités sur les carbènes	70
1.2. Les ligands triazolylidènes et leurs complexes	71
2. <i>Synthèses &amp; complexations</i>	77
2.1. Etude sur le ligand	77
2.2. Métallation directe	78
2.3. Transmétallation	84
4. <i>Conclusion du chapitre</i>	101

<b>Chapitre IV. TAD-Zn : un environnement modulable pour des applications variées</b>	<b>104</b>
1. <i>Vers un complexe TAD-Zn de type ML</i>	105
2. <i>Catalyse de la réaction de carbonatation</i>	113
2.1. Etat de l'art sur la catalyse de la réaction de carbonatation	114
2.2. Catalyse	118
3. <i>Valorisation du complexe ML<sub>2</sub></i>	124
3.1. Etat de l'art sur les caténanes et les BODIPYs macrocycliques	124
3.2. Résultats	129
4. <i>Conclusion du chapitre</i>	135
<b>Chapitre V. Conclusion générale et perspectives</b>	<b>138</b>
<b>Partie expérimentale</b>	<b>146</b>
1. <i>General informations</i>	146
2. <i>Synthesis of ligands</i>	150
2.1. Cy5-TAD-N <sub>4</sub>	150
2.2. Cy5-TAD-N <sub>3</sub> C	157
2.3. C7-TAD-N <sub>4</sub> and MC7-TAD-N <sub>4</sub>	158
2.4. C11-TAD-N <sub>4</sub> , MC11-TAD-N <sub>4</sub> and Cat11-TAD-N <sub>4</sub>	163
2.5. Cy5-TAD-N <sub>3</sub>	169
3. <i>Synthesis of complexes</i>	171
4. <i>BODIPYs</i>	178
4.1. Synthesis	178
4.2. Photophysic measurements	181
5. <i>Mechanistic studies</i>	183
5.1. Procedure	183
5.2. NMR spectra	183
5.3. Mass spectra	185
6. <i>Catalysis of carbonation reaction</i>	187
6.1. General information	187
6.2. Procedure	187
6.3. Scope	188
6.4. NMR spectra of crude	189
7. <i>Electrochemistry</i>	193
7.1. Cyclic voltamperometry	193

7.2. Spectroelectrochemistry	193
8. <i>Coordination polymers (in collaboration with Dr. Stéphane Baudron)</i>	195
9. <i>X-Ray Structures</i>	197

**Références 210**



## Abréviations

acac	acétylacétonate
ACN	acétonitrile
Ad	adamentyle
Alk	alkyle
APTS	acide para-toluène sulfonique
Ar	aryle
BAG	boite à gant
BODIPY	<i>BORon DIPYrrromethene</i>
bpy	2,2'-bipyridine
cat.	catalyseur
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CCS	Section de collision
coll.	collaborateurs
CuAAC	Cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre
DCE	dichloroéthane
DCM	dichlorométhane
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
DIPEA	diisopropyléthylamine
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DME	diméthyléther
DMF	diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfolxyde
DPM	dipyrrométhène
DRX	Diffraction des rayons X
FRET	<i>Förster resonance energy transfer</i>
hfacac	hexafluoroacétylacétonate
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
Int.	intégration
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
KHMDS	Potassium bis(triméthylsilyl)amide
LiHMDS	Lithium bis(triméthylsilyl)amide
LMCT	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i>
LMMCT	<i>Ligand to Metal-Metal Charge Transfer</i>
LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i>

Maj	majoritaire
Min	minoritaire
NHC	<i>N-heterocyclic carbene</i>
NIPU	<i>Non-isocyanate Polyurethane</i>
MOF	<i>Material Organic Framework</i>
mp	<i>Melting point</i>
(HR)-MS	<i>(High Resolution)-Mass spectrometry</i>
PEPPSI	<i>pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation</i>
PeT	transfert d'électrons photoinduit
PPN	bis(triphénylphosphine)iminium
py	pyridine
Quant.	quantitatif
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
rpm	<i>round per minute</i>
sat.	saturé
TAD	triazole-appended dipyrromethene
TBAB	bromure de tétrabutylammonium
TBAI	iodure de tétrabutylammonium
TBAP	perchlorate de tétrabutylammonium
TFA	acide trifluoroacétique
THF	tétrahydrofurane
tol.	toluène
TON	<i>turnover number</i>
uma	unité de masse
UV-vis	UV-visible

# Introduction Générale

Depuis plusieurs années, notre groupe s'intéresse aux ligands dipyrrométhènes. Ces ligands, assimilés à des demi-porphyrines peuvent être fonctionnalisés pour former des ligands chélatants. Après avoir étudié les dipyrrométhènes bis-phénol et bis-aniline et leurs complexes métalliques à des fins catalytiques,<sup>1,2</sup> les ligands dipyrrométhènes bis-triazole ont été développés.<sup>3,4</sup> La synthèse a été optimisée, et les complexes de bore associés ont été étudiés dans des applications de luminescence et marquage cellulaire. Plus récemment, la reconnaissance d'anion a également été étudiée (Schéma 1).<sup>5</sup>

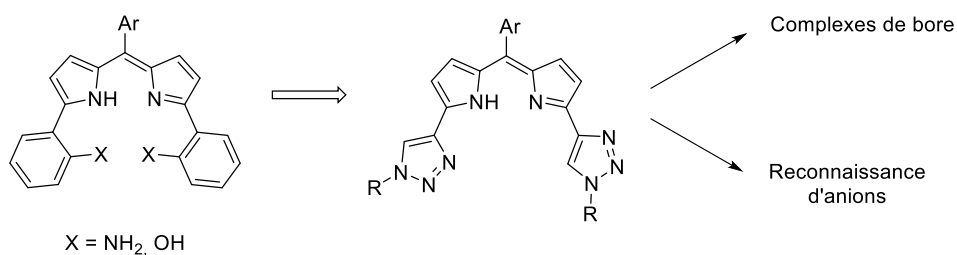


Schéma 1 - Travaux précédemment réalisés dans notre groupe

La notation des ligands dipyrrométhènes bis-triazole sera indiquée de façon systématique dans l'ensemble du rapport avec le format **R-TAD-Mode de coordination** (Figure 1). Le groupement aromatique n'est pas détaillé dans le nom, car seul le *para*-phényl-méthylester a été étudié. Dans le cas des complexes, le format **ligand-M(contre-ion)** sera préféré.

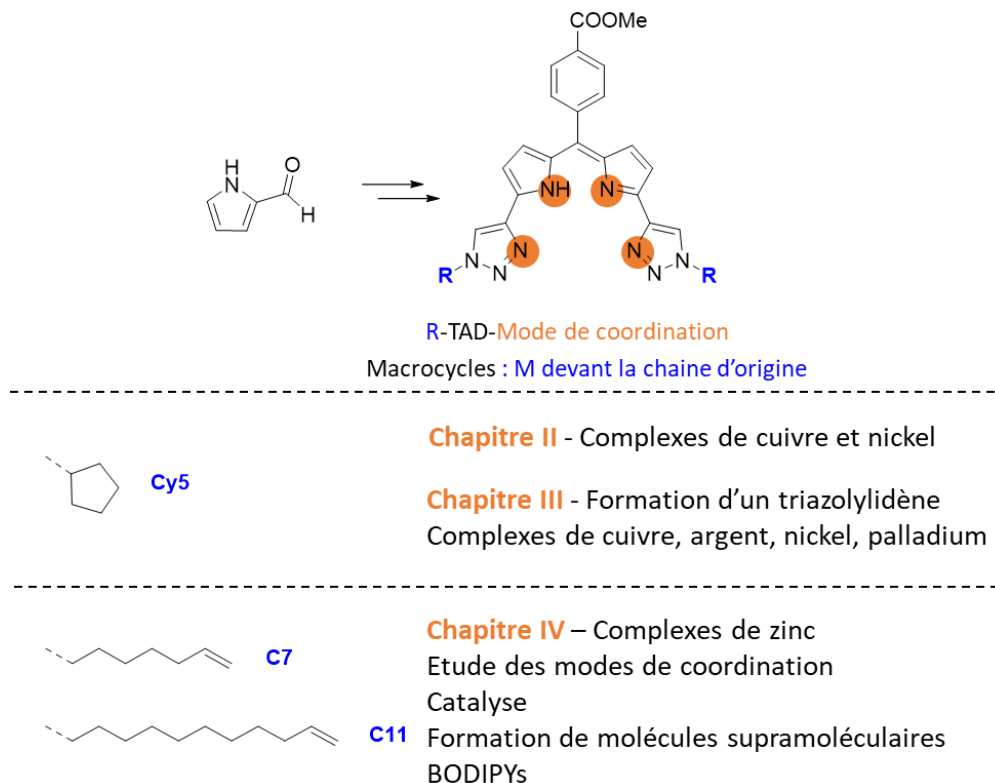


Figure 1 - Nomenclature systématique des composés TAD et présentation des objectifs



Les objectifs de cette thèse se sont divisés en trois grandes parties. La première était le développement de métallocomplexes à partir du ligand **TAD-N<sub>4</sub>**, qui permet de tétracoordonner un métal par ses quatre azotes donneurs. Les complexes de cuivre et de nickel ont été étudiés afin de comparer leurs propriétés.

Le cycle triazole peut facilement être transformé en cycle triazolylidène, grâce à l'alkylation d'un azote. Le deuxième projet de cette thèse était donc l'étude des complexes carbéniques issus de ce nouveau ligand. Afin d'étudier l'impact du ligand sur le métal, les complexes de cuivre et le nickel ont à nouveau été étudiés. Une méthodologie de synthèse par transmétallation a également été étudiée, avec un intérêt important sur les complexes d'argent intermédiaires.

Enfin, la dernière grande partie de ce projet de recherche concernait l'étude des modes de coordination du ligand **TAD** autour de l'atome de zinc. Différentes applications ont été visées, notamment la catalyse de la réaction de carbonatation et la formation de composés supramoléculaires.

---

*Chapitre I*

*Etat de l'art*

---

## Chapitre I. Etat de l'art

### 1. Les dipyrrométhènes

#### 1.1. Introduction

Les dipyrrométhènes, communément notés DPM, sont des molécules organiques hétérocycliques composées de deux unités pyrroliques séparées par un pont méthine. La numérotation des dérivés porphyriniques est généralement utilisée au lieu de la numérotation IUPAC. Les positions 1 et 9 sont donc notées  $\alpha$ , les positions 2, 3, 7, 8 notées  $\beta$  et la position 5 correspond à la position *méso* (Figure 2).

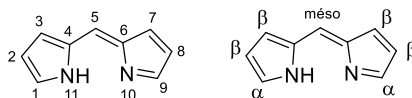


Figure 2 - Unité dipyrrométhène et sa numérotation

Les DPM ont connu beaucoup d'attrait suite à la volonté de développer des porphyrines non symétriques. Le premier à décrire ce type de molécule est Hans Fisher en 1929.<sup>6</sup> La chimie des dipyrrométhènes a connu un nouvel essor dans les années 90 grâce aux travaux de recherche de J. S. Lindsey concernant la synthèse de porphyrines, qui seront détaillés ultérieurement dans cette thèse.

Le motif dipyrrométhène est également retrouvé dans la prodigiosine (Figure 3), substance naturelle produite par une bactérie, possédant des propriétés antifongiques, antibiotiques, antipaludiques et d'immunosuppresseur.<sup>7</sup> Afin de découvrir des dérivés ayant des propriétés plus intéressantes, des chercheurs ont travaillé sur le motif dipyrrométhène et sa fonctionnalisation.

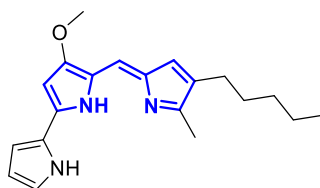
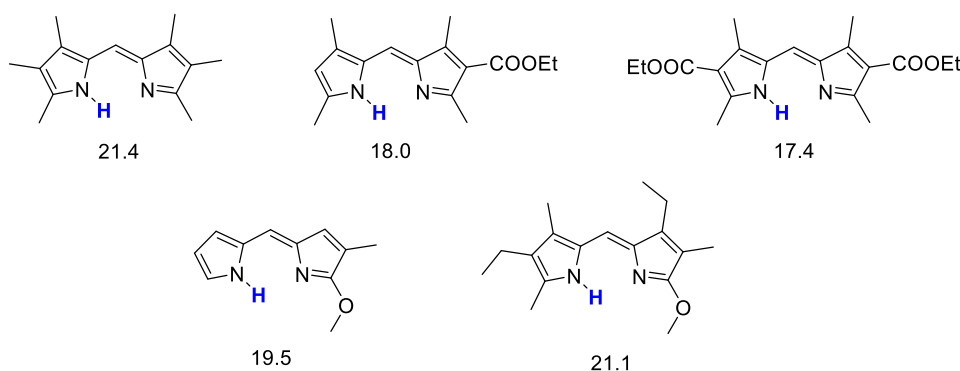


Figure 3 - Prodigiosine

Les dipyrrométhènes sont des espèces généralement stables qui présentent cependant une vulnérabilité tant face aux électrophiles qu'aux nucléophiles lorsque les positions  $\alpha$  ne sont pas substituées.<sup>8</sup> Le proton de la position azotée présente un pKa aux alentours de 20 en fonction des substituants (Figure 4), ce qui rend ces espèces sensibles aux conditions fortement basiques.<sup>9</sup>

Figure 4 - Valeurs de  $pK_a$  pour plusieurs exemples de dipyrrométhènes substitués

Dans cette partie, les voies de synthèse connues et principalement utilisées seront détaillées, puis leur utilisation en tant qu'intermédiaires de synthèse pour la formation de macrocycles pyrroliques sera explicitée.

## 1.2. Voies de synthèse des dipyrrométhènes

### 1.2.1. Dipyrrométhènes symétriques

La condensation de deux composés pyrroliques identiques sur un dérivé carbonyle consiste en la voie d'accès la plus classique pour l'obtention de dipyrrométhènes symétriques. Brückner *et al.* ont proposé différentes synthèses possibles pour leur développement.<sup>10</sup> De manière générale, le carbonyle est soit porté par un aromatique qui viendra substituer le pont *méso* (**Voie A**), soit directement par un des deux partenaires pyrroliques conduisant ainsi à un dipyrrométhène ayant le pont *méso* libre (**Voie B**) (Schéma 2).

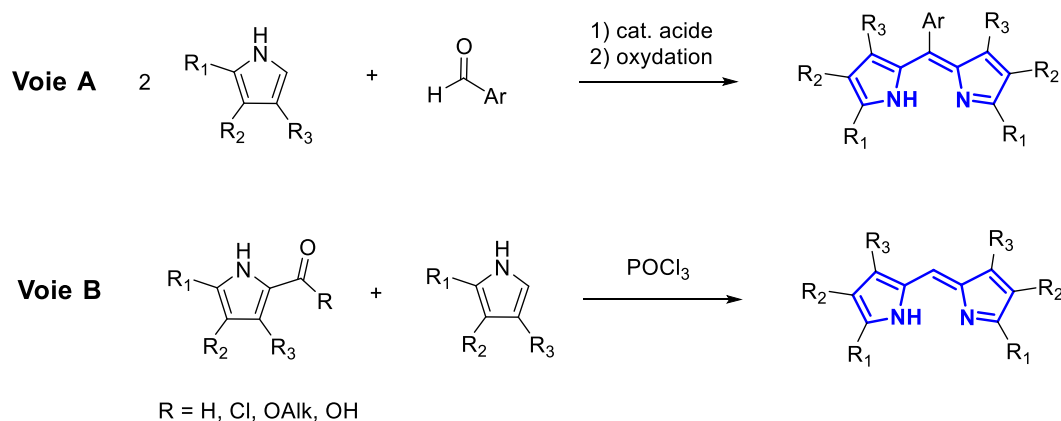


Schéma 2 - Voies d'accès aux dipyrrométhènes symétriques

Dans chaque cas, la condensation est catalysée par un acide (Brønsted ou Lewis) permettant les réactions d'addition et d'élimination, puis le dipyrrométhane formé est oxydé en dipyrrométhène. Lorsque POCl<sub>3</sub> est utilisé (généralement pour la **voie B**), le mécanisme est différent et permet à la fois la réaction de condensation et celle d'oxydation du pont *méso*. Le dipyrrométhane intermédiaire est une espèce sensible à l'air et à l'eau, il n'est donc quasiment

jamais isolé. Cependant, le groupe de Lindsey a montré en 2003 la possibilité de former une quantité importante de dipyrrométhane non substitué en *méso* par catalyse à l'indium.<sup>11</sup>

Dans le cas de la **voie B**, il est également possible d'utiliser une cétone afin de fonctionnaliser le pont *méso* par une chaîne alkyle. La cétone étant moins réactive que les autres dérivés carbonylés, il est nécessaire de l'activer. Dans le cadre du développement de dérivés de la prodigiosine, Yu *et al.* ont utilisé cette voie d'accès afin d'introduire un méthyle en position 5 en utilisant POCl<sub>3</sub> comme catalyseur.<sup>12</sup> En 1994, le groupe de Lindsey a également proposé la synthèse de dipyrrométhanes symétriques à partir d'un pyrrole acylé. Ils ont alors proposé de réduire la cétone en alcool avant de réaliser la réaction de condensation avec le pyrrole (Schéma 3).<sup>13</sup> Le dérivé carbinol intermédiaire étant très instable, des précautions particulières d'inertage doivent être prises pour ne pas observer la déshydratation spontanée du composé.

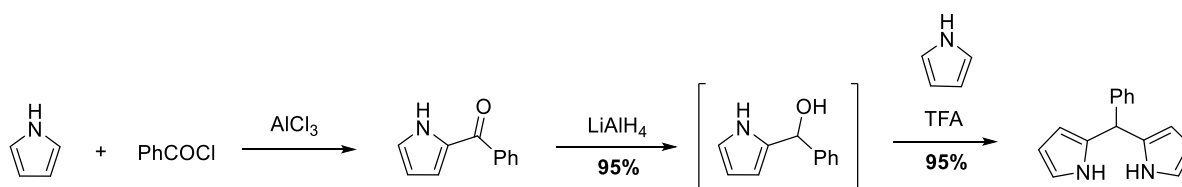


Schéma 3 - Formation d'un carbinol intermédiaire pour la formation de dipyrrométhène symétrique

Pour obtenir des dipyrrométhènes fonctionnalisés symétriques, il existe deux voies d'accès : la pré-fonctionnalisation du pyrrole, ou la post-fonctionnalisation avec l'introduction de substituants sur le cœur dipyrrométhène préformé.

Dans le cas de la pré-fonctionnalisation, il existe différentes méthodes pour substituer les positions  $\alpha$  et  $\beta$ . Par exemple, en 2011 et 2014, notre équipe a étudié des dipyrrométhènes fonctionnalisés en  $\alpha$  par des phénols et des anilines.<sup>1,2</sup> Dans le premier cas, le pyrrole est déprotoné par NaH, puis une réaction d'arylation pallado-catalysée avec le 2-chloroanisole a été envisagée. Dans le cas des anilines une simple substitution électrophile aromatique du pyrrole avec le 1-bromo-2-nitrobenzène permet l'obtention de la demi-brique fonctionnalisée (Schéma 4).

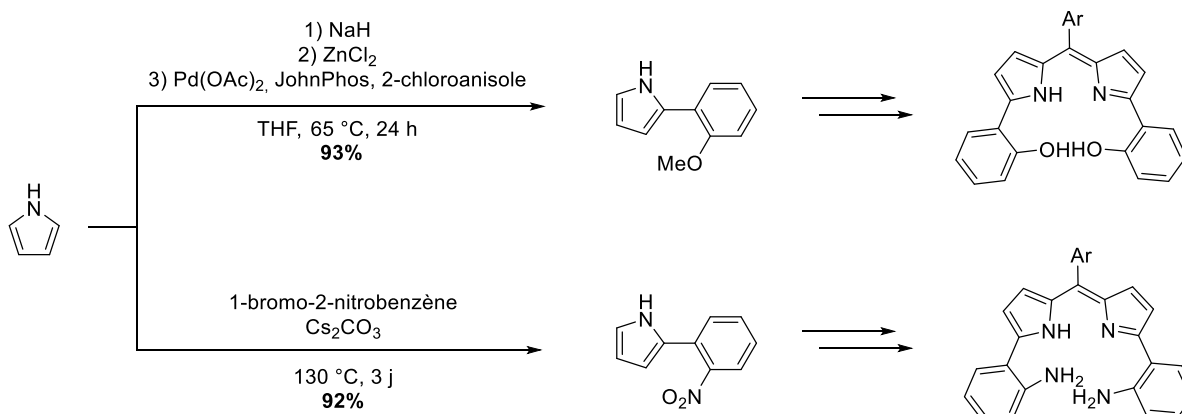


Schéma 4 - Pré-fonctionnalisation du pyrrole pour la synthèse de dipyrrométhènes bis-phénol et bis-aniline

Notre équipe a également développé une pré-fonctionnalisation par des triazoles, dont les résultats obtenus par le Dr. Charles Guérin seront détaillés dans le chapitre II, puisqu'il s'agira des DPM fonctionnalisés qui seront étudiés dans cette thèse.<sup>4</sup>

Dans le cas d'une post-fonctionnalisation il est possible dans un premier temps de faire la synthèse du dipyrrométhène  $\alpha$ -méthylé, puis grâce à la réaction de Knoevenagel, deux alcènes substitués peuvent être introduits. Cette voie d'accès a été récemment mise en œuvre par l'équipe de Hosseini en 2019.<sup>14</sup> Dans leur cas, différents substituants aromatiques ont été introduits tels que la pyridine, le 4-benzoate de méthyle ou encore le groupement 4-cyanophényle avec de moyens à bons rendements compris entre 50 et 81% (Schéma 5).

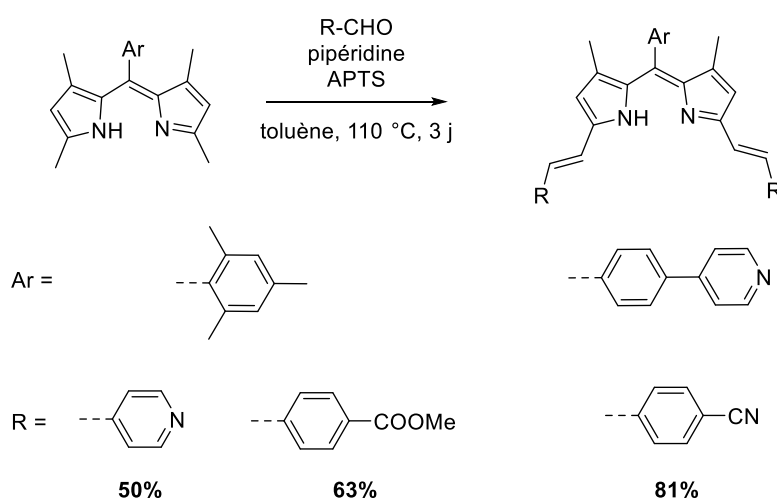


Schéma 5 - Post-fonctionnalisation du DPM par réaction de Knoevenagel

La réaction de Knoevenagel est également utilisée pour synthétiser des dipyrrométhènes dissymétriques ; quelques exemples seront présentés dans la partie suivante.

### 1.2.2. Dipyrrométhènes dissymétriques

De même que pour les dipyrrométhènes symétriques, il est possible d'envisager les voies de pré-fonctionnalisation ou de post-fonctionnalisation. La pré-fonctionnalisation est plus aisée à mettre en œuvre, car dans le cas de la post-fonctionnalisation il est difficile d'avoir une sélectivité sur un dipyrrométhène déjà formé.

La méthodologie la plus simple est l'emploi d'un dérivé pyrrolique fonctionnalisé, afin de le condenser sur un autre dérivé pyrrolique présentant un carbonyle en  $\alpha$  comme détaillé dans le Schéma 2, **voie B**. C'est par cette technique que Wirtz *et al.*, en 2014, ont pu obtenir un BODIPY® (*B*oron-*D*IPYrrométhène) mono-fonctionnalisé par un triazole (Schéma 6).<sup>15</sup> Dans un premier temps, les chercheurs ont fonctionnalisé le 2-formylpyrrole par un halogène en  $\alpha$  ou  $\beta$  puis par condensation, sur le 2,4-diméthylpyrrole, catalysée par  $\text{POCl}_3$  ils ont obtenu un dipyrrométhène

dissymétrique non isolé qui après complexation au bore pour protéger le cœur DPM conduit au BODIPY® correspondant.

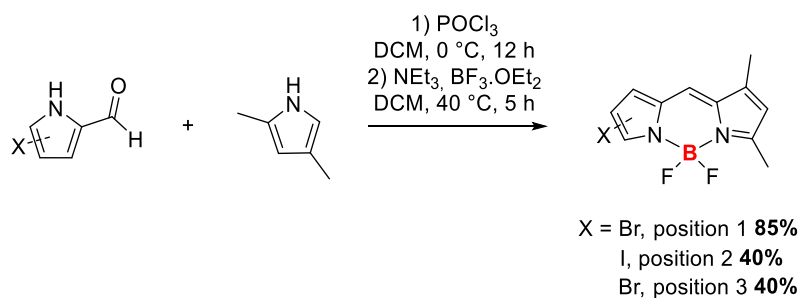


Schéma 6 - Synthèse d'un dipyrrométhène dissymétrique

Les dipyrrométhènes mono-halogénés ont joué le rôle d'intermédiaires clés dans plusieurs synthèses récentes, notamment dans la recherche de nouveaux analogues de la prodigiosine.<sup>16,17,12</sup>

La réaction de Knoevenagel est l'une des seules méthodes permettant la post-fonctionnalisation car il est possible d'induire la sélectivité en jouant sur le nombre d'équivalents d'aldéhyde. En 2001, Rurack *et al.* ont utilisé cette réaction pour conduire à un dipyrrométhène mono-fonctionnalisé.<sup>18</sup> Pour cela, ils ont utilisé uniquement un équivalent d'aldéhyde. Le composé souhaité est isolé à hauteur de 24%, ce qui suggère aussi la formation du composé di-fonctionnalisé (Schéma 7).

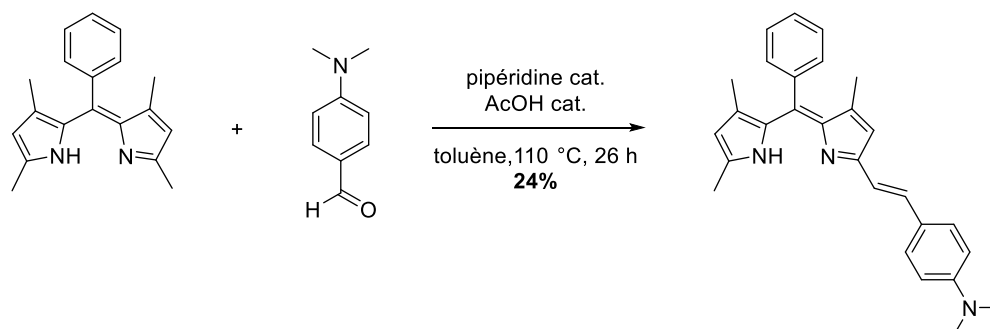


Schéma 7 - Mono-post-fonctionnalisation par réaction de Knoevenagel

Cependant, les dipyrrométhènes ne sont pas toujours l'objectif d'une synthèse, et jouent parfois le rôle d'intermédiaires réactionnels.

### 1.3. Intermédiaires de synthèse de macrocycles pyrroliques

Il existe de nombreux macrocycles pyrroliques, dont certaines structures se retrouvent dans des molécules naturelles comme les porphyrines ou les chlorines qui sont notamment présentes dans l'hémoglobine et dans la chlorophylle, et les dérivés de corroles présents dans la vitamine B12, par exemple (Figure 5).

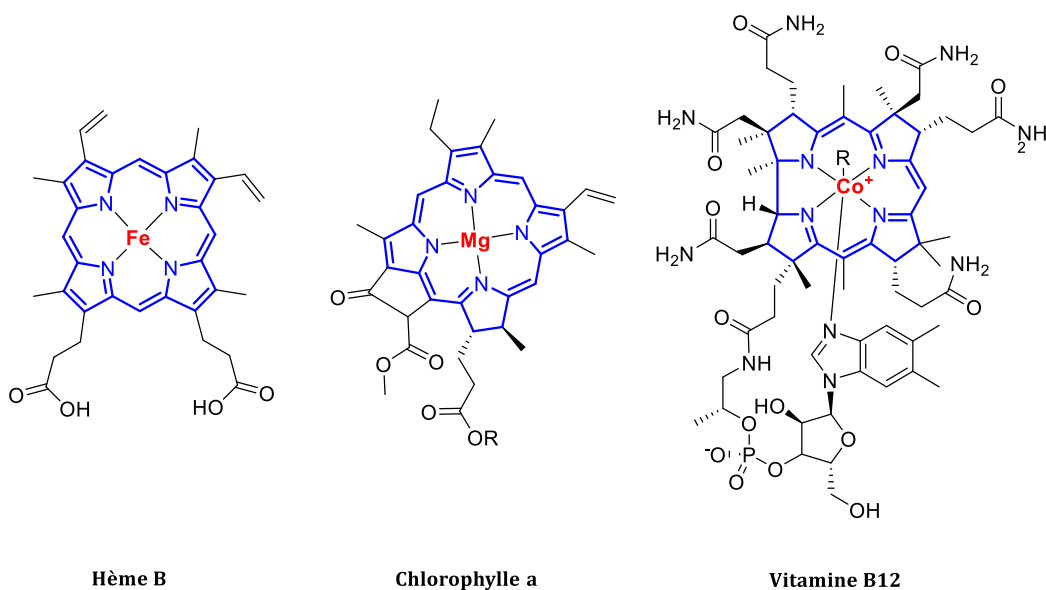


Figure 5 - Exemples de macrocycles naturels contenant un hétérocycle pyrrolique

Les macrocycles pyrroliques présentent donc un grand intérêt scientifique dans l'optique de développer des composés biomimétiques. C'est dans ce contexte que différents groupes ont mis au point des méthodologies de synthèse conduisant à de nouvelles porphyrines et corroles utilisant les dipyrrométhènes comme intermédiaires.

### 1.3.1. Porphyrines

Différentes voies d'accès ont été mises au point au cours des années 1970-80. Smith a repris certaines de ces synthèses en 2016 pour montrer les subtilités de chacune.<sup>19</sup> Les plus pertinentes sont résumées dans le Schéma 8. Il existait deux méthodologies principales à ce moment-là :

- L'association de deux dipyrrométhènes préformés : aussi appelée réaction [2+2]
- L'incrémentation pyrrole par pyrrole à partir d'un dipyrrométhane.

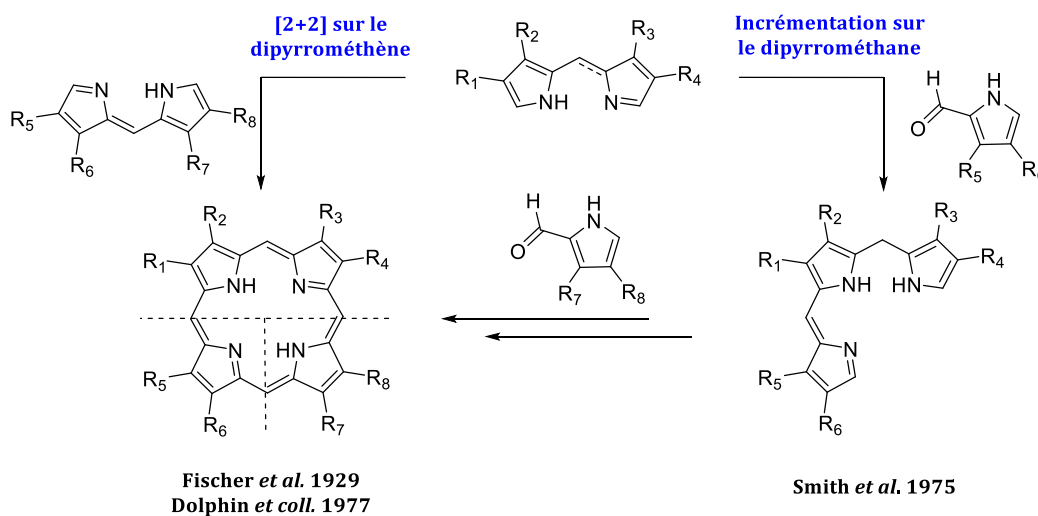


Schéma 8 - Voies d'accès aux porphyrines dissymétriques développées dans les années 1970-80



La première méthodologie avait déjà été décrite par Hans Fischer en 1929 en faisant intervenir des sels de dipyrrométhène.<sup>6</sup> Cependant, cette voie est assez problématique ; elle ne permet pas la différenciation de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, ni de R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>. En 1977, Dolphin *et coll.* ont à nouveau étudié cette synthèse et ont pu accéder à des porphyrines substituées de manière différente sur chaque position.<sup>20</sup> Cependant, ces réactions ne permettent pas l'obtention de hauts rendements, ils ne dépassent en effet pas 30%.

La seconde méthodologie, par incrémentation, a été proposée en 1975 par le groupe de Smith, ayant pour objectif la formation de porphyrines poly-substituées, avec une tolérance fonctionnelle élevée.<sup>21</sup> Elle a ensuite été réétudiée par ce même groupe quelques années plus tard, afin de montrer la possibilité d'accéder à des rendements élevés pour la synthèse de complexes métalliques.<sup>22</sup>

Le réel essor des dipyrrométhènes pour leur utilisation dans la synthèse des porphyrines a eu lieu dans les années 90 grâce aux travaux de recherche du groupe de Lindsey. En 1994, ce groupe a proposé une voie de synthèse de porphyrine à partir de dipyrrométhane.<sup>13</sup> Deux dipyrrométhanes sont condensés sur un aldéhyde aromatique, puis l'ensemble des positions *méso* sont oxydées par la DDQ. C'est encore la voie d'accès la plus utilisée aujourd'hui lorsque le but est d'avoir deux types d'aromatiques différents car elle a l'avantage de tolérer de nombreux groupes fonctionnels. Cependant, elle permet l'obtention uniquement de porphyrines symétriques.

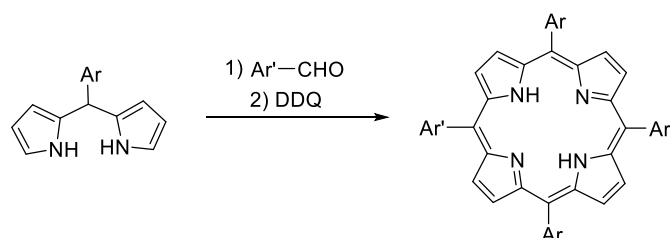


Schéma 9 - Synthèse de porphyrine proposée par Lindsey et coll.<sup>13</sup>

Les dipyrrométhènes sont aussi des intermédiaires dans la synthèse des corroles, norcorroles et calixphyrines, qui sont également des macrocycles pyrroliques.

### 1.3.2. Autres macrocycles pyrroliques

Dans cette partie, quelques exemples de synthèse des corroles et norcorroles (Figure 6) faisant intervenir un dipyrrométhène seront décrits.

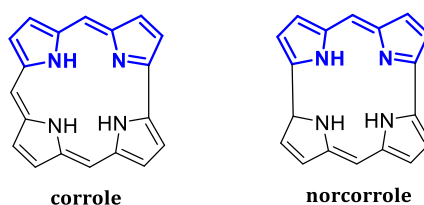


Figure 6 - Corrole et norcorrole

Les corroles peuvent être obtenus à partir de bis-dipyrrométhène ou de dipyrrométhène. Par exemple, en 2001, Bröring *et al.* ont proposé l'accès à ces composés *via* un complexe de manganèse (Schéma 10).<sup>23</sup> Le bis-dipyrrométhène permet la complexation du manganèse (II), qui sous flux d'oxygène à chaud s'oxyde en manganèse (III), formant ainsi le dernier pont *méso* de la molécule.

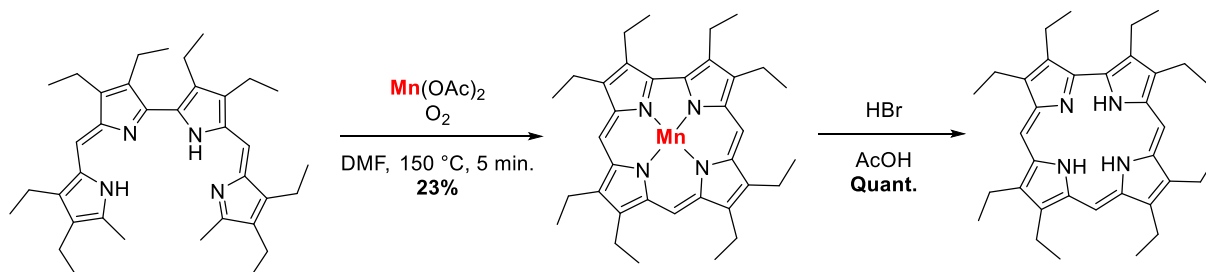


Schéma 10 - Synthèse de corrole via un complexe de manganèse

Ce type de méthodologie a également été décrit en utilisant d'autres métaux tels que le palladium, le cobalt ou encore le nickel.<sup>8</sup>

D'autres complexes de dipyrrométhènes peuvent être utilisés pour conduire à des dérivés de corrole, c'est par exemple le cas du complexe de nickel dans le cas des azacorroles, ou du zinc dans le cas des thiacorroles.<sup>24</sup>

Dans le cas des norcorroles, c'est grâce à un complexe de nickel qu'il est possible de les obtenir. En effet, à partir de deux dipyrrométhènes dibromés coordonnés autour d'un atome de nickel, il est possible de former la liaison C-C entre les deux DPM dans certaines conditions d'homocouplage réductif. C'est ce qu'ont montré Ito *et al.* en 2012, en réalisant cette étape à l'échelle du gramme (Schéma 11).<sup>25</sup>

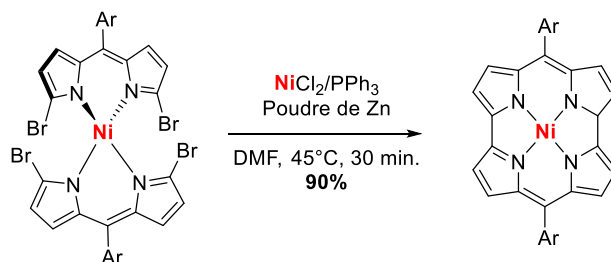


Schéma 11 - Synthèse d'un norcorrole via un complexe dipyrrométhène-nickel

Cependant, les dipyrrométhènes trouvent leur principale application dans la chimie de coordination. Un état de l'art des complexes à base de dipyrrométhènes est décrit ci-après.

## 2. Les ligands dipyrrométhènes et leurs complexes

### 2.1. Voies d'accès aux complexes

Les complexes de dipyrrométhènes étaient initialement retrouvés comme sous-produits de la formation de porphyrine catalysée par un sel de zinc.<sup>26</sup> Ils ont depuis fait l'objet de nombreuses études, et différentes voies d'accès ont été décrites avec l'utilisation de divers sels métalliques.

Le dipyrrométhène est un ligand chélatant, de type LX. Par substitution des positions  $\alpha$ , il peut alors devenir  $L_3X$ ,  $L_2X_2$ ... Le mécanisme de métallation généralement envisagé consiste en la métallation par l'atome d'azote jouant le rôle de ligand L puis en l'interaction entre le doublet non-liant de l'azote portant le proton et une orbitale  $d$  vide du métal (ou  $p$  dans le cas de l'atome de bore, métalloïde). Cette interaction conduit donc à un affaiblissement de la liaison N-H, et donc à l'abaissement du pKa du dipyrrométhène (Schéma 12). C'est pourquoi les bases faibles telles que la DIPEA, triéthylamine ou simplement un acétate sont suffisantes dans le cas de ces métallations. Dans certains cas, la métallation n'a pas lieu spontanément, l'utilisation d'une base plus forte est alors nécessaire pour d'abord déprotoner le dipyrrométhène.

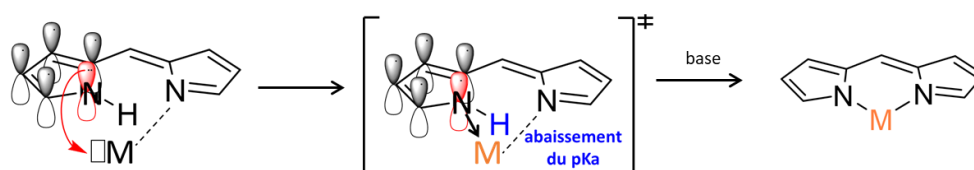


Schéma 12 - Mécanisme de métallation sur un dipyrrométhène – les orbitales  $d$  vacantes du métal ont été schématisées par une case vide pour plus de clarté

La synthèse la plus classique de complexes de métaux à degré d'oxydation +II, dans le cas des DPM, consiste à utiliser l'acétate métallique dans le méthanol ou dans un mélange dichlorométhane/méthanol ou chloroforme/méthanol (Schéma 13). Un ion acétate sert alors de base pour piéger le proton libéré lors de la complexation, conduisant à la formation d'acide acétique, facilement retiré par évaporation. Le méthanol a été choisi au départ comme unique solvant dans cette réaction pour ses propriétés : il solubilise très bien le composé organique de départ et le sel métallique, et le complexe formé peut précipiter. Le traitement de la réaction est alors très simple, une filtration suffit pour obtenir le composé.<sup>10</sup> Les complexes formés dans ces conditions sont obtenus avec de hauts rendements, de 72 à 81% dans le cas du zinc, cuivre et nickel. La géométrie des composés obtenus sera détaillée plus tard dans cette partie.

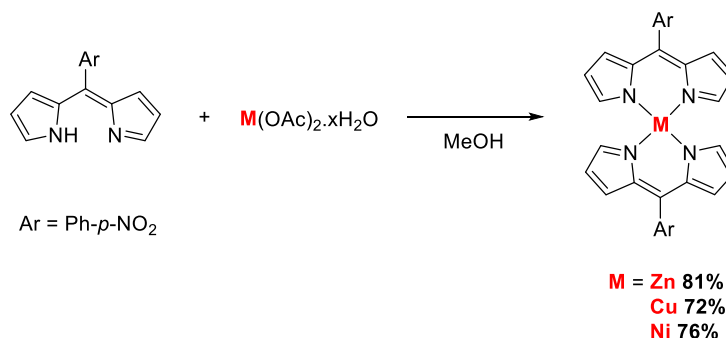


Schéma 13 - Formation des complexes  $ML_2$ , proposée par Brückner *et al.*<sup>10</sup>

Dans le cas des complexes  $ML_3$ , les conditions sont assez similaires, avec l'utilisation d'un sel métallique dans un mélange chloroforme/méthanol. Dans ce cas, les acétates métalliques n'existent pas commercialement, la triéthylamine est alors utilisée comme base pour piéger les protons libérés. Brückner *et al.* ont ainsi proposé la synthèse des complexes de fer (III) et cobalt

(III), obtenus avec des rendements plus modestes, du fait de l'encombrement stérique intrinsèque à la géométrie obtenue (Schéma 14).<sup>27</sup>

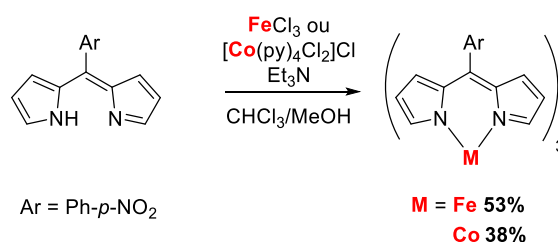


Schéma 14 – Synthèse de complexes  $ML_3$ , proposée par Brückner et al.<sup>27</sup>

De nombreux métaux et métalloïdes ont été utilisés dans les complexes utilisant un ou plusieurs dipyrrométhènes tels que les atomes de B, Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rh, Pd, Cd, In, Hg ou encore Ti.<sup>8</sup> En fonction du métal, des géométries différentes peuvent être observées, et expliquées à partir de la théorie du champ cristallin.

## 2.2. Géométrie des complexes

Lorsqu'un ligand approche un métal, une énergie de stabilisation des niveaux d'énergie des orbitales est générée. La théorie du champ cristallin permet d'expliquer cela. Les niveaux d'énergie des orbitales  $d$  d'un métal sont dégénérés dans l'atome isolé. Si le cation métallique est placé au cœur d'un ou de plusieurs ligands, le champ électrostatique associé va déstabiliser les orbitales en fonction de leur orientation par rapport au ligand. Les cinq orbitales n'auront plus une énergie équivalente, et la déstabilisation engendrée conduit à une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques. En fonction du type de ligand, une géométrie sera induite, et les niveaux d'énergie seront plus ou moins abaissés. Par exemple, dans le cas des géométries tétraédrique, octaédrique et plan carré, les niveaux énergétiques n'ont pas la même levée de dégénérescence (Figure 7).

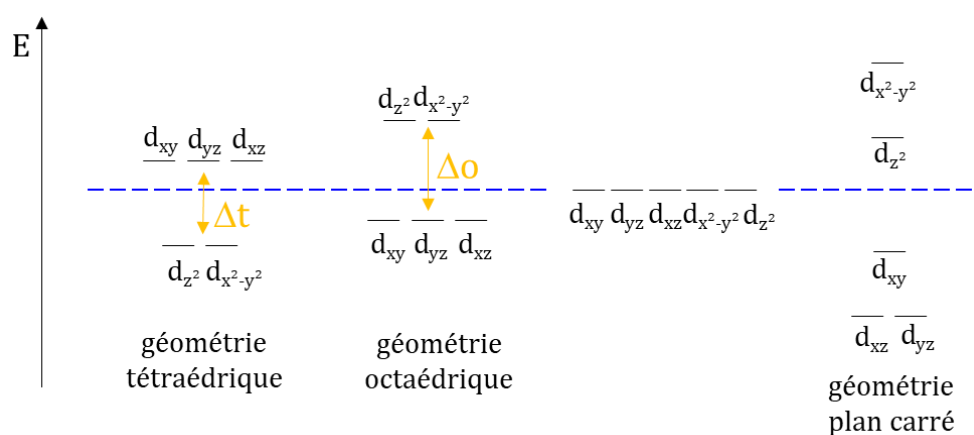


Figure 7 - Niveaux énergétiques des orbitales  $d$  du métal en fonction de la géométrie du complexe

Cette levée de dégénérescence est une information importante, à combiner avec le remplissage des niveaux selon les règles établies, car elle permet de savoir si un complexe sera diamagnétique ou paramagnétique.

Dans le cas des dipyrrométhènes, une même géométrie est souvent rencontrée pour chaque complexe. Les métaux étudiés dans cette thèse (étude bibliographique ou résultats) ainsi que l'environnement de ligands le plus fréquemment rencontré sont récapitulés dans le Tableau 1.

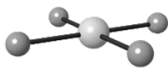
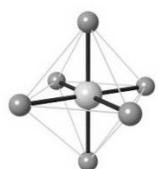
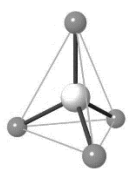
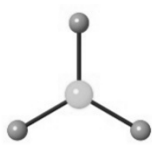
Environnement				
	Plan carré	Octaédrique	Tétraédrique	Trigonal plan
Métal				
Fe <sup>III</sup>		x		
Co <sup>III</sup>		x		
Co <sup>II</sup>			x	
Cu <sup>II</sup>	x			
Ni <sup>II</sup>	x			
Ag <sup>I</sup>				x
Pd <sup>II</sup>	x			
Zn <sup>II</sup>			x	
Métalloïde				
B			x	

Tableau 1 - Métaux étudiés et leur géométrie dans les complexes dipyrrométhène-métal, ainsi que le bore

La géométrie la moins rencontrée est la géométrie trigonale plane, uniquement observée pour l'atome d'argent. Cependant, les complexes d'argent faisant l'objet d'un des projets de cette thèse, il semble important de l'évoquer. En 2007, Teets *et al.* ont proposé une voie d'accès à des complexes de cuivre (I), argent (I) et or (I) à partir d'un azadipyrrométhène substitué en  $\alpha$ .<sup>28</sup> Cette voie de synthèse a permis l'isolement de trois composés ayant une géométrie trigonale plane mise en avant par une analyse DRX sur monocristal, dans des rendements moyens à bons (Schéma 15). C'est aujourd'hui le seul exemple à notre connaissance de complexe d'argent comportant un ligand dipyrrométhène chélatant.

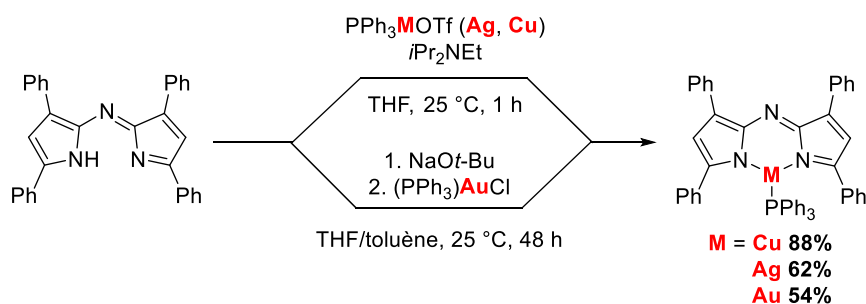


Schéma 15 - Voie d'accès à des complexes à géométrie trigonale

Un autre exemple de complexe DPM-Ag, décrit par Pogozhev *et al.* en 2011, démontre la possibilité de coordiner l'atome d'argent par un des deux azotes du DPM sans déprotoner le deuxième azote conduisant à un environnement linéaire autour du métal (Figure 8).<sup>29</sup> Ce mode de coordination est facilité par l'utilisation d'un *N-confused DPM*.

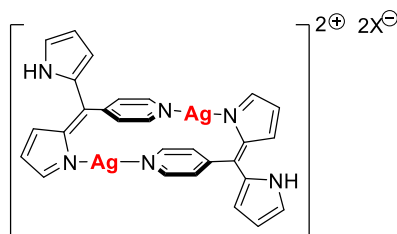
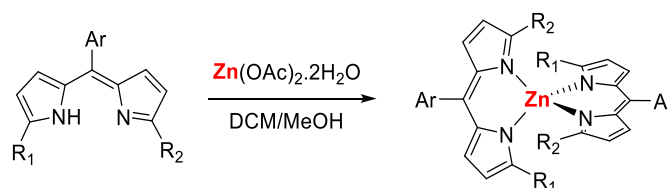


Figure 8 - Exemple d'un complexe DPM-Ag sans déprotonation du coeur DPM

L'environnement tétraédrique est celui qui permet le moins de répulsion électrostatique, et est rencontré pour les métaux  $d^{10}$  comme le zinc ou le cadmium. De nombreux exemples de complexes DPM-Zn en témoignent dans la littérature. Les conditions de complexation sont généralement assez classiques, avec l'utilisation d'acétate de zinc hydraté dans un mélange DCM/MeOH ou chloroforme/MeOH. C'est généralement le composé  $\text{ML}_2$  qui est alors obtenu (Schéma 16).

Schéma 16 - Conditions usuelles de formation du complexe  $(\text{DPM})_2\text{Zn}$ 

En 2006, Thompson *et coll.* ont montré que quel que soit le nombre d'équivalents d'acétate de zinc mis en jeu dans la réaction, et malgré l'observation de la formation du complexe monomérique par suivi RMN  $^1\text{H}$  du milieu réactionnel, le composé  $(\text{DPM})_2\text{Zn}$  en géométrie tétraédrique est le seul composé isolé (Schéma 17). Les auteurs ont mesuré les constantes d'équilibre par RMN  $^1\text{H}$ , et ont ainsi montré que celle de la formation du complexe hétéroleptique est beaucoup plus grande que celle de la formation du complexe homoleptique. L'isolement du complexe  $\text{ML}_2$  n'est pas expliqué, mais ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir un complexe DPM-Zn dans un ratio 1/1.

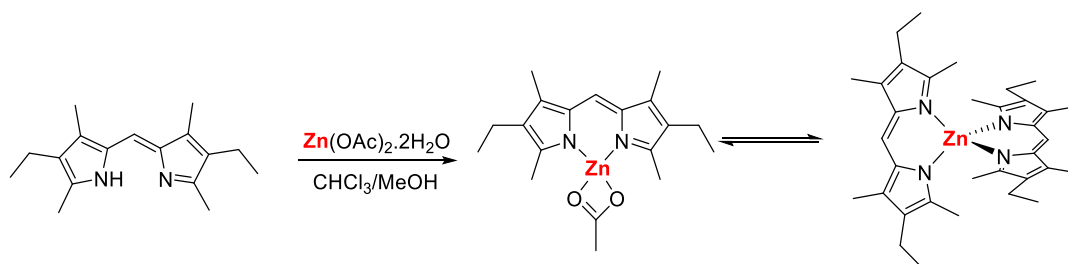


Schéma 17 - Equilibre entre la forme hétéroleptique et homoleptique du complexe DPM-Zn

Les composés hélicoïdaux à partir de complexe de zinc sont étudiés depuis plusieurs décennies.<sup>30</sup> Par exemple, le groupe de recherche de Hosseini a proposé en 2018 la structure cristalline de composés hélicoïdaux à partir de bis-dipyrrométhènes.<sup>31</sup> Malgré la conformation du ligand et la proximité des azotes complexants, les composés isolés sont des hélices conduisant à un environnement tétraédrique autour du zinc (Schéma 18).

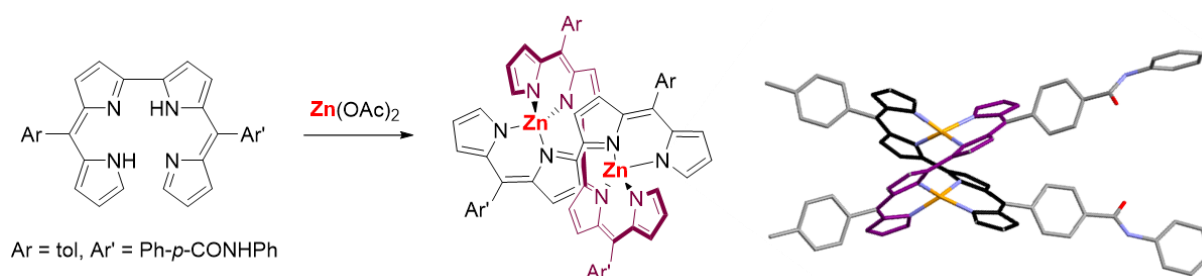
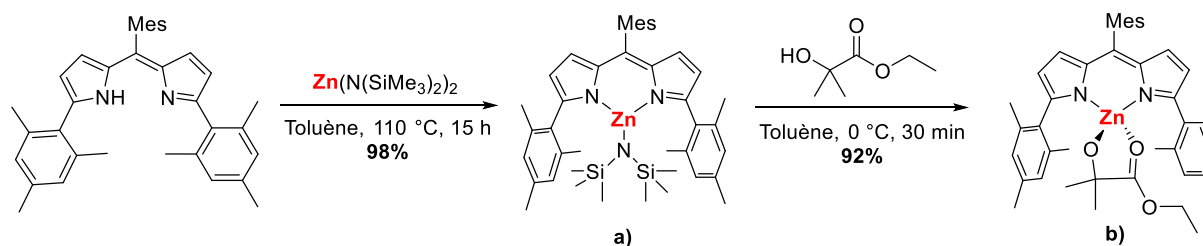


Schéma 18 - Structure cristalline d'un complexe de zinc sous forme d'hélice, à partir d'un bis-dipyrrométhène - les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté, et chaque bis-dipyrrométhène a été illustré d'une couleur différente

Dans le cas de complexes ML<sub>2</sub> en géométrie tétraédrique, il est possible de synthétiser volontairement des complexes hétéroleptiques. Par exemple, en 2015, Toyoda *et al.* ont préparé des complexes de cuivre, nickel et zinc afin d'étudier leurs propriétés optiques, structurales et électrochimiques.<sup>32</sup> La voie d'accès reste la même, mais il est fastidieux de séparer les complexes homoleptiques de l'hétéroleptique souhaité. Dans le cas de cette étude, les composés ont été obtenus dans des rendements plutôt faibles allant de 15 à 44%.

Le fait d'avoir un complexe ML<sub>2</sub> permet la construction d'édifices supramoléculaires intéressants. En effet, il est facile d'introduire des fonctions complexantes sur le noyau aromatique de la position *méso*, puis de coordiner un deuxième métal pour former des polymères de coordination et des MOFs (*Material Organic Frameworks*) comme nous le verrons plus tard.

En encombrant les positions  $\alpha$  du dipyrrométhène, il est possible d'obtenir un complexe de zinc ML. C'est ce qu'ont montré Balasanthiran *et al.* en 2016.<sup>33</sup> En introduisant des groupements mesityles, la dimérisation n'est plus possible (Schéma 19).

Schéma 19 - Formation d'un complexe hétéroleptique DPM-Zn par encombrement des positions  $\alpha$ 

Pour cela, les auteurs ont utilisé comme source de métal le bis-(bis-triméthylsilylamine)-zinc, qui joue également le rôle de base. Après une métathèse de ligand, le composé obtenu est un complexe hétéroleptique en géométrie tétraédrique. Les deux complexes ont été cristallisés, et l'analyse par DRX montre la différence de coordination entre les deux (Figure 9).

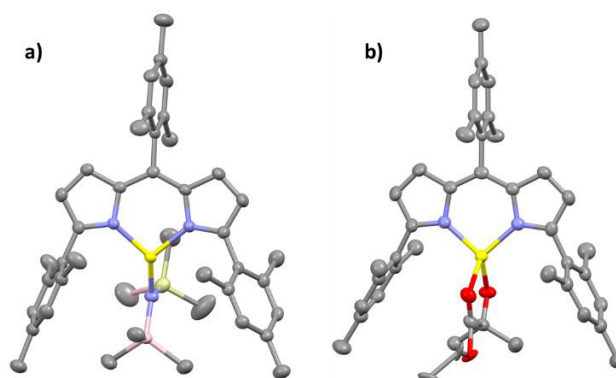


Figure 9 - Complexes DPM-Zn hétéroleptiques obtenus par Balasanthiran et al. – les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

Dans le cas du complexe **a)** l'environnement autour du métal est trigonal plan. Le métal est assez éloigné du cœur dipyrrométhène. C'est différent lorsque l'échange de ligand a été effectué : c'est un environnement tétraédrique qui est observé autour du zinc, avec le métal à nouveau présent dans la cavité (complexe **b)**). Dans les deux cas, les distances N-Zn sont équivalentes (1,98 Å). Le même ligand a également été utilisé par King et Betley pour conduire à un complexe tétraédrique avec un chlorure et une pyridine comme ligands supplémentaires.<sup>34</sup>

Cette méthodologie de synthèse a été reprise par Ballaman *et al.* en 2019.<sup>35</sup> C'est avec un ligand similaire que les auteurs ont pu synthétiser des complexes DPM-Zn hétéroleptiques, dont par exemple celui présenté sur le Schéma 20, obtenu par utilisation du diéthylzinc, qui joue le rôle de base et de source de métal. Les auteurs ont également proposé un échange de ligand, afin d'obtenir l'iodure et d'hydrure correspondant.

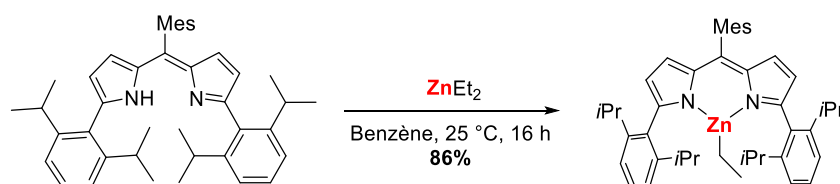


Schéma 20 - Formation d'un complexe hétéroleptique DPM-Zn par utilisation d'un ligand encombré



Il est également possible d'introduire des groupements coordinants en  $\alpha$  du dipyrrométhène pour permettre l'obtention d'un complexe en géométrie pyramidale à base carrée comme l'ont montré Aukauloo *et coll.* en 2015 avec l'utilisation d'un dipyrrométhène bis-pyridine qui sera détaillé dans la prochaine sous-partie.<sup>36</sup>

Le cobalt (II) présente également souvent un environnement tétraédrique. Cependant, Brückner *et al.* ont montré en 1997 qu'avec un excès de ligand et l'air comme oxydant, c'est le composé  $(\text{DPM})_3\text{Co}^{\text{III}}$  présenté ci-dessous (

Figure 10) qui a été isolé.<sup>27</sup> Ce n'est qu'en 2009, que ce même groupe a réalisé la synthèse du composé  $(\text{DPM})_2\text{Co}^{\text{II}}$ , en encombrant les positions  $\alpha$  par un méthyle, afin d'empêcher l'oxydation et l'instabilité du complexe.<sup>37</sup>

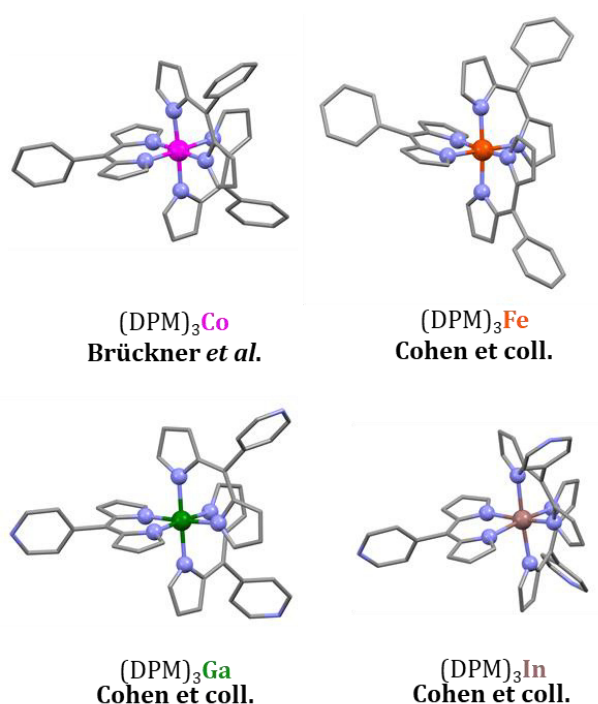


Figure 10 - Structures cristallisées de plusieurs complexes  $(\text{DPM})_3\text{M}$  – les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

Les complexes possédant la géométrie octaédrique sont ceux comportant des métaux pouvant avoir un degré d'oxydation +III. Ces dernières années, des familles de complexes homoleptiques de fer<sup>38</sup>, de cobalt<sup>27</sup>, d'indium<sup>39</sup> ou encore du gallium<sup>39</sup> ont été décrites. Les structures cristallographiques obtenues après analyse par diffraction des rayons X montrent bien que dans chaque cas, l'environnement est octaédrique autour du métal. Cependant, dans le cas de l'indium, la géométrie est distordue, avec l'inclinaison d'un des DPM, probablement due à la taille de l'atome, nettement plus élevée que les autres métaux étudiés. La synthèse de ces complexes a été réalisée dans des conditions classiques présentées plus haut, et les produits souhaités ont pu être isolés par chromatographie.

La géométrie préférée d'un complexe peut être modifiée, car l'encombrement stérique joue également un rôle important dans la configuration. C'est notamment le cas du cuivre et du nickel : ils sont tous deux généralement observés dans un environnement plan carré. Cependant, un simple proton génère déjà suffisamment de gêne pour modifier la géométrie. En 2004, Halper et Cohen ont montré qu'un complexe  $\text{Cu}(\text{DPM})_2$  aura une géométrie située entre le plan carré et le tétraèdre à cause des répulsions stériques dues aux protons présents en  $\alpha$ .<sup>40</sup> Dans le cas de l'utilisation d'un ligand hfacac, le complexe hétéroleptique obtenu présente un angle dièdre minimisé, avec une molécule quasiment plane, car la répulsion entre les deux ligands est moindre (Figure 11).

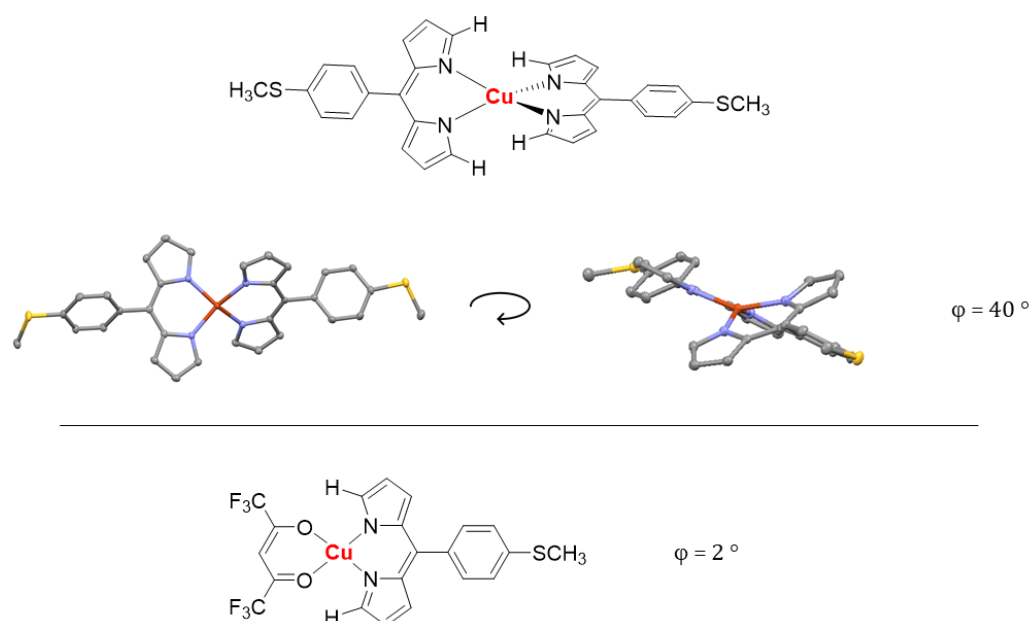


Figure 11 - Influence de l'effet stérique sur la géométrie d'un complexe – certains atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

Le même phénomène est observé dans le cas du nickel. En 2015, Wang *et al.* ont proposé un complexe de nickel avec les positions  $\alpha$  libres.<sup>41</sup> Le cuivre et le nickel étant deux atomes proches dans la classification périodique, il n'est pas surprenant d'observer la même distorsion. En effet, dans ce cas, l'angle dièdre mesure  $37^\circ$ .

Par ailleurs, les octaèdres et les plans carrés déformés issus d'une complexation par plusieurs DPM sont très peu rencontrés dans la chimie des dipyrrométhènes actuelle. En effet, de nos jours, l'intérêt se porte plutôt sur la fonctionnalisation de ces espèces conduisant à des applications diverses qui seront détaillées plus tard dans ce rapport. Une fois les positions  $\alpha$  substituées, il n'est alors plus possible pour trois ligands d'approcher le métal, à cause des contraintes stériques.

### 2.3. Complexes de dipyrrométhènes fonctionnalisés

Récemment, de nombreux exemples de dipyrrométhènes fonctionnalisés ont été décrits dans la littérature, comportant des fonctions complexantes en  $\alpha$ , permettant l'obtention de complexes ML.

En 2008, Cohen *et coll.* ont fonctionnalisé avec des amides les positions  $\alpha$  du dipyrrométhène par pré-fonctionnalisation du pyrrole.<sup>42</sup> L'oxygène et l'azote peuvent alors servir de ligand, et entrer en compétition l'un avec l'autre. C'est ce qu'ils ont observé dans le cas du cuivre et du nickel. Dans le cas du cuivre, une coordination  $N_2O_2Cl$  dans une géométrie de complexe pyramide à base carrée est observée alors que dans le cas du nickel, c'est une coordination  $N_3O$  dans une géométrie plan carré (Schéma 21). Ces coordinations ont été mises en évidence grâce aux structures cristallines obtenues après analyses par DRX. Cependant, dans le cas du complexe de nickel, la RMN du proton a montré une désymétrisation de la molécule, montrant déjà un mode de complexation différent par les deux amides. Contrairement aux cas de complexes  $(DPM)_2M$  présentés précédemment, les complexes plans carrés ne présentent pas de déformation, l' $\alpha$ -fonctionnalisation permettant l'accès à des composés planaires.

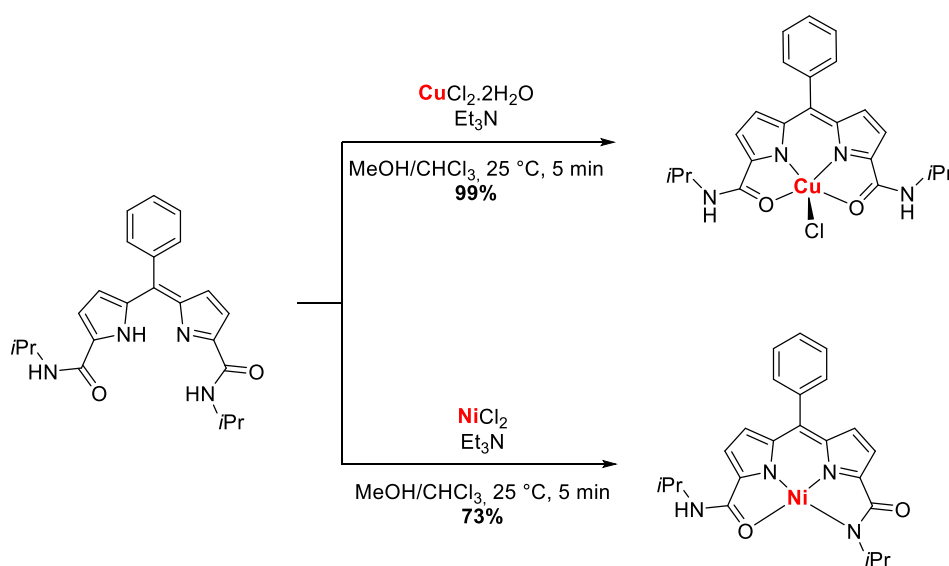


Schéma 21 - Complexes de cuivre et nickel à partir d'un ligand dipyrrométhène-amide

En 2011, dans notre équipe, un ligand dipyrrométhène-bisphénol a été préparé, comme précédemment rappelé.<sup>1</sup> Ce ligand  $N_2O_2$  peut chélater un métal, et c'est le manganèse qui avait été choisi dans ce cas, afin d'obtenir un catalyseur pour l'oxydation de double liaison  $C=C$  (Schéma 22). Il est intéressant de noter qu'à l'état solide, ce complexe dimérise et l'oxygène d'un des deux phénols devient ligand pour deux atomes de manganèse, conduisant ainsi à un environnement pyramidal autour de chaque métal.

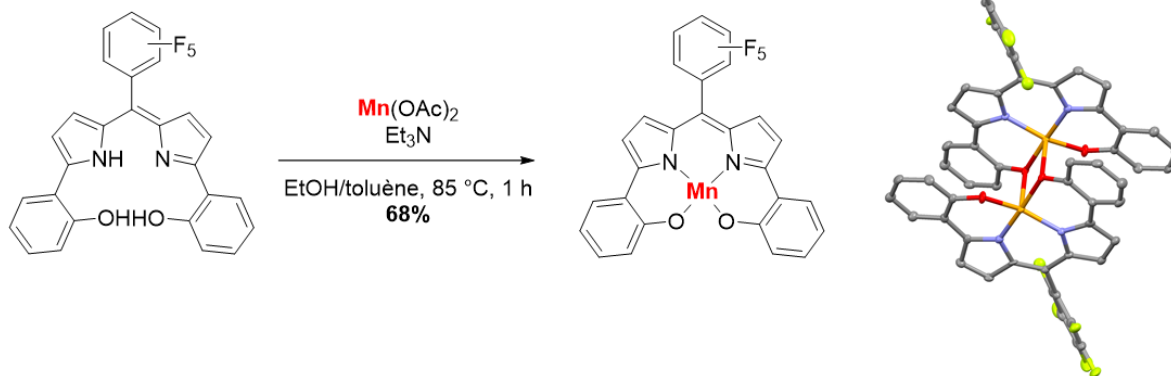


Schéma 22 - Formation du complexe DPM-bisphénol-Mn et sa structure cristalline – les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

De nombreuses publications concernant le ligand dipyrrométhène-bisphénol ont été écrites ces dernières années. En effet, ce ligand permet la complexation d'un grand nombre de métaux. Par exemple, des travaux de recherche sur le bore,<sup>43,44</sup> l'aluminium,<sup>43</sup> le titane,<sup>45</sup> le cobalt,<sup>46</sup> le nickel,<sup>46</sup> le cuivre,<sup>47</sup> le germanium,<sup>45</sup> le zirconium,<sup>45</sup> l'étain<sup>45</sup> ou encore le platine<sup>48</sup> ont été effectués.

La fonctionnalisation en  $\alpha$  par des groupements azotés a également été étudiée, même si l'on trouve moins de publications concernant ce type de ligands tétra-azotés. En 2007, Katayev *et al.* ont proposé un dipyrrométhène substitué en  $\alpha$  par des imines, ce qui a conduit à des complexes de platine, de palladium et de nickel dans un environnement  $N_4$ .<sup>49</sup> Cependant, ces complexes ont montré une vulnérabilité face à l'oxydation, conduisant le ligand à se transformer en amide ou en carboxylate et donc à modifier l'environnement du métal (Schéma 23 pour le cas du nickel). Dans le cas du palladium, l'air ne suffit pas à oxyder le ligand, il faut d'abord réduire le métal +II à un degré d'oxydation 0 pour ensuite oxyder, sous oxygène, le métal et le ligand parallèlement. Le composé carboxylate est alors obtenu avec un rendement de 74%.

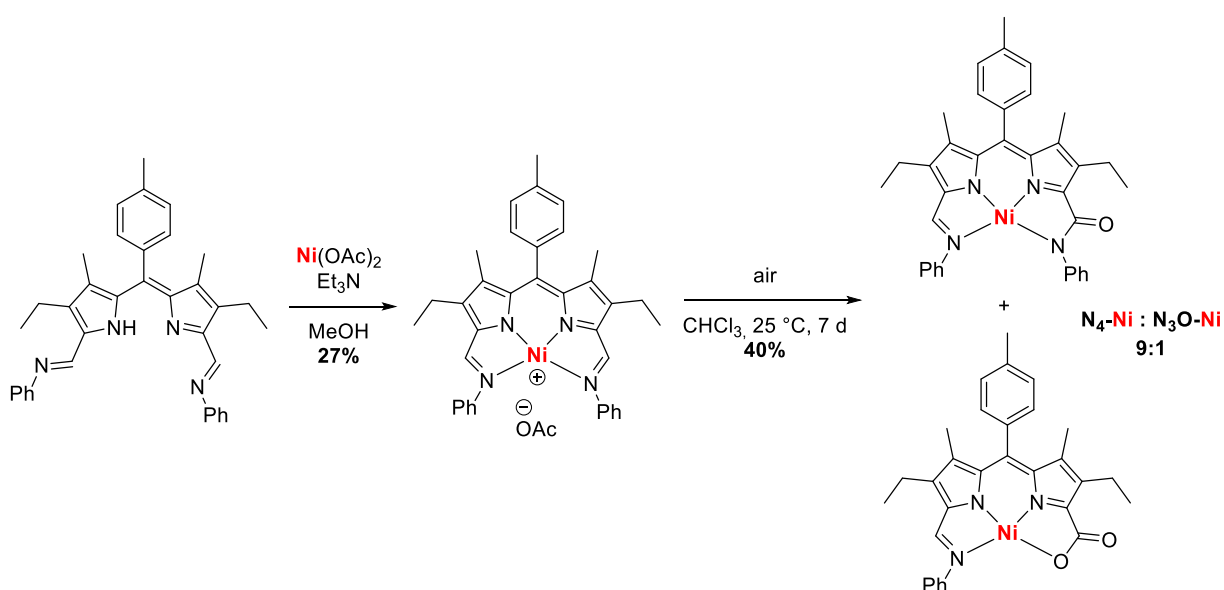


Schéma 23 - Formation d'un complexe DPM-bis-imine-Ni et son oxydation à l'air

Récemment, Moutet *et al.* ont étudié un complexe de nickel ayant pour ligand un dipyrrométhène bisaniline.<sup>50</sup> L'analyse RPE de ce complexe paramagnétique a montré le caractère radicalaire du ligand non-innocent (Schéma 24). Ce complexe possède donc de très bonnes propriétés : il est possible de faire de l'oxydoréduction à un électron pour conduire au cation ou à l'anion à la fois de manière chimique ou électrochimique et ainsi envisager d'électrocatalyse. L'ensemble de ces composés ont été caractérisés à l'état solide et en solution.

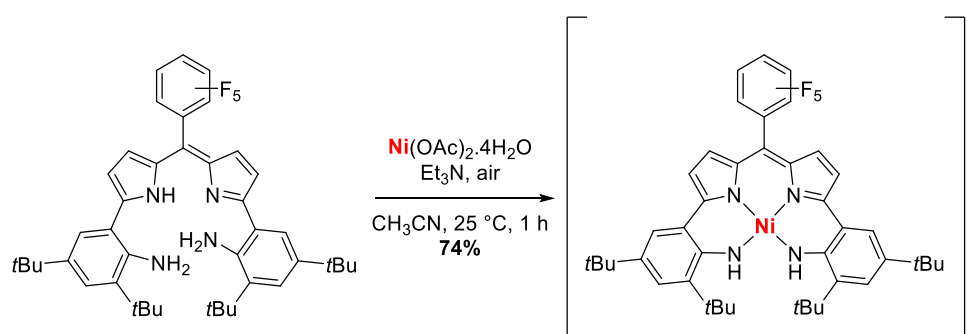


Schéma 24 - Formation d'un complexe DPM-Ni radicalaire

Il a été également proposé par le groupe d'Aukauloo en 2015 de fonctionnaliser un dipyrrométhène par des pyridines afin de conduire à un ligand tétra-azoté.<sup>36</sup> Ce ligand  $\text{L}_3\text{X}$  a permis la complexation du zinc et du nickel. Le complexe de zinc est alors obtenu en géométrie pyramidale à base carrée, avec le contre ion  $\text{Cl}^-$  comme cinquième ligand ; ce qui est assez rare dans la chimie des dipyrrométhènes (Schéma 25). Il est possible, dans ce cas, de faire l'analogie à la porphyrine de zinc, qui, compte tenu de la rigidité du ligand, permet uniquement un environnement plan carré autour du métal.

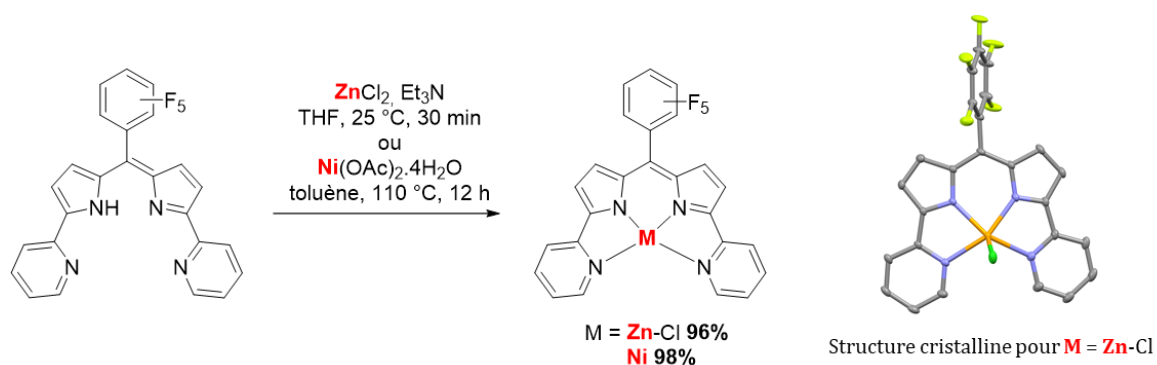


Schéma 25 - Complexation à un dipyrrométhène-pyridine, et structure cristalline du complexe de zinc obtenu – les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

En 2015, un ligand tétraazoté dérivé de dipyrrométhène a été décrit par notre équipe (Figure 12).<sup>4</sup> Ce ligand DPM-triazole également noté **TAD** (*Triazole-Appended Dipyrrométhène*) a fait l'objet d'une étude dans le cadre d'une application en fluorescence avec la synthèse de BODIPYs.

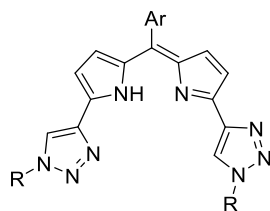


Figure 12 - Structure générale de la famille TAD

Les métallo-complexes de ce ligand faisant l'objet de cette thèse, l'ensemble des résultats sera présenté et commenté dans les prochains chapitres.

## 2.4. Applications des complexes

Comme décrits précédemment, il existe de nombreux exemples de complexes de dipyrrométhène dans la littérature et de nombreux métaux ont été étudiés, dans le but de créer de nouveaux composés luminescents, de permettre la construction de MOFs, ou encore à des fins catalytiques.<sup>51</sup>

### 2.4.1. Les complexes luminescents

#### 2.4.1.1. Les BODIPYs

Les dipyrrométhènes trouvent leur application principale dans la synthèse de complexes de bore, appelés communément BODIPY (*B*oron *D*IPYrromethene).<sup>\*</sup> Ces composés ont depuis quelques années un fort impact dans la littérature, avec plus de 6000 publications entre 2000 et 2019 (Figure 13).<sup>†</sup> Le nombre de publication annuel augmente encore en 2019, avec plus de 700 articles.

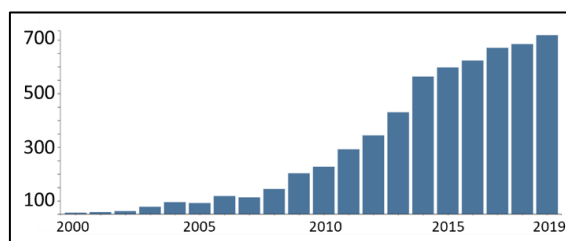


Figure 13 - Nombre de publications par an entre 2000 et 2019 ayant pour sujet les BODIPYs, source WebOfKnowledge

C'est en 1968 que Treibs et Kreuzer ont introduit le principe d'un complexe dipyrrométhène-BF<sub>2</sub> fluorescent.<sup>52</sup> Les BODIPYs sont des composés zwitterioniques, généralement écrits sous leur forme neutre. La numérotation systématique est légèrement différente de celle des DPM, mais la numérotation communément utilisée reste la même (les positions 3 et 5 devenant  $\alpha$ , et les positions 1, 2, 6, 7  $\beta$  et la position 8 *méso*) (Figure 14).

<sup>\*</sup> Le nom BODIPY® est déposé par la société Invitrogen qui commercialise ce type de composés ; pour plus de clarté, le ® sera omis dans l'ensemble de ce rapport.

<sup>†</sup> Source : WebOfKnowledge, consulté le 19/03/2020, pour la recherche « BODIPY ».

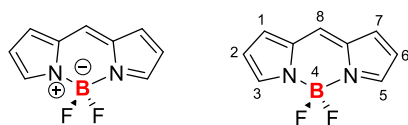


Figure 14 - BODIPY sous forme zwitterionique et sa numérotation systématique

La synthèse classique consiste en la complexation de  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  par un dipyrrométhène en présence d'une base (généralement DIPEA ou  $\text{Et}_3\text{N}$ ) dans le dichlorométhane pour conduire au composé d'intérêt.<sup>53</sup> C'est une réaction rapide, qui n'est pas sensible à l'air. Le suivi réactionnel est possible par spectroscopie UV-visible, grâce aux effets bathochrome et hyperchrome très important entre le ligand et le complexe. Il est également possible de réaliser la complexation sans isolement du dipyrrométhène, en ajoutant simplement les réactifs dans le milieu réactionnel de la condensation/oxydation après conversion complète.<sup>54</sup>

Les BODIPYs présentent un avantage certain dans la chimie luminescente :

- Ce sont des composés stables à l'air et à la lumière.
- Ce sont des composés non sensibles aux conditions chimiques (acido-basiques notamment).
- Ils peuvent être substitués en  $\alpha$  et/ou  $\beta$  pour modifier les propriétés d'absorption et de fluorescence.

Ces molécules luminescentes ont la propriété de montrer généralement de hauts rendements quantiques, comme en témoignent les exemples de la Figure 15.

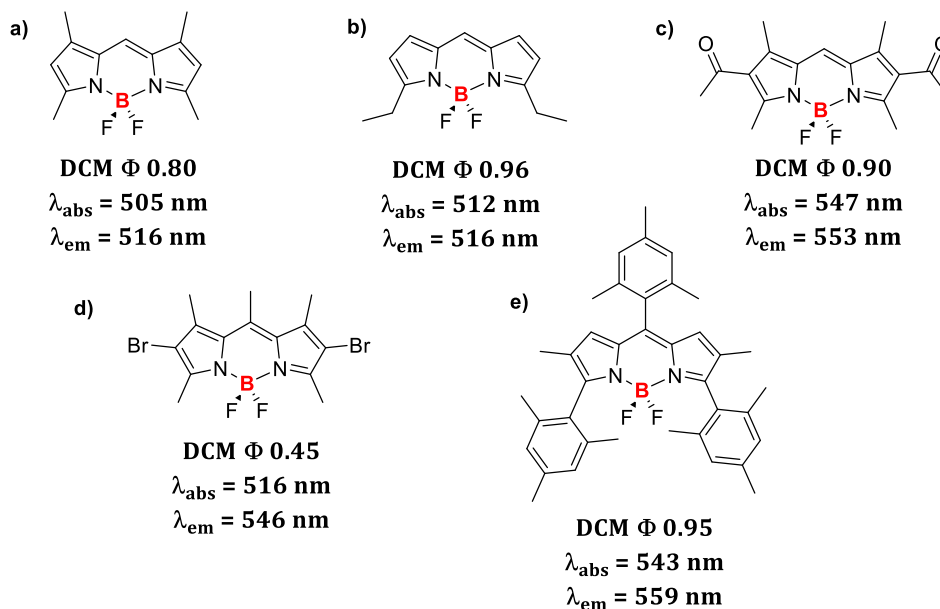


Figure 15 - Exemple de BODIPYs et leurs propriétés optiques

Différents éléments peuvent abaisser le rendement quantique pour ce type de composé (« *quench* » de la fluorescence). Dans le cas du composé dibromé **d**), il est abaissé du fait de la proximité d'atomes lourds (ici, le brome), comme l'ont expliqué Zou *et al.* en 2017.<sup>55</sup> Dans le cas proposé par Coskun *et al.* en 2005 (Figure 16), ce sont les conditions de pH qui modifient le nombre de photons émis.<sup>56</sup> En effet, le fait de déprotoner l'alcool présent sur le groupement phényle de la position *méso* conduit à un transfert d'électron photoinduit (PET), et donc à l'extinction de la fluorescence du cœur BODIPY ( $\phi = 0.03$  contre  $\phi = 0.25$  pour la molécule neutre pour une même longueur d'onde d'émission à 565 nm).

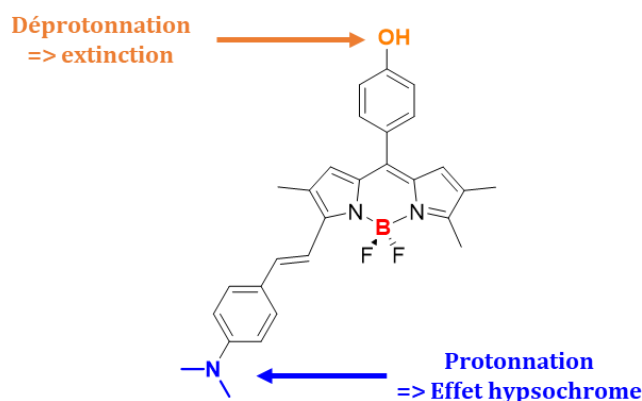


Figure 16 - Molécule proposée par Coskun *et al.* ayant des propriétés optiques sensibles au pH

Le fait de protoner l'amine, présente au bout du système conjugué, modifie également les propriétés optiques. Cela entraîne, dans ce cas, un effet hypsochrome important ( $\lambda_{em} = 565$  nm contre  $\lambda_{em} = 660$  nm pour la molécule neutre).

De nombreux groupes de recherche ont étudié la possibilité de déplacer la bande d'émission vers le rouge, notamment pour se rapprocher du proche infra-rouge qui est la fenêtre biologique. Pour cela, plusieurs techniques existent, telles que l'élongation du système conjugué au niveau des positions  $\alpha$  et  $\beta$ ,<sup>57</sup> l'incrémentement d'un ou plusieurs noyaux aromatiques au niveau des pyrroles pour étendre la  $\pi$ -conjugaison,<sup>58</sup> ou encore l'utilisation d'aza-BODIPY.<sup>59</sup>

Les domaines d'application des BODIPYs sont nombreux. Leur rôle en tant que sondes fluorescentes a été très étudié ces dernières années, notamment pour la thérapie photo-dynamique,<sup>60, 61</sup> la détection de petites molécules telles que le  $CO_2$  ou  $CO$ ,<sup>62,63</sup> ou encore comme sonde pH-métrique.<sup>64,65</sup> Ils présentent également un intérêt dans le stockage de l'énergie solaire avec les cellules photovoltaïques,<sup>66,67</sup> mais également électrique, avec une batterie composée d'un polymère redox-actif à base de BODIPY.<sup>68</sup>



Cependant, les BODIPYs ne sont pas les seuls complexes ayant un dipyrrométhène comme ligand possédant des propriétés luminescentes, le zinc et les autres métaux du groupe 13 présentent également ce type de propriété.

#### 2.4.1.2. Les complexes de métaux de transition

Les complexes  $ML_2$  de zinc ont également suscité l'intérêt des chercheurs pour leur application potentielle en luminescence. C'est en 2004 que Lindsey *et coll.* ont proposé le premier exemple.<sup>69</sup> Pour induire de la fluorescence sur le complexe de zinc, il est nécessaire de faire un *design* de ligand qui le permette. Comme il l'a été détaillé pour les BODIPYs, la modification du cœur dipyrrométhène peut avoir un effet sur la luminescence du complexe étudié. Dans le cas de Lindsey *et coll.*, c'est en bloquant la rotation du groupement phényle de la position *méso* par introduction de groupements méthyles en *ortho* et *para* qu'ils ont pu observer une réelle influence sur le rendement quantique de fluorescence (Figure 17).

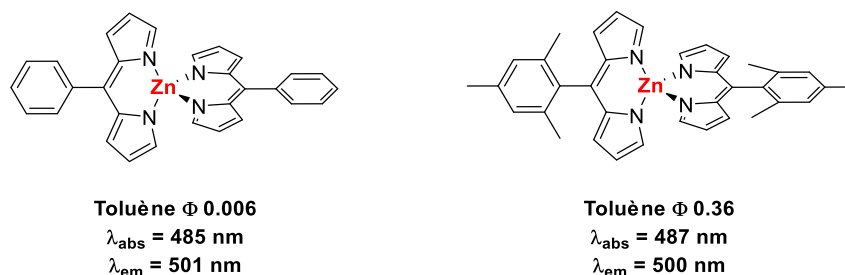


Figure 17 - Différence des propriétés luminescentes entre deux complexes de zinc

Dans le cadre d'applications en chimie luminescente, Kusaka *et al.* ont décrit les propriétés luminescentes de plusieurs complexes de zinc (Figure 18).<sup>70</sup> Le complexe **a**) présente une luminescence assez faible dans le toluène, et nulle dans le dichlorométhane. En créant un système  $\pi$ -étendu comme dans le complexe **b**), les propriétés de fluorescence sont différentes, avec un effet bathochrome de 58 nm. Le rendement quantique de la molécule est plus élevé, ce qui témoigne de la plus grande fluorescence de la molécule. Lorsque le complexe est hétéroleptique, composé d'un ligand du complexe **a**) et d'un ligand du complexe **b**), les propriétés de luminescence sont modifiées à nouveau : le décalage de Stokes augmente drastiquement ( $\Delta\lambda = 83 \text{ nm}$ , contre 26 nm dans le cas **b**) et 14 nm dans le cas **a**)). Deux bandes d'absorption sont observées, l'une à  $\lambda = 495 \text{ nm}$  et l'autre à  $\lambda = 553 \text{ nm}$ . Ces deux bandes correspondent aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  de chaque ligand. Le spectre d'émission présente une bande unique, qui témoigne alors d'un transfert d'énergie quantitatif entre les deux ligands, avec la longueur d'onde d'émission maximale correspondant à celle du composé **b**).

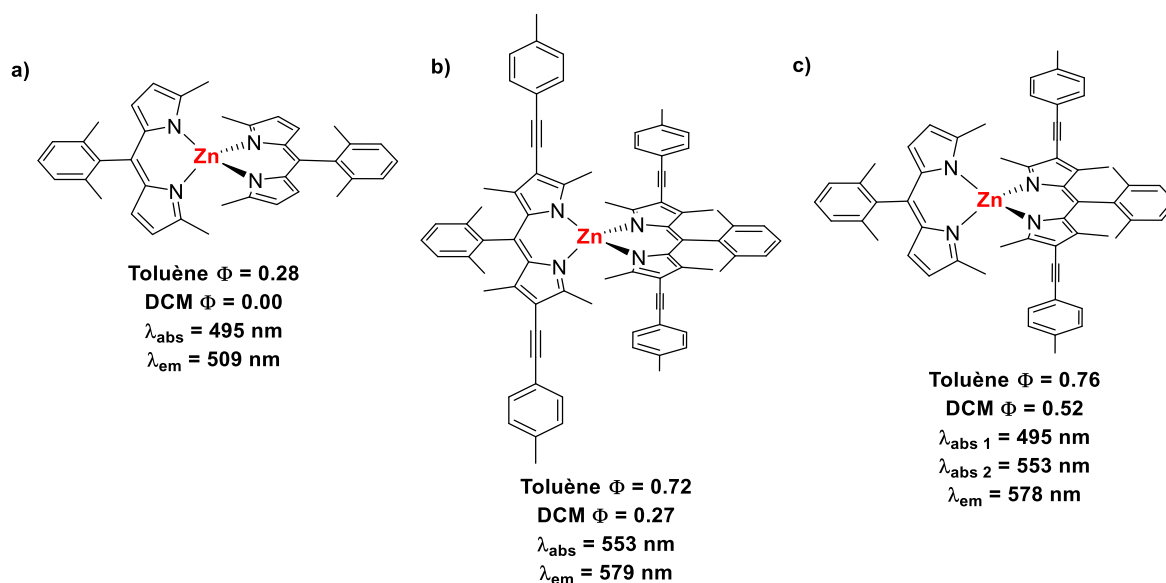


Figure 18 - Complexes de zinc décrits par Kusaka et al. et leurs propriétés luminescentes

Par comparaison, Thoi *et al.* ont montré en 2006 que les complexes  $ML_3$  de gallium et d'indium émettaient également, par phénomène de fluorescence.<sup>71</sup> Cependant, les faibles rendements quantiques obtenus ( $\phi = 0.024$  et  $0.074$ , respectivement), et le grand déplacement de Stokes observé, conduisent à la conclusion que les transitions électroniques ont lieu au niveau du ligand et non pas au niveau du métal, comme c'était le cas pour les complexes de zinc décrits par Lindsey *et coll.* L'excitation au niveau triplet résultant en un temps de vie de fluorescence dépendant du taux de dioxygène dans le milieu (par croisement inter-système) a également été envisagé.

De nombreux autres métaux et métalloïdes ont été étudiés dans ce cadre, tels que le rhodium, l'étain, le cuivre, le rhénium, le platine, le palladium, l'iridium, le rhodium, le calcium, l'aluminium, le silicium ou encore le magnésium.<sup>72</sup>

Ces composés trouvent ensuite leurs applications dans des domaines similaires à ceux des BODIPYs, notamment avec la création de sondes fluorescentes, la reconnaissance de cations ou encore la construction d'architectures de coordination luminescentes.

Les polymères de coordination et MOFs constituent également une application très développée dans la chimie des dipyrrométhènes.

#### 2.4.2. Les MOFs et les polymères de coordination

Les MOFs (*Metal Organic Frameworks*) sont des structures macromoléculaires de coordination renfermant des cavités. Les polymères de coordination sont, quant à eux, des réseaux de coordination 1D, 2D ou 3D ne présentant pas de cavités. Les deux termes sont souvent confondus, c'est pourquoi IUPAC a rétabli leur définition en 2013.<sup>73</sup>

Dans le cas des dipyrrométhènes, de nombreux exemples de MOFs et de polymères de coordination ont été proposés dans la littérature. Ces composés sont généralement rencontrés dans le cas de l'utilisation de dipyrrométhènes multidentés *méso*-substitués.

Par exemple, en 2004, Halper *et al.* ont introduit une pyridine comme substituant de la position *méso*.<sup>74</sup> L'azote de la pyridine étant disponible pour coordiner un métal, les auteurs ont ainsi réalisé la synthèse d'un polymère de coordination à base de cuivre (Schéma 26). L'exemple présenté ci-dessous montre uniquement le cas d'un 4-pyridine-DPM. Les auteurs ont également étudié le cas d'un 2-pyridine-DPM et d'une 3-pyridine-DPM. Dans le cas de la 2-pyridine, le polymère n'est pas formé, seul le complexe discret est obtenu. Ils expliquent ce résultat par le fait de l'encombrement stérique dû à la proximité du DPM. Dans le cas du 3-pyridine-DPM, le polymère est formé avec une orientation dans l'espace différente de celui obtenu à partir du 4-pyridine-DPM, mais toujours sous forme « d'escaliers ». Ces résultats montrent donc que la forme du polymère obtenu peut être contrôlée par la régio-isomérie du ligand.

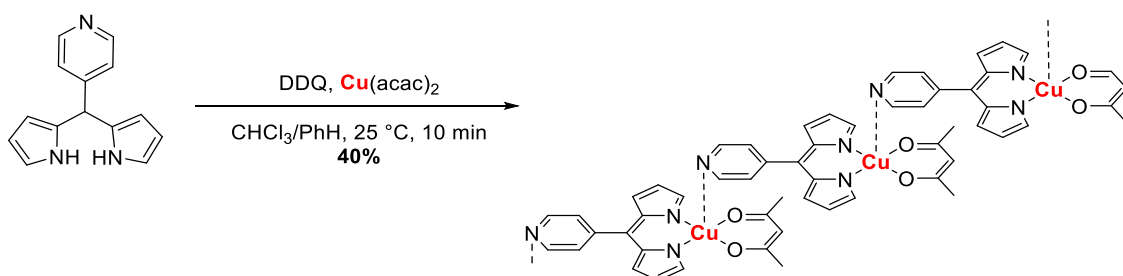


Schéma 26 - Formation d'un polymère de coordination DPM-Cu

Ce type de problématique a notamment été étudié par Maeda *et al.* avec des complexes de zinc (Schéma 27).<sup>75</sup> Le séparateur rigide, à angles définis, utilisé entre les deux dipyrrométhènes conduit à des polymères de différentes morphologies. Dans le cas **a**), le polymère linéaire obtenu est insoluble et précipite dans le milieu réactionnel. Les analyses SEM associées à ces composés montrent des formes très différentes dans un mélange THF/H<sub>2</sub>O. En effet, le polymère **b**) obtenu est sous forme de cloche, le **c**) sous forme de sphères à cavités et le **d**) sous forme de bille parfaitement sphérique.

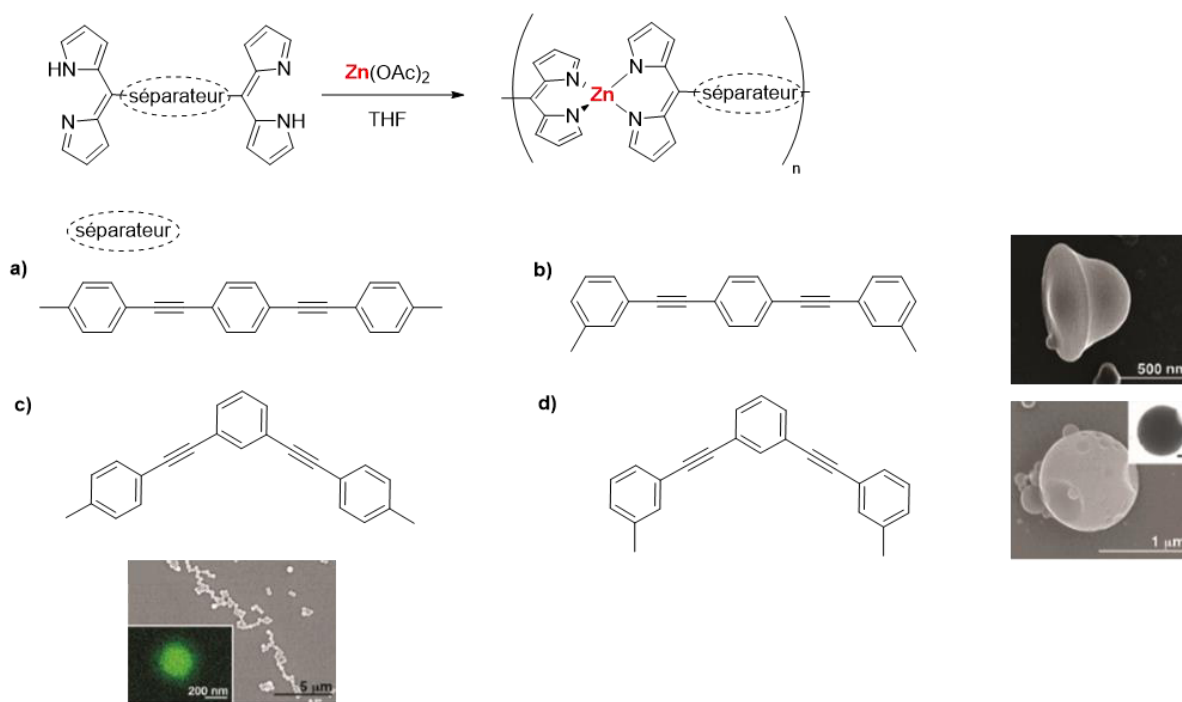


Schéma 27 - Formation de polymères de coordination à base de zinc, avec différents régio-isomères et les analyses SEM associées, Maeda et al.©

De nombreux exemples de MOFs constitués de DPM ont été répertoriés dans la revue de Matsuoka et Nabeshima en 2018.<sup>76</sup> Deux exemples sont particulièrement intéressants au niveau de l'assemblage permettant l'obtention d'une structure macromoléculaire 2D.

Hosseini *et coll.* ont proposé un assemblage à partir de complexes DPM-Zn, Cu ou Pd et d'une pyridine-Cd (Figure 19). Comme expliqué plus tôt dans ce rapport, le zinc (II) préfère un environnement tétraédrique, le palladium un plan carré, et le cuivre un plan carré déformé. Le système obtenu est donc un polymère en deux dimensions, ayant des cavités formées par quatre unités dipyrrométhènes.

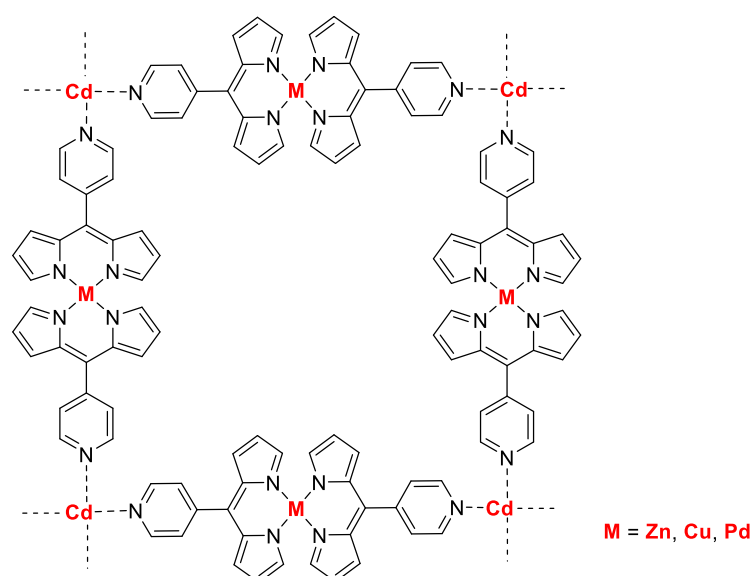


Figure 19 - MOF à base d'unités dipyrrométhène-métal substituées par des 4-pyridines. Structure 2D.

L'orientation dans l'espace va donc être dépendante du ligand et des métaux choisis. Par exemple, en 2015, Sakamoto *et al.* ont décrit une architecture bidimensionnelle en « nids d'abeilles » en utilisant un tris-dipyrrrométhène et le zinc comme métal (Figure 20).<sup>77</sup> Cette nano-feuille comparable aux feuillets graphènes a ensuite trouvé une application dans l'électrochimie, avec le dépôt de ce composé à la surface d'une électrode afin de réaliser un système photo-électrique (les complexes DPM-Zn obtenus sont sensibles à la lumière).

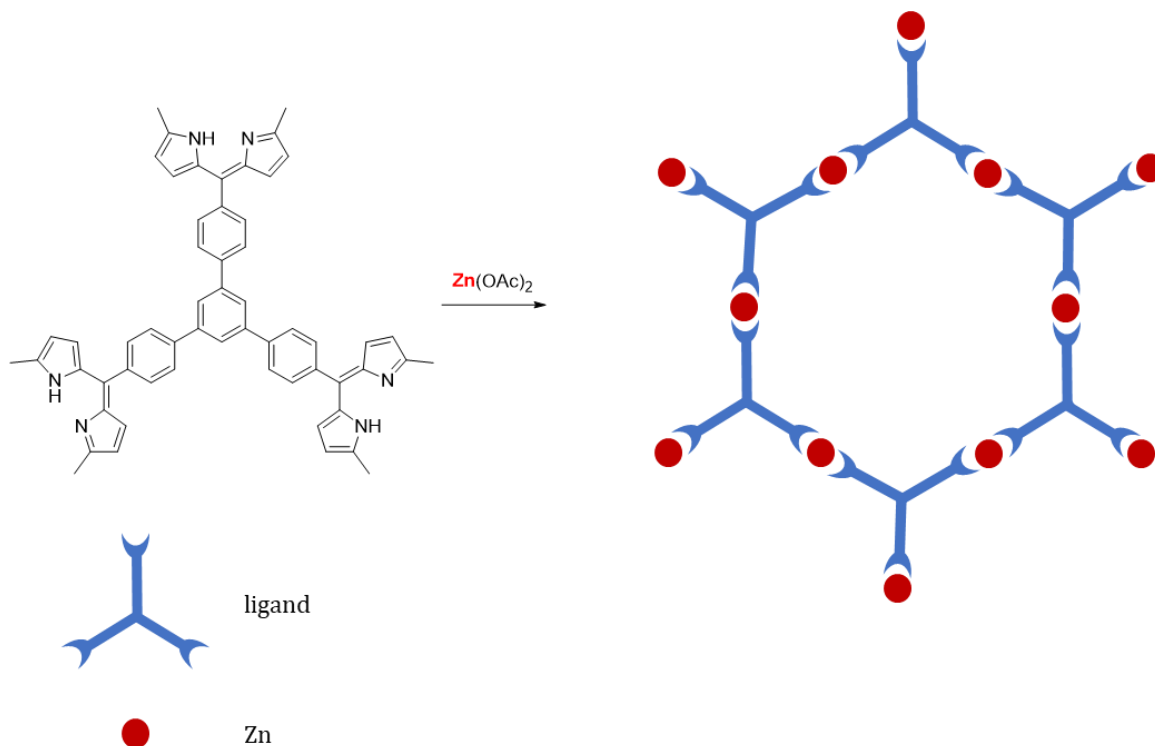


Figure 20 - MOF obtenu à partir d'un tris-dipyrrrométhène et de zinc. Structure 2D en forme de nid d'abeilles

Enfin, des MOFs tridimensionnels ont été décrits dans la littérature, avec l'utilisation de complexes de cobalt<sup>78</sup>, de gallium<sup>39</sup>, d'indium<sup>39</sup> ou encore de fer<sup>79</sup>. Comme mentionné plus tôt dans ce rapport, ces métaux, au degré d'oxydation (+III), existent dans un environnement octaédrique lorsqu'ils sont chélatés par des dipyrrrométhènes. Dans tous ces exemples, le pont *méso* est substitué par une pyridine afin d'avoir un deuxième site complexant. L'argent a été utilisé comme deuxième métal pour conduire à des MOFs tridimensionnels.

### 2.4.3. Les complexes de coordination pour la catalyse

Les complexes de dipyrrrométhènes trouvent également application dans la catalyse de réactions de chimie organique telles que l'activation C-H, l'oxydation, la réduction, ou encore pour la formation de polycarbonates. Seuls quelques exemples seront détaillés.

La réaction la plus étudiée dans le cas des complexes de DPM est la C-H amination. L'utilisation d'un complexe de Fe<sup>II</sup> a fait ses preuves dans le domaine, il y a plus de dix ans, avec la découverte d'une réaction de CH-amination intramoléculaire par Betley *et coll.* (Schéma 28).<sup>34</sup> Une hypothèse

mécanistique a été proposée par ce groupe, mettant en jeu un complexe de Fe<sup>IV</sup>-imido. Après addition de l'azoture (qui remplace alors le THF, labile) et libération de diazote, le complexe permet l'abstraction de l'hydrogène du groupement mésityle par mécanisme radicalaire. Cependant, aucun suivi réactionnel réalisé (RMN, IR, UV-vis) n'a permis de valider l'hypothèse d'un intermédiaire Fe<sup>IV</sup>.

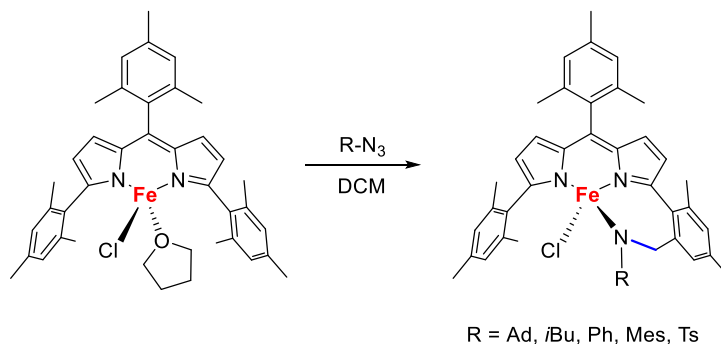


Schéma 28 - Activation C-H intramoléculaire par un complexe DPM-Fe<sup>II</sup>

Ce résultat a mené les auteurs à choisir un ligand un peu différent (des groupements adamantyles remplaçant les groupements mésityles en position  $\alpha$ ) permettant ainsi l'observation de la réaction inter-moléculaire par C-H activation du toluène utilisé à ce moment-là comme solvant.<sup>80</sup> Ces mêmes auteurs ont ensuite pu appliquer leur nouvelle méthodologie pour la synthèse d'hétérocycles à partir d'azotures (Schéma 29).<sup>81</sup> Ils ont proposé de nombreux exemples, dont certains sont détaillés ci-après. La position des substituants et leur nature ont un impact sur le rendement obtenu. La présence d'un groupement électro-attracteur en  $\alpha$  de l'amine conduit à un rendement très inférieur. Récemment, une étude théorique réalisée par Zheng *et al.* a permis de valider l'hypothèse mécanistique mise en avant par le groupe de Betley.<sup>82</sup>

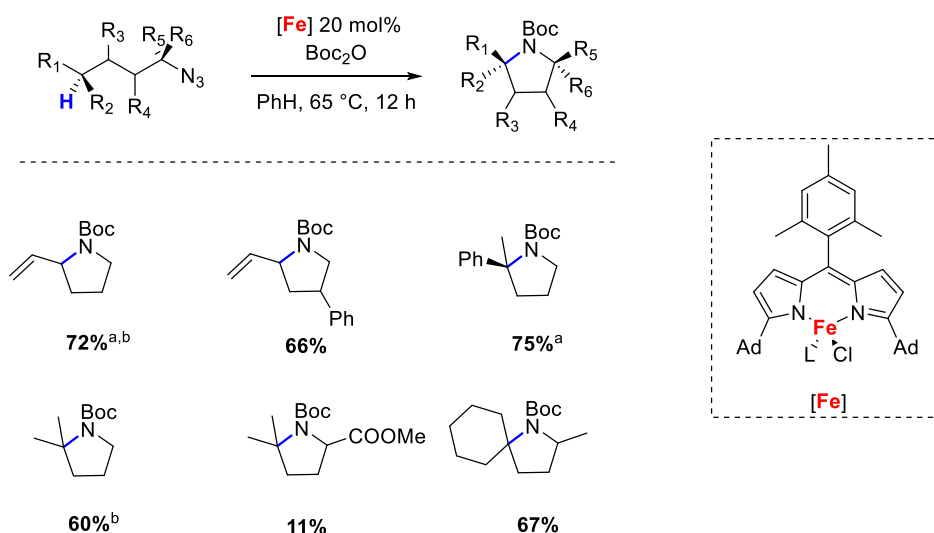
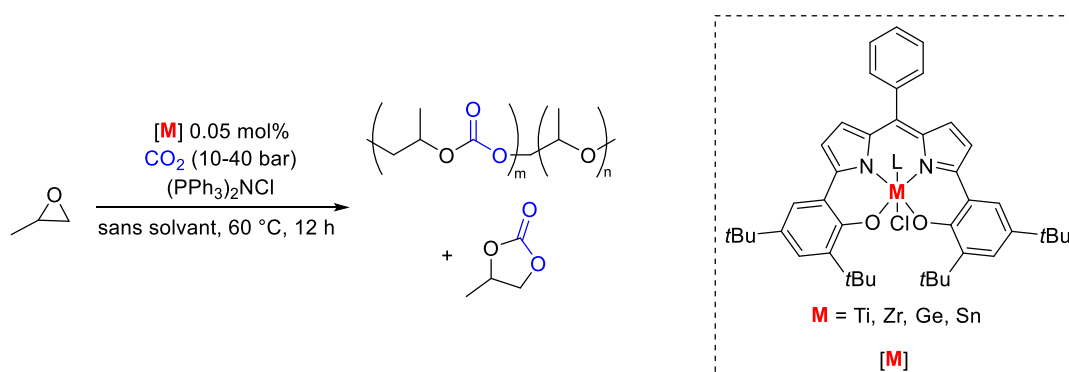


Schéma 29 - Réaction de cyclisation intramoléculaire catalysée par un complexe DPM-Fe.

Quelques exemples proposés dans l'article. Les rendements indiqués sont des rendements calculés après analyses RMN <sup>1</sup>H, utilisant le triméthoxybenzène comme étalon interne. <sup>a</sup>Rendements isolés ; <sup>b</sup>Charge catalytique : 10 mol%

Récemment, ce groupe de recherche a également proposé la catalyse de réaction d'amination à l'aide de complexe DPM-Co pour la synthèse de dérivés de la pyrrolidine.<sup>83,84</sup>

La catalyse de la copolymérisation d'époxydes à partir du CO<sub>2</sub> a été décrite. En particulier, les travaux menés par Nozaki *et al.* ont permis de comparer les métaux Ti, Zr, Ge et Sn.<sup>45</sup> Les auteurs ont étudié le ratio polymère/carbonate cyclique en fonction de différentes conditions et des métaux choisis (Schéma 30).



Dans ce cas, le but était de former le polymère. En ce sens, c'est le germanium qui a montré les meilleurs résultats avec des ratios polymère/carbonate cyclique allant jusqu'à 93/7. Cependant, le rendement global de la réaction chute drastiquement lorsque la sélectivité en polymère est à son maximal. Ce même groupe a également proposé une étude théorique pour cette réaction, rendant compte de l'importance du choix de ligand, de meilleurs résultats étant apportés par des corroles et porphyrines.<sup>85</sup>

En 2011, notre équipe a proposé un catalyseur à base de manganèse avec ce même ligand dipyrrométhène-bisphénol.<sup>1</sup> La catalyse d'oxydation de double liaison C=C par PhIO a été étudiée. Malheureusement, ce complexe n'a pas montré une très grande activité dans ce type de catalyse.

D'autres exemples de catalyse à base de complexes de dipyrrométhènes sont décrits dans la littérature, tels que l'oxydation d'alcool en cétone à l'aide d'un complexe de cuivre,<sup>47</sup> la réduction d'aldéhyde en alcool catalysée par un complexe d'irridium,<sup>86</sup> ou encore l'hydrosilylation du CO<sub>2</sub> par un complexe de Zn.<sup>35</sup>

### 3. Objectifs du projet de thèse

Comme rappelé dans l'état de l'art présenté dans ce chapitre, il apparaît que les ligands dipyrrométhènes sont des espèces versatiles, permettant ainsi de développer de nombreuses applications.

En 2015, notre équipe a décrit un ligand nommé **TAD** (*Triazole-Appended Dipyrromethene*). Ce ligand a principalement été étudié dans le cas d'application en fluorescence avec la synthèse de BODIPYs (Figure 21).<sup>4</sup> Le Dr. Charles Guérin qui a réalisé ses travaux de thèse sur le sujet, a également étudié la reconnaissance d'anions (notamment avec  $\text{BF}_4^-$ ), la synthèse de métallo-complexes, et la catalyse de réactions d'oxydation à l'aide du complexe TAD-V=O.<sup>3</sup>

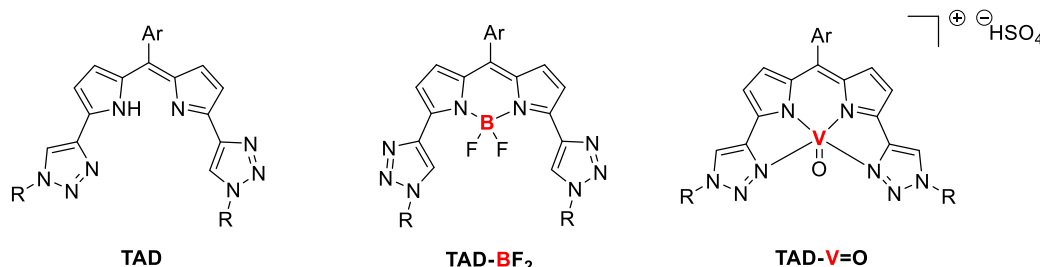


Figure 21 - Structures générales de la famille des **TAD** et des BODIPYs décrits

Le ligand TAD est un ligand  $\text{L}_3\text{X}$  permettant ainsi la formation de complexes peu chargés. Concernant les complexes, de nombreuses applications peuvent être envisagées. C'est pourquoi ma thèse s'est construite autour de trois grandes idées :

- La première est l'utilisation du ligand tétra-aza **TAD-N<sub>4</sub>** pour l'étude des complexes de cuivre et de nickel et de leurs propriétés physico-chimiques.
- La deuxième consiste en l'utilisation du ligand **TAD-N<sub>3</sub>C**, obtenu après mono-méthylation et déprotonation d'un triazole. Des études concernant la métallation directe ou par l'intermédiaire d'un complexe d'argent ont été réalisées.
- Les complexes de zinc, permettant une grande versatilité dans leurs applications ont finalement été considérés. Leur utilisation a permis de conduire à des structures supramoléculaires luminescentes de type BODIPY mais également à un catalyseur efficace dans la réaction de carbonatation d'époxydes.

Etant donné les vastes domaines d'études qui ont été explorés durant ces trois années de thèse, un bref état de l'art sera à nouveau détaillé dans chaque tête de chapitre.





---

*Chapitre II*  
*Le ligand **TAD-N<sub>4</sub>** :*  
*complexation au*  
*cuivre et au nickel*

---

## Chapitre II. Le ligand TAD-N<sub>4</sub> : complexation au cuivre et au nickel

### 1. Le groupement triazole comme ligand

Le ligand **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** est composé d'un cœur dipyrrométhène et de deux triazoles en  $\alpha$ , ce qui lui confère la possibilité de complexer un métal de manière tétradente. L'objectif de ce projet est la synthèse de métallocomplexes et l'étude des propriétés physico-chimiques des complexes à travers différentes analyses (Schéma 31).

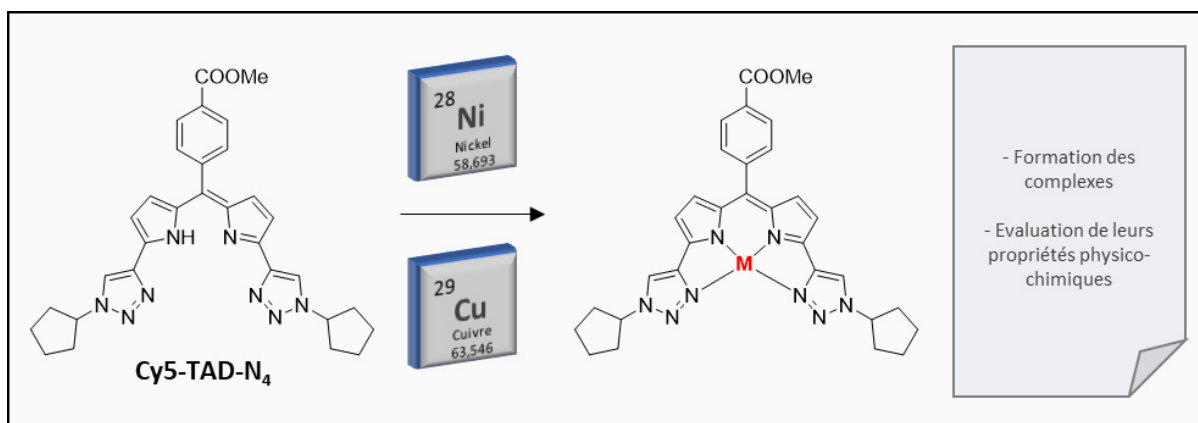


Schéma 31 – Objectifs du projet

Dans ce chapitre, après un état de l'art sur les ligands triazoles et les complexes de cuivre et nickel, la synthèse du ligand puis la complexation de ces métaux seront présentées. Ensuite, les caractérisations physico-chimiques des complexes seront détaillées.

#### 1.1. Généralités

Les triazoles possèdent deux isomères structuraux, qui diffèrent par la position des atomes d'azote (Figure 22). Dans cette thèse, seul l'isomère 1,2,3-triazole sera abordé.

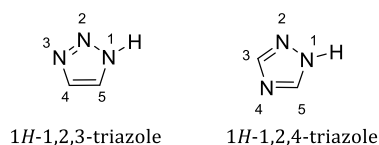


Figure 22 - Structures des deux isomères du cycle triazole

D'un point de vue électronique, le triazole peut être considéré comme un mélange entre un pyrrole et une pyridine, ce qui lui confère des propriétés acido-basiques très particulières, faisant de lui un groupement amphotère (Figure 23).<sup>87</sup>

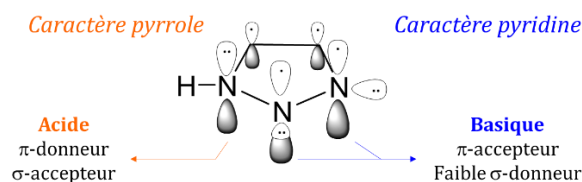


Figure 23 - Propriétés électroniques du cycle 1,2,3-triazole

Lorsque le cycle est substitué en position 1 par un méthyle, le pKa des positions 4 et 5 est de 28 et 35, respectivement. Ce type de composé peut donc être déprotoné par des bases fortes (telles que *n*-BuLi par exemple). Si le ligand est chélatant grâce à une autre entité dans la molécule, qui doit être préalablement déprotonée, il peut alors y avoir une compétition entre les deux sites. Ce paramètre est donc un élément à prendre en compte dans le design de ligands.

Le groupement triazole a connu un intérêt grandissant ces dernières années, ayant notamment été mis en avant par Sharpless *et coll.* en 2002.<sup>88</sup> En effet, ce groupe de recherche a proposé la version catalytique de la cycloaddition de Huisgen,<sup>89</sup> mettant en évidence le concept de « chimie click ».<sup>90</sup> La réaction mettant en jeu un azoture et un alcyne (terminal ou non) catalysée par le cuivre (sel ou complexe), nommée alors CuAAC, conduit à la formation du cycle 1,2,3-triazole avec de hauts rendements. L'utilisation de cuivre permet l'obtention d'un seul isomère avec une régiosélectivité 1,4 (Schéma 32). Il est également possible d'obtenir le composé 1,2,4-triazole en utilisant le ruthénium comme catalyseur.<sup>91</sup>

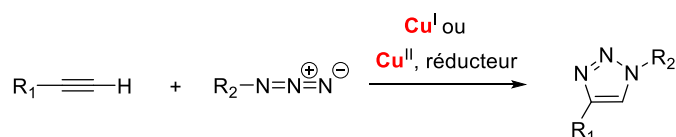


Schéma 32 - Réaction de CuAAC

L'obtention de ce groupement se fait très simplement, c'est pourquoi il est retrouvé dans de nombreuses molécules, ayant des applications très diverses. Ici, nous discuterons uniquement de son comportement de ligand dans les métallocomplexes.

## 1.2. Le ligand 1,2,3-triazole

Le ligand triazole obtenu par réaction de CuAAC est substitué en positions 1 et 4. Il devient un ligand L, pouvant potentiellement coordiner un ou plusieurs métaux, par les positions 2 et 3 (Figure 24).

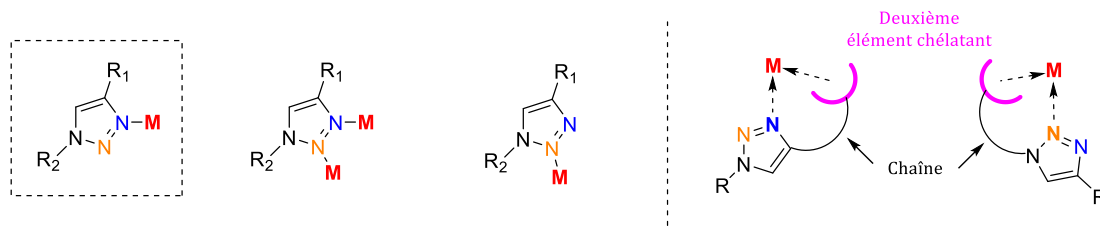


Figure 24 - Sites de complexation possibles sur un 1,2,3-triazole disubstitué en 1,4

C'est principalement la coordination au niveau de la position 3, encadrée dans la figure ci-dessus qui est observée.<sup>87,92</sup> Cette position est la plus riche en électrons permettant ainsi la formation d'une forte liaison  $\pi$  métal-ligand. Cependant, en fonction de l'environnement autour du ligand triazole, il est possible d'obtenir la complexation au niveau de la position 2. C'est ce qu'ont montré Kilpin *et al.*, en 2011.<sup>93</sup> Ils ont conçu une série de ligands pyridine-triazoles, permettant de mettre en compétition les positions 2 et 3 (Schéma 33).

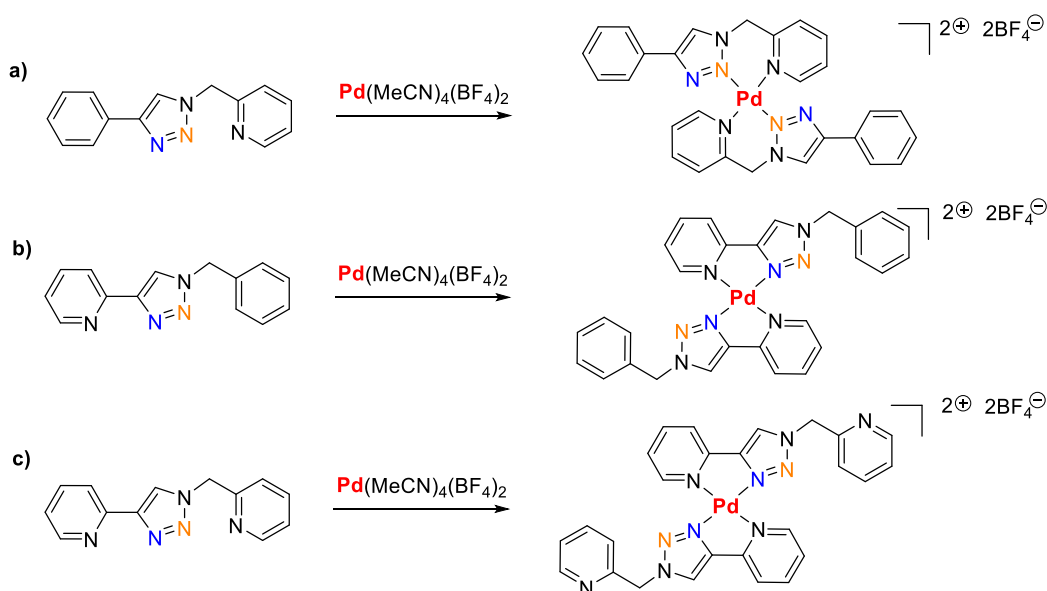


Schéma 33 - Compétition de ligand induisant la complexation au niveau de la position 2 ou 3 du triazole

Dans le cas d'une complexation au palladium, métal préférant l'environnement plan carré, les angles de liaisons sont primordiaux. Ainsi, l'orientation de la pyridine dans le cas **a**) ne permet pas au triazole d'être ligand par sa position 2, c'est alors la position 3 qui prend sa place. En revanche, dans le cas **b**) où la pyridine se trouve de l'autre côté du triazole, c'est bien la position 2 qui devient complexante. Enfin, dans le cas **c**), malgré la double possibilité de complexation, seul le complexe chélaté par les positions 3 est observé.

En 2007, Suijkerbuijk *et al.* ont comparé les constantes d'association métal-ligand pour situer le triazole parmi d'autres molécules complexantes connues.<sup>94</sup> Ces tests ont été réalisés à partir d'un complexe de platine cationique, et les constantes d'association ont été calculées par analyse RMN <sup>1</sup>H (Schéma 34).

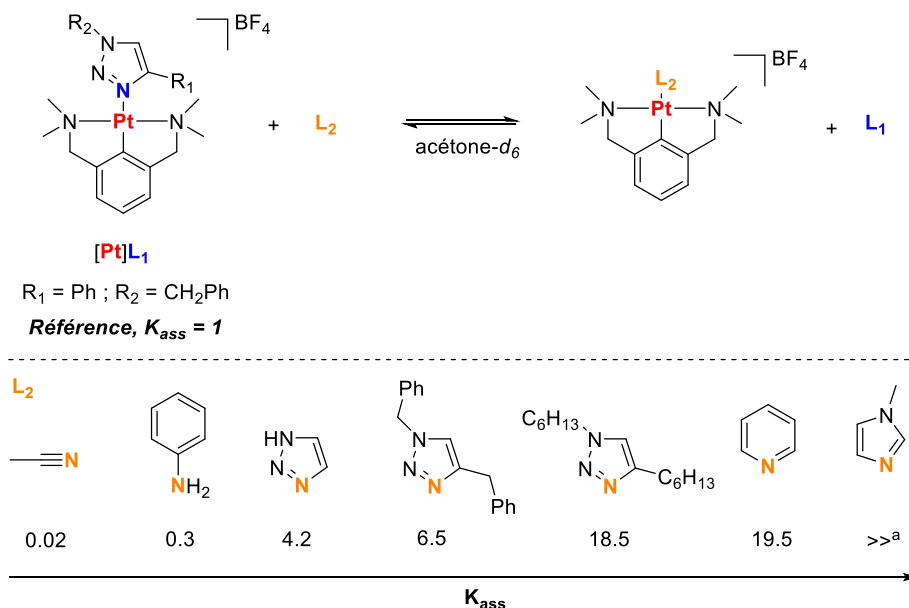


Schéma 34 - Comparaison des constantes d'association entre le platine et plusieurs ligands azotés. <sup>a</sup> Echange total observé

Dans un premier temps, en comparant les quatre triazoles choisis pour l'étude, il est important de noter que la substitution et la nature des substituants jouent un rôle crucial dans la complexation. En effet, la proximité d'un groupement encombrant  $R_1$  ou  $R_2$  tel qu'un phényle (**L1**,  $R_1 = Bn$ ,  $R_2 = Ph$ ), en plus de la conjugaison liée à ce type de substituant, entraîne un affaiblissement de la liaison azote-métal par rapport aux autres composés triazoles. Le platine cationique du complexe de référence présente une plus forte affinité avec le dibenzyltriazole, ce qui corrobore l'hypothèse de la conjugaison. Enfin, le dihexyltriazole présente une constante d'association trois fois plus élevée que celle du dibenzyltriazole. Ce résultat montre l'importance du choix de la substitution (les groupements inductifs donneurs semblent être les meilleurs).

En comparaison aux autres ligands connus, la pyridine et le méthylimidazole sont de bien meilleurs ligands que les groupements triazoles, malgré une similitude avec le dihexyltriazole. Par ailleurs, l'acétonitrile peut jouer le rôle de solvant dans une réaction de métallation sans entrer en compétition, la constante d'association au complexe de référence étant très faible.

Compte tenu des résultats présentés dans cet article, et la structure de **TAD-N<sub>4</sub>**, il est possible d'émettre l'hypothèse que la liaison triazole-métal sera plutôt faible de par la conjugaison avec le cœur dipyrrométhène. Ce phénomène pourrait alors être contrebalancé par la présence de chaînes alkyles sur le cycle triazole.

### 1.3. Les complexes triazole-cuivre et triazole-nickel

De nombreux complexes triazole-métal ont été décrits dans la littérature. Le ligand triazole est souvent accompagné d'un ou plusieurs substituants coordinants permettant de chélater le métal. Concernant le cuivre et le nickel, quelques études ont été menées à leur sujet.

Par exemple, en 2010, Fleischel *et al.* ont proposé la synthèse d'un complexe de cuivre (I) avec un ligand triazole-pyridine.<sup>95</sup> Le complexe ML<sub>2</sub> obtenu a été étudié par électrochimie. Sous un courant oxydatif, le complexe de cuivre (II) est obtenu, avec l'observation d'un changement de géométrie, de tétraédrique vers plan carré (Schéma 35).

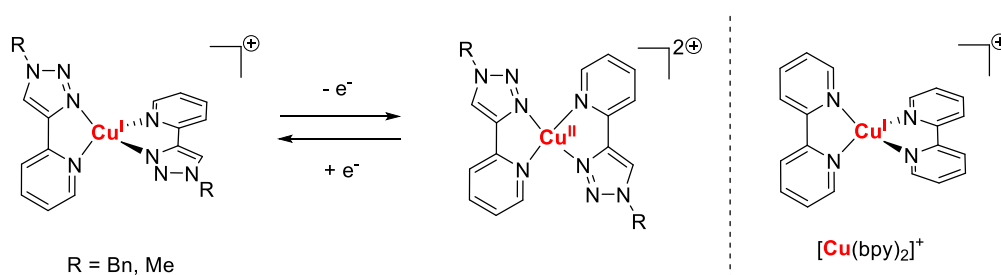


Schéma 35 - Changement de géométrie en fonction du degré d'oxydation du cuivre dans le cas d'un ligand triazole-pyridine ; à droite, le complexe [Cu(bpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> utilisé comme comparaison

Dans un solvant non coordinant tel que le dichlorométhane, l'oxydation du cuivre nécessite l'application d'un potentiel supérieur à celui du complexe bispyridine-cuivre. Ce constat corrobore le fait que le triazole est plus faiblement donneur que la pyridine. Cependant, dans un solvant coordinant tel que le THF, le potentiel rédox du complexe de cuivre (I) est abaissé d'environ 0.4 V par rapport au complexe [Cu(bpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le triazole est stériquement moins encombrant, et permet donc au THF de stabiliser le métal.

Dans le cas de l'utilisation d'un ligand triazole-pyridine pour complexer le nickel, Schweinfurth *et al.* ont démontré l'obtention d'un complexe cationique octaédrique, avec trois ligands autour du métal (Schéma 36).<sup>96</sup>

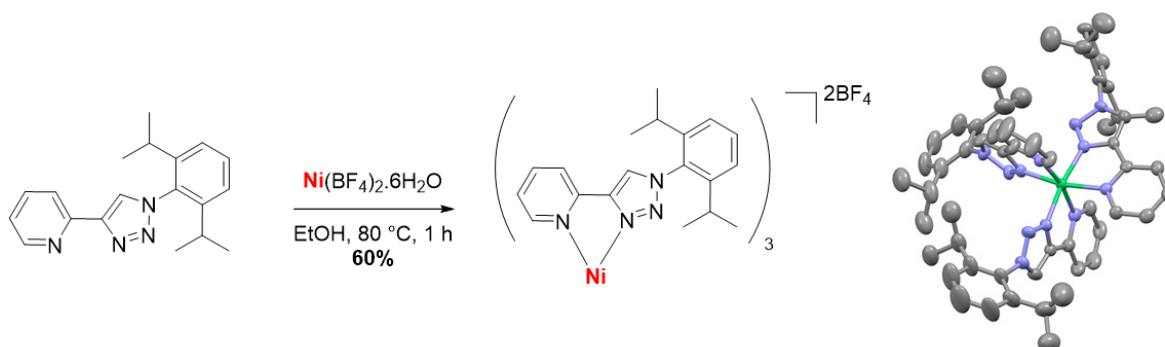


Schéma 36 - Synthèse d'un complexe triazole-pyridine-Ni et la structure cristalline du composé obtenu - les atomes d'hydrogène et les contre-ions ont été omis pour plus de clarté

Des données théoriques concernant le champ de ligands ont été calculées et montrent que la liaison triazole-Ni est plus forte que la liaison pyridine-Ni. Le même constat a été fait par Romero *et al.* en 2013, dans le cas d'un complexe ML<sub>2</sub> à partir d'un ligand ferrocène-triazole-pyridine (Figure 25).<sup>97</sup> Les résultats obtenus montrent que la contribution du triazole est plus importante que celle de la pyridine dans la complexation du nickel.



Figure 25 - Structure la plus stable d'un complexe de nickel déterminée par calculs théoriques (méthode de calcul RIJCOSX-B3LYP/def2-TZVP). Les contre-ions en position axiale sont des ions perchlorates

L'ensemble de ces travaux montrent que dans le cas du cuivre et du nickel, le triazole permet en tant que ligand de stabiliser le métal, tout en étant un ligand peu donneur. Dans le cas du nickel, il peut s'avérer être beaucoup plus intéressant, montrant une coordination plus importante que celle de la pyridine.

Le ligand **TAD-N<sub>4</sub>**, composé du cœur dipyrrométhène et des deux triazoles, semble être un bon candidat pour la coordination du cuivre et du nickel par le cœur DPM et les azotes des triazoles.

## 2. Synthèse & caractérisations

Dans cette partie, les résultats obtenus dans la synthèse du ligand et des complexes de cuivre et nickel seront détaillés. Ensuite, l'ensemble des caractérisations des complexes sera explicité.

### 2.1. Synthèse du ligand et des complexes

#### 2.1.1. Le ligand Cy5-TAD-N<sub>4</sub>

La voie de synthèse des dérivés de la famille des **TADs** a été développée par notre équipe en 2015 dans le cadre de la thèse du Dr. Charles Guérin.<sup>4</sup> Le triazole était à l'origine substitué par une chaîne hexyle ou hex-1-ényle, et le pont *méso* du dipyrrométhène par un groupement phényle.

Dans le cadre de ce projet, la décision d'introduire des groupements cyclopentyles sur les cycles triazoles a été prise afin de favoriser la cristallisation des complexes formés par la suite (moins de flexibilité qu'une chaîne linéaire). Le choix de l'introduction d'un ester en *para* du groupement phényle laisse envisager une post-fonctionnalisation sur les complexes.

La synthèse du ligand consiste en la pré-fonctionnalisation du pyrrole pour obtenir la demi-brique pyrrole-triazole **II-6**. Pour cela, à partir du 2-formylpyrrole **II-1** et après protection de l'azote par un groupement tosyle, la réaction de Corey-Fuchs permet d'obtenir l'intermédiaire pyrrole-alcyne **II-4** (Schéma 37).



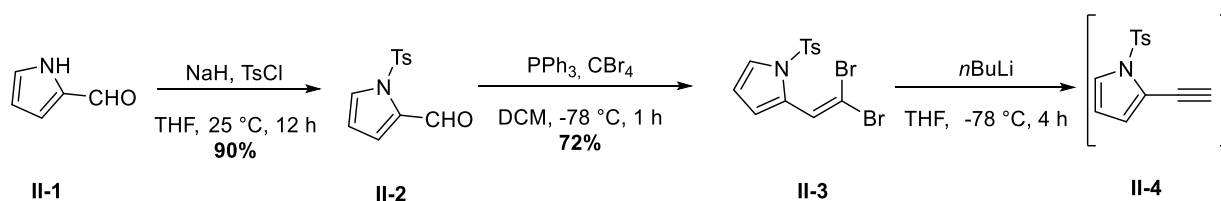


Schéma 37 - Formation de l'intermédiaire pyrrole-alcyne

Initialement, l'alcyne, purifié par chromatographie sur gel de silice, était obtenu avec de faibles rendements (moins de 50%) peu reproductibles. Cependant, l'analyse RMN <sup>1</sup>H du produit brut montrait que le composé avait une pureté importante. La cycloaddition de Huisgen est une réaction chimiospécifique, qui ne peut avoir lieu qu'à partir d'un alcyne. Les impuretés présentes dans le produit brut n'ont pas été identifiées, mais aucun autre signal n'a été observé dans la zone des protons correspondants aux alcynes terminaux. En réalisant les étapes d'élimination et de cyclisation de façon monotopie (Schéma 38), le rendement sur deux étapes a été considérablement amélioré. En effet, le composé cyclisé a été obtenu avec un rendement de 66% sur deux étapes après purification, alors qu'il n'était que de 34% précédemment, en moyenne. Après déprotection de l'azote du pyrrole en milieu biphasique basique, la demi-brique pyrrole-triazole **II-6** a pu être isolé à la hauteur de 88%.

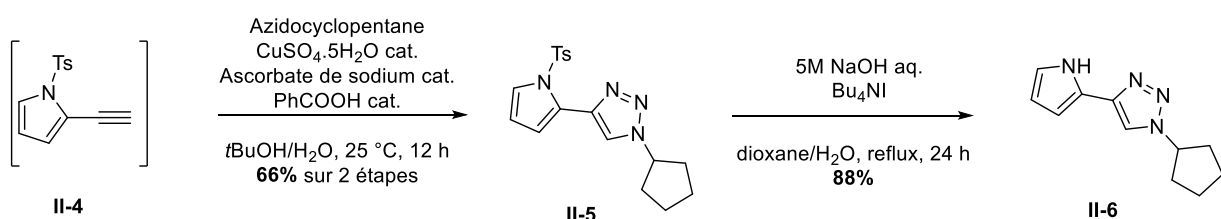


Schéma 38 - Cycloaddition de Huisgen et clivage du groupement protecteur

Pour l'étape de condensation en dipyrrométhène (Schéma 39), le BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> avait été sélectionné comme catalyseur et l'oxydation du dipyrrométhane intermédiaire avait été réalisée par la DDQ. Cependant, dans le cas de cette nouvelle molécule, les rendements obtenus dans ces conditions n'étaient pas reproductibles, allant de 29 à 65%.

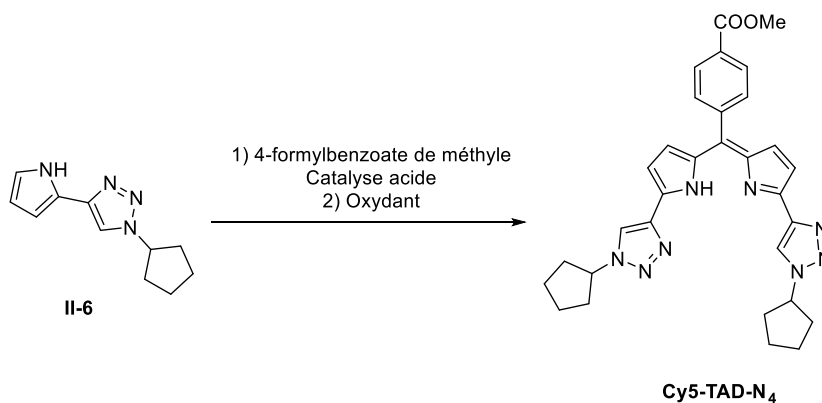


Schéma 39 - Formation de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>**

Différentes conditions ont donc été étudiées, en comparant le BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> (acide de Lewis) avec le TFA (acide de Brønsted), et également en choisissant un oxydant moins puissant comme le *p*-chloranil (Tableau 2).

Oxydant Catalyseur	DDQ	<i>p</i> -chloranil
BF <sub>3</sub> .OEt <sub>2</sub>	29-65%	38%
TFA	58%	<b>74%</b>

Tableau 2 - Optimisation de la réaction de formation du dipyrrométhène

Les rendements obtenus dans le cas de la catalyse au TFA sont nettement supérieurs à ceux obtenus avec BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub>, quel que soit le type d'oxydant. Les différences observées entre l'oxydation à la DDQ ou au *p*-chloranil résident principalement en la difficulté de la purification sur colonne de chromatographie. En effet, les quinones réduites issues de la DDQ ont un rapport frontal très proche de celui du produit dans les conditions d'élution choisies, ce qui rend la séparation plus difficile. Dans le cas de l'utilisation du *p*-chloranil, la résolution est meilleure, permettant ainsi une purification aisée.

Dans ces conditions optimisées, le rendement global de la synthèse s'élève à 28% à partir du formylpyrrole, avec seulement trois purifications sur gel de silice. Une amélioration pourrait également être réalisée au niveau de la réaction de Corey-Fuchs, mettant en jeu des réactifs toxiques et des quantités de solvant très importantes. Cette synthèse a été reproduite à plus grande échelle, jusqu'à 45 grammes de 2-formylpyrrole. Malheureusement, les rendements sont inférieurs avec ces quantités, notamment à cause des traitements de la première étape de la réaction de Corey-Fuchs, qui permet d'obtenir le composé dibromé **II-3** avec seulement 29% de rendement (contre plus de 70% sur une échelle inférieure).

Cette synthèse a également été réalisée avec des substituants hept-1-ènyle et undec-1-ènyle, pour des applications différentes qui seront détaillées dans les autres chapitres.

## 2.1.2. Les complexes de cuivre et nickel

### 2.1.2.1. Complexes de cuivre (II) et nickel (II)

Dans un premier temps, les complexes de cuivre (II) et nickel (II) ont été formés dans des conditions classiques de métallation (Schéma 40).

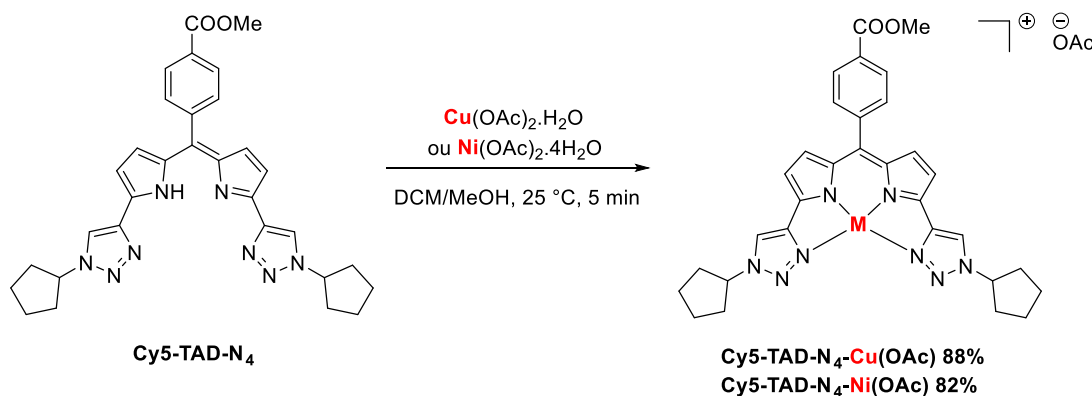


Schéma 40 - Formation des complexes *Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)* et *Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)*

Les acétates métalliques ont été choisis afin d'éviter l'utilisation d'une base supplémentaire. Le suivi réactionnel a été réalisé par spectroscopie UV-visible. Un effet bathochrome est nettement visible entre le ligand et les espèces complexées (Figure 26). Il est de 68 nm dans le cas du complexe de cuivre et de 150 nm dans le cas du complexe de nickel.

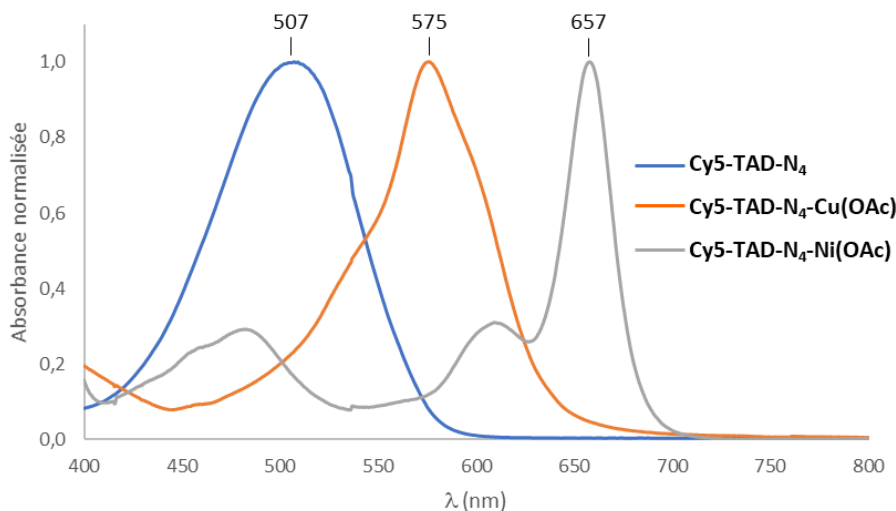


Figure 26 – Spectres d'absorption UV-visible du ligand *Cy5-TAD-N<sub>4</sub>* et des complexes obtenus dans le DCM

Après purification sur colonne de chromatographie sur alumine neutre afin d'éliminer les excès de sels, les complexes de cuivre et nickel ont été obtenus avec de bons rendements, 88% et 82%, respectivement. Ces deux complexes ont, par la suite, été étudiés d'un point de vue physico-chimique, les résultats seront détaillés ci-après. La formation du complexe de cuivre (I) a également été envisagée afin d'évaluer ses propriétés.

#### 2.1.2.2. Complexe de cuivre (I)

Des essais de préparation du complexe de cuivre (I) ont été menés. Cet état d'oxydation pouvait se révéler intéressant notamment en catalyse. Le cuivre (I) adopte préférentiellement un

environnement tétraédrique, il est donc potentiellement attendu dans deux types de complexes : ML<sub>2</sub><sup>⊖</sup> ou MLL'<sub>2</sub> (Figure 27).

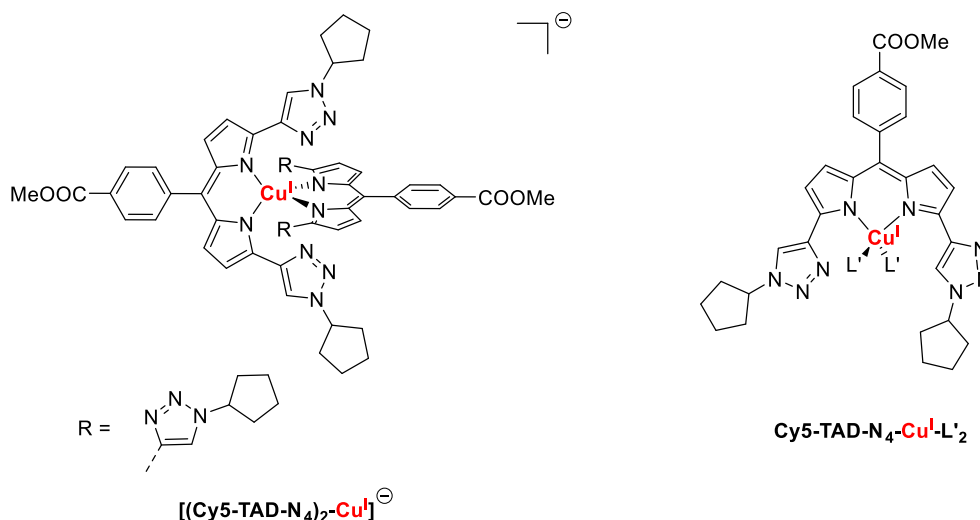


Figure 27 - Deux modes de coordination possibles dans le cas **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu<sup>I</sup>**

Dans un premier temps, la métallation directe au cuivre (I) a été étudiée. Différents essais ont été menés dans ce but, utilisant l'iodure de cuivre comme source de métal, et la DIPEA comme base. Cependant, malgré les différentes précautions prises, telles que l'inertage des systèmes grâce à une rampe de Schlenk, l'utilisation de solvants préalablement dégazés, la formation du complexe de cuivre (II) a été observée dans chaque cas. En effet, les réactions ont été suivies par spectroscopie UV-visible, la bande correspondant au complexe de cuivre (II) a été observée dans tous les cas. Cette hypothèse a été validée par l'analyse de spectrométrie de masse indiquant l'espèce ML<sup>+</sup>, par électrochimie et par analyse RMN <sup>1</sup>H témoignant du paramagnétisme des composés.

Ce résultat avait été déjà observé pendant la thèse de Dr. Charles Guérin, en utilisant Cu(MeCN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> comme source de métal. Ce même constat a été observé par Servaty *et al.* en 2013 avec un ligand possédant des phényles à la place des triazoles : le complexe de cuivre (I) ne se forme pas, laissant place au cuivre (II) malgré des conditions optimales d'inertage.<sup>98</sup>

La possibilité de réduire chimiquement le complexe de cuivre (II) a donc été envisagée. Pour cela, deux réducteurs ont été choisis : le dithionite de sodium et l'ascorbate de sodium.

Dans le premier cas, la réaction a été réalisée directement en tube de RMN avec une vanne de Young, puisque le complexe de cuivre (II) paramagnétique pourrait être réduit en une espèce diamagnétique et que le sel minéral ne présente pas de signal en RMN <sup>1</sup>H. Le solvant utilisé a été préalablement dégazé afin d'avoir des conditions optimales d'inertage. Après seulement quelques minutes à température ambiante, un changement de couleur a été observé et l'analyse RMN a témoigné d'une démétallation qui a ensuite été validée par analyse UV-Vis. Dans le cas de

l'ascorbate de sodium, les mêmes précautions ont été prises, mais aucune réaction n'a été observée. Le réducteur, peut-être pas assez puissant pour le métal complexé ( $E^{\circ}_{\text{deshydroascorbate/ascorbate}} = 0.08$  et  $E^{\circ}_{\text{Cu(II) ion/Cu(I) ion}} = 0.15$ ), est régulièrement utilisé pour réduire le cuivre sous forme ionique.

Malheureusement, le complexe de cuivre (I) n'a pas pu être formé dans les conditions réactionnelles mises en place. Seul le complexe de cuivre (II) a ensuite pu être caractérisé. D'autres essais de complexation du cuivre (I) ont été réalisés dans le cas de l'étude du ligand carbénique. Ils seront détaillés dans le Chapitre III.

## 2.2. Caractérisations des complexes

Les deux complexes isolés ont été caractérisés grâce à de nombreuses techniques analytiques mises à notre disposition. Ainsi, des données structurales ont pu être collectées et seront détaillées dans une première partie. Des analyses électrochimiques ont également été réalisées et seront explicitées dans un second temps.

### 2.2.1. Analyses structurales

#### 2.2.1.1. Complexe de nickel (II)

Le complexe de nickel a été cristallisé par évaporation lente de dichlorométhane, et les monocristaux ainsi formés ont été analysés par DRX. La structure obtenue montre que le métal est dans un environnement plan carré, créé par la coordination des quatre atomes d'azote de la molécule de la cavité pré-définie sur le ligand (Figure 28). L'obtention de fines aiguilles peut s'expliquer par l'empilement, dû aux interactions  $\pi$ - $\pi$ , des molécules qui conduit ainsi à un réseau mono-dimensionnel.

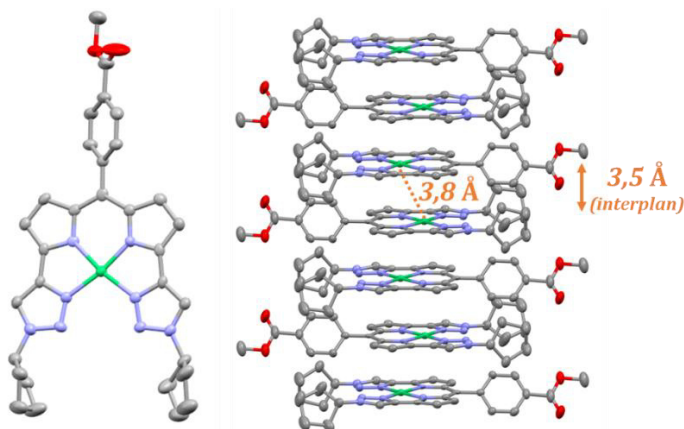


Figure 28 - Structure cristalline du complexe *Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni* et empilement des mailles - Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

Le complexe présente une structure non déformée et symétrique. Les distances N<sub>triazole</sub>-Ni sont de 1.93 et 1.94 Å, alors que les distances N<sub>DPM</sub>-Ni sont plus courtes, de 1.84 et 1.85 Å, ce qui montre que la force de liaison au niveau du dipyrrométhène est plus élevée qu'au niveau des triazoles. Ce résultat était attendu de part l'effet chélate du DPM.

La distance inter-nickel est de 3.8 Å (3.5 Å en interplan), ce qui est plutôt faible. Pour une comparaison avec d'autres systèmes similaires, la littérature est assez restreinte. Le complexe obtenu par Moutet *et al.* à partir d'un dipyrrométhène-bis-aniline présente une distance inter-nickel de 9.4 Å (Figure 29).<sup>50</sup> Dans le cas du complexe dipyrrométhène-bis-amido-Ni proposé par Cohen *et coll.*, la distance inter-nickel est de 8.6 Å. Dans ces deux cas, la distance inter-nickel est largement supérieure à la valeur observée pour le complexe **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni**.<sup>42</sup> La distance inter-nickel la plus proche est celle du complexe obtenu par Katayev *et al.* dans un complexe dissymétrique DPM-amido-imino-Ni avec une distance de 5.3 Å.<sup>49</sup> Dans ces trois cas, l'empilement ne se fait pas de manière linéaire, et permet donc l'espacement entre chaque molécule.

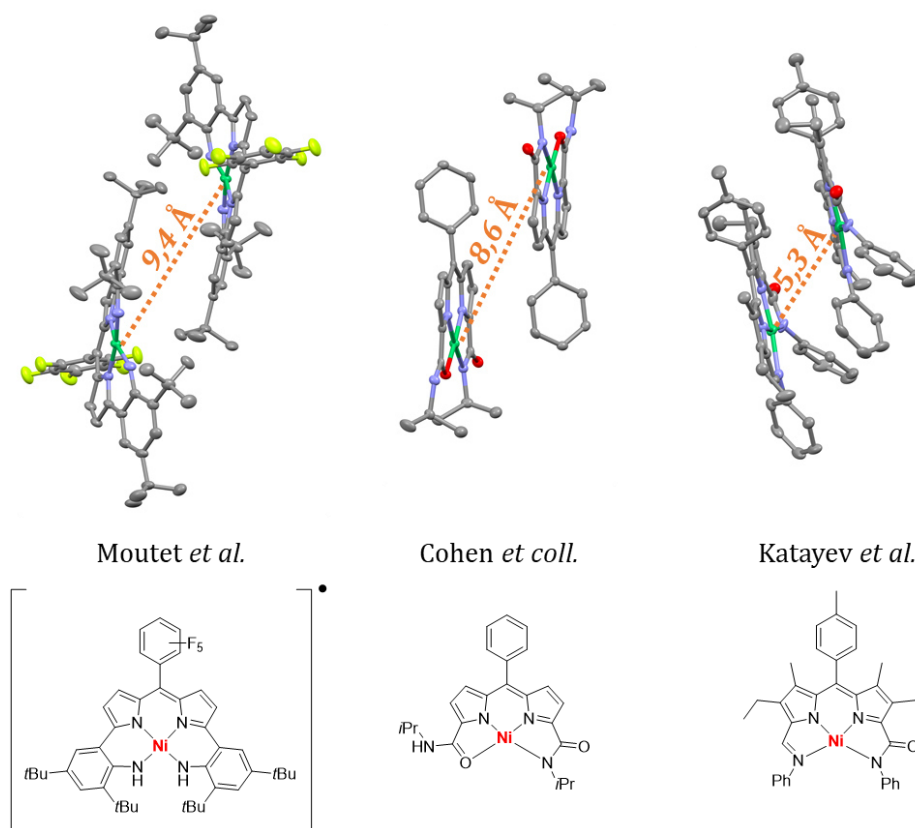


Figure 29 - Différentes structures cristallines de complexes DPM-Ni, le DPM ayant des fonctions complexantes azotées en α du DPM - les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

Il est également intéressant de noter que les contre-ions acétates ne sont pas localisés. De la densité électronique est présente autour du complexe, mais ne permet pas de situer les ions. A l'état solide, le métal est complètement dissocié de l'acétate.

Dans ce complexe en géométrie plan carré, le nickel est dans un état bas spin et dans ce cas attendu diamagnétique. Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir un spectre RMN <sup>1</sup>H convenable. En effet, les signaux larges et la mauvaise résolution témoignent plutôt d'un caractère paramagnétique. Si le champ de ligand est faible, comme cela semble être le cas avec les triazoles, il est envisageable qu'en solution, le complexe de nickel soit en géométrie octaédrique avec des ligands labiles en positions axiales (les acétates ou du solvant, potentiellement). Dans ce cas, le complexe serait à haut spin et donc paramagnétique. Pour confirmer cela, une expérience RPE a été réalisée à 100 K. Malheureusement, aucun signal n'a été détecté dans les conditions expérimentales (100 K, Bande X, 9,4 GHz). Comme le nickel possède un spin entier, il faudrait analyser ce complexe dans d'autres conditions (10 K, Bande Q, 35 GHz), qui n'ont pas été testées jusqu'alors. Des mesures de magnétisme sont actuellement en cours, en collaboration avec Pr. Dominique Luneau (Laboratoire des Multi-Matériaux et Interfaces, Université Lyon 1).

Cette hypothèse de changement de géométrie en présence de ligands labiles (les contre-ions ou une molécule de solvant) peut être corrélée avec le solvatochromisme observé pour ce complexe (Figure 30). Dans les solvants polaires dissociant comme le méthanol par exemple, le complexe en solution est rose, avec  $\lambda_{\text{max}} = 565$  nm. Dans le cas d'un solvant peu polaire tel que le dichlorométhane, le complexe est vert, avec  $\lambda_{\text{max}} = 657$  nm et un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  largement inférieur (26 000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> contre 60 000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> dans le méthanol). Ces observations avaient également été faites pour d'autres solvants durant la thèse de Dr. Charles Guérin. Dans le cas de contre-ions non coordinants (triflate par exemple), il avait montré que le composé ne présentait plus de solvatochromisme, confirmant le déplacement du contre-ion acétate.

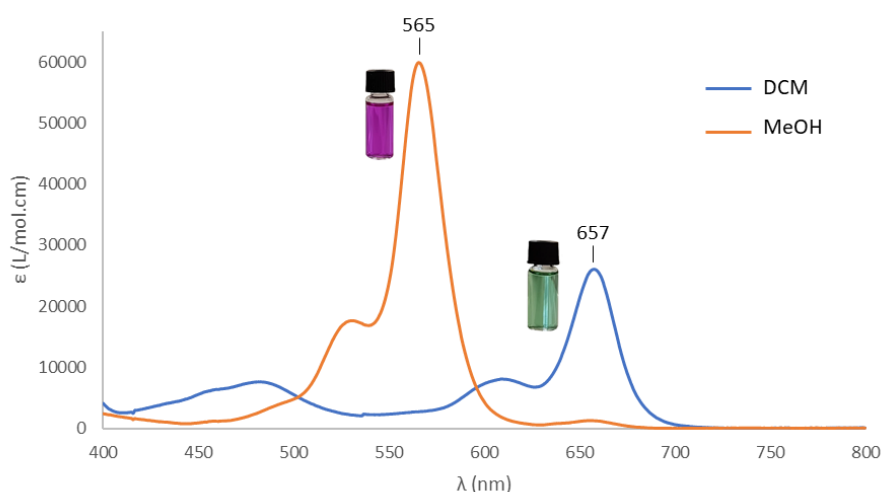


Figure 30 - Spectres d'absorption UV-visible de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)** dans le méthanol et dans le dichlorométhane

Cet effet bathochrome important ( $\Delta\lambda = 92$  nm) entre le solvant polaire et apolaire peut être ramené à la différence d'énergie des niveaux  $\pi$  et  $\pi^*$  de chaque cas, et peut donc aider à conclure sur le fait que l'écart HOMO-LUMO du complexe est plus faible dans un solvant apolaire que dans un solvant polaire, avec une différence de 0,3 eV (Tableau 3).

Solvant	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta E$ (eV)
Méthanol	565	2,2
Dichlorométhane	657	1,9

Tableau 3 - Valeurs de longueur d'onde d'absorption maximal et de l'écart HOMO-LUMO

En reprenant la dégénérescence des niveaux d'énergie dans les complexes de métaux de transition, il est possible d'émettre l'hypothèse et donc de corroborer celle déjà émise, concernant le changement d'environnement du métal en solution, avec le rapprochement ou non de ligands labiles. Cependant, malgré un essai d'analyse RMN dans le méthanol-*d*<sub>4</sub>, le spectre obtenu n'est pas de meilleure qualité. Il est possible qu'une infime quantité de composé paramagnétique soit présente en solution (présence d'une faible bande à  $\lambda = 657$  nm dans le méthanol), et altère complètement la qualité du spectre RMN obtenu.

Une analyse de mobilité-ionique-MS a également été réalisée, et sera présentée dans la partie 2.2.1.3 afin de comparer les complexes de nickel et de cuivre.

#### 2.2.1.2. Complexe de cuivre (II)

Le complexe **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)** n'a pas pu être cristallisé, malgré les nombreuses conditions testées. Sa structure cristalline n'a donc pu être étudiée. Cependant, des analyses RPE ont été réalisées à l'état solide et en solution, en collaboration avec Lhoussain Khrouz (ENS de Lyon) afin de pouvoir comparer sa structure et celle du complexe de nickel.

La technique de RPE à bande X se base sur l'excitation de l'électron célibataire par une onde électromagnétique (dans la zone micro-ondes, entre 9 et 10 GHz). Les états de spin de l'électron sont alors quantifiés en deux niveaux en fonction de l'orientation du spin. Les deux niveaux sont dégénérés, il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique externe pour éclater les deux états (effet Zeeman) (Figure 31).



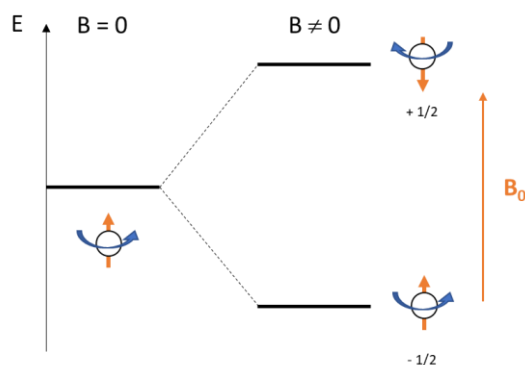


Figure 31 - Un électron libre soumis à un champ magnétique

En modifiant le champ magnétique, la résonance conduit à une valeur de constante g selon la relation\* :

$$\Delta E = h\nu = g \cdot \mu_B \cdot B_0 \Leftrightarrow g = \frac{h\nu}{\mu_B \cdot B_0} = \frac{0,7145 \cdot \nu}{B_0}$$

Le facteur g (égal à 2,0023 pour l'électron libre) peut apporter des éléments intéressants sur l'environnement physico-chimique de l'électron non apparié. Il est en effet sensible aux moments-magnétiques des noyaux et des spins électroniques proches.

Les analyses des spectres RPE du complexe de cuivre ont montré que l'électron non apparié était bien localisé dans l'orbitale d du cuivre avec  $g_{//} > g_{\perp} > 2,0023$ .<sup>99,100</sup> A 100 K, en solution, une bonne corrélation est observée entre le spectre simulé et celui enregistré, (Figure 32). Cette simulation suggère la présence de deux espèces avec  $g = [2,262 ; 2.075 ; 2.055]$ ,  $a = [115 ; 15 ; 25]$  G pour la première et  $g = 2.065$ ,  $D = 298,3$  G pour la deuxième.

---

\* g : facteur de Landé ;  $\mu_B$  : magnéton de Bohr ; h : constante de Planck ;  $\nu$  : fréquence ;  $B_0$  : champ magnétique

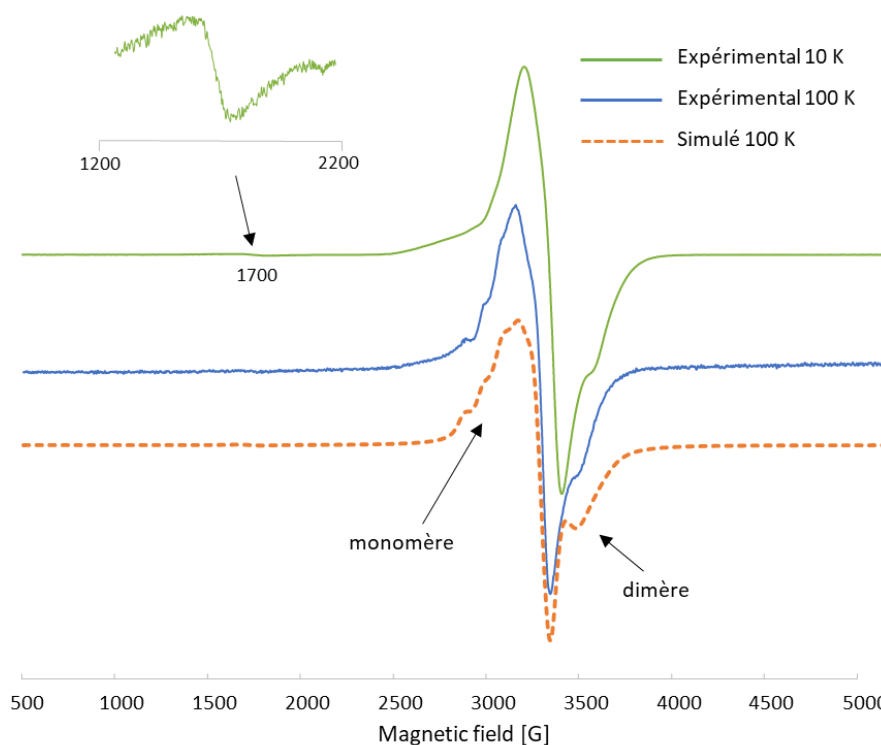


Figure 32 - Spectre RPE de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)** dans le DCM en solution (100 K) et à l'état solide (10 K)

La première espèce est un monomère, présent à la hauteur de 65%, compatible avec un environnement tétraazoté plan carré autour du métal, mais présentant une forte distorsion par rapport à la planéité ( $g_{//}/a_{//} = 210.7$  cm vs. 130 cm pour un plan carré parfait). La deuxième espèce correspond à un dimère, présent à la hauteur de 35%, avec une faible interaction dipolaire entre les deux atomes de cuivre.<sup>101,102</sup> La distance entre les deux atomes de 4.6 Å a pu être calculée grâce à l'équation\* :

$$d = \sqrt[3]{\frac{1,39 \cdot 10^4 \cdot g}{D}}$$

Cette distance est comparable à celle obtenue à l'état cristallin pour le complexe de nickel. A l'état solide (Figure 32, en vert), il est possible de voir le signal de l'interaction dipolaire de la deuxième espèce (à  $g = 4.18$ ).

En solution, le complexe de cuivre présente une faible absorption de la lumière dans le dichlorométhane avec  $\epsilon = 11\,300$  L/mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. La forme générale du spectre suggère un mélange de plusieurs espèces qui absorbent dans la même zone (Figure 33). Ce résultat est donc en adéquation avec les résultats de RPE, montrant un mélange de deux complexes.

\* d : distance inter-atomique ; g : facteur de Landé ; D : interaction fine entre les spin d'électrons

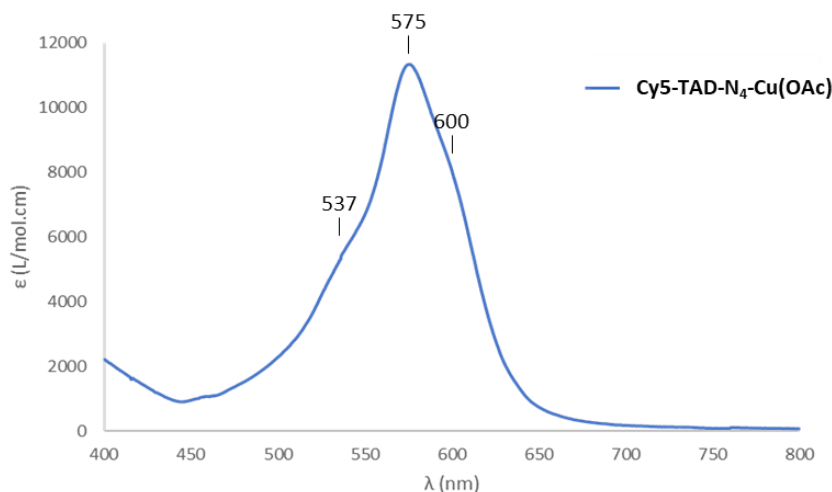


Figure 33 - Spectre d'absorption UV-visible de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)** dans le DCM

Afin de déterminer une structure plus précise du complexe de cuivre **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)**, de nouvelles analyses ont été réalisées sur ces deux complexes.

### 2.2.1.3. Comparaisons structurales à l'état gazeux

Afin de comparer les structures de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)** et **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)** à l'état gazeux, l'étude de la mobilité ionique des deux complexes cationiques a été faite en collaboration avec Clothilde Comby-Zerbino (Institut Lumière-Matière (ILM) de Lyon). Pour ce faire, les complexes mis en solution ont été injectés directement par électrospray afin d'être désolvatés. Le principe de la mobilité ionique réside en la séparation des espèces ioniques selon leur conformation, les plus « dépliées » arrivant en dernier. Il est ensuite possible de déduire la section efficace de collision (CCS) selon l'équation de Mason Schamp\* :

$$K = \frac{\sqrt{18\pi}}{16} \times \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{m}} \times \frac{ze}{\sqrt{k_B T}} \times \frac{1}{\Omega} \times \frac{1}{\rho}$$

Les ions sont ensuite acheminés vers un spectromètre de masse afin d'être identifiés (Figure 34).

\* K : mobilité ionique, M : masse de la molécule neutre, m : masse de l'ion, z : état de charge, e : charge d'un ion ;, k<sub>B</sub> : constante de Boltzmann, T : température, Ω : CCS, ρ : pression dans le tube de dérive.

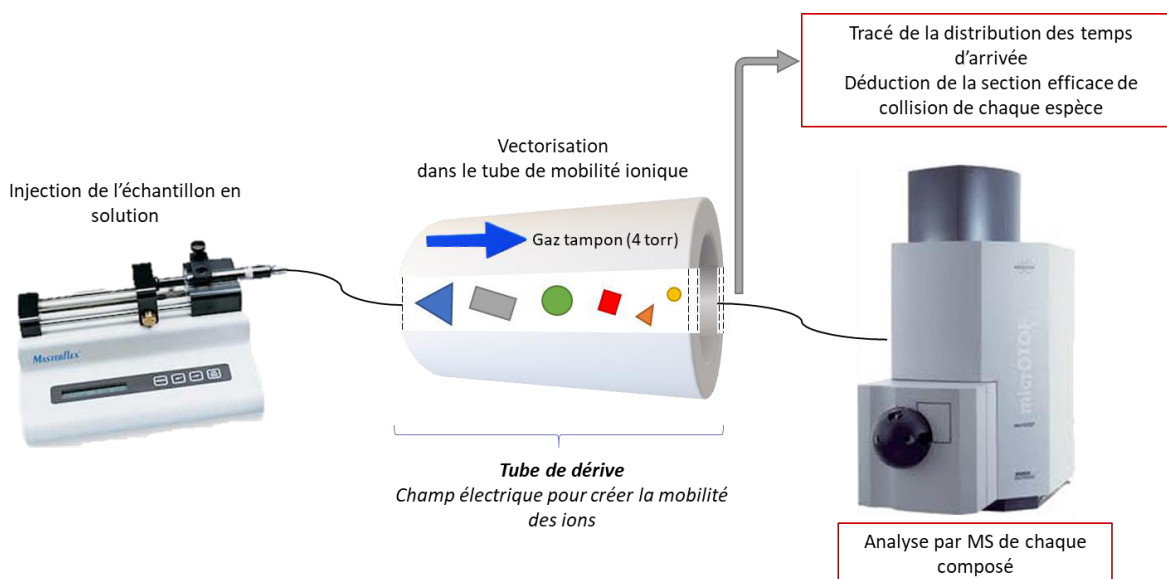


Figure 34 - Principe général de la mobilité ionique-MS

Les deux complexes ont dans un premier temps été analysés séparément, afin de connaître le nombre d'espèces présentes dans chaque échantillon. Dans chaque cas, un seul ion a été détecté, identifié par spectrométrie de masse comme étant l'ion  $ML^+$  attendu. Le complexe de cuivre partiellement dimérisée en solution, ne devient alors qu'une seule espèce en phase gazeuse. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette observation : un éloignement des molécules ou une liaison faible rompue par l'électrospray.

Les deux complexes ont ensuite été mis en solution ensemble, afin de comparer les CCS (Figure 35).

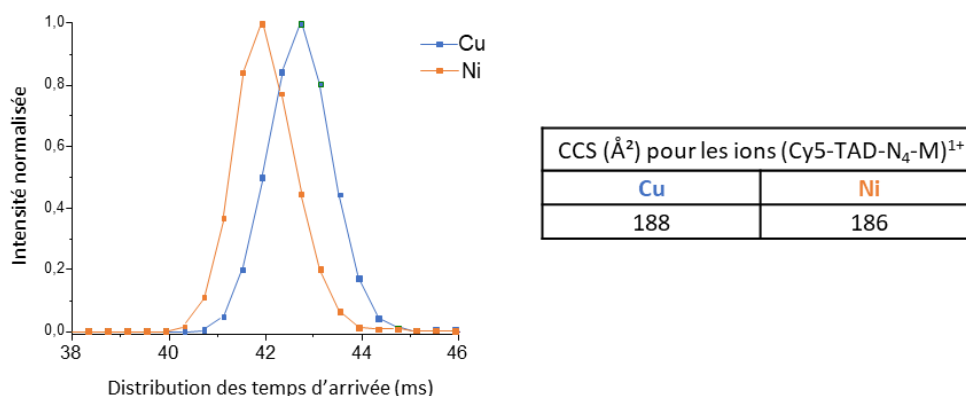


Figure 35 - Analyse en mobilité ionique-MS du mélange des deux complexes - à gauche : la distribution des temps d'arrivée ; à droite : les CCS obtenues - Analyse faite à 298 K, l'erreur estimée sur les CCS est de  $\pm 2\%$

En phase gazeuse, les deux composés sont structurellement proches. En effet, les deux CCS obtenues présentent  $2 \text{ \AA}^2$  d'écart. L'erreur de 2% sur les valeurs correspond à l'incertitude globale mais la mesure étant faite en simultanément, le faible écart est significatif. Cette faible différence peut amener à corroborer la coordination tétraazotée du cuivre, pour le complexe **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)**, déjà proposée après analyse RPE et par comparaison à la structure cristalline du complexe de nickel. La simulation de la CCS à partir des résultats obtenus par DRX

montre une CCS de 139 Å<sup>2</sup> à l'état solide pour **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)**, ce qui est largement inférieur à celle obtenue en phase gazeuse. Peu d'éléments permettent d'expliquer cette différence. La libre rotation des groupements cyclopentyles semble être la seule explication concernant la flexibilité de la molécule. Malheureusement, aucun élément de la littérature ne peut nous aider à conclure, car cette technique est encore très peu utilisée dans la chimie des métallo-complexes. Les chercheurs de l'ILM avaient cependant montré une corrélation entre la structure cristalline et les CCS dans le cas de nano-clusters d'argent.<sup>103</sup>

### 2.2.2. Analyses électrochimiques et spectroélectrochimiques

Les analyses électrochimiques du ligand et des complexes ont été réalisées en collaboration avec Dr. Christophe Bucher (ENS de Lyon). Les mesures ont été réalisées en solvant organique, sous atmosphère inerte, en présence de TBAP (0,1 M) comme électrolyte support. Le couple Fc/Fc<sup>+</sup> a été utilisé en tant que référence interne.

Dans un premier temps, les résultats obtenus pour **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** seront détaillés. Les caractéristiques du ligand sont indispensables pour comprendre les résultats obtenus pour les complexes, qui seront explicités par la suite.

#### 2.2.2.1. Analyse du ligand

L'étude par voltampérométrie cyclique a été réalisée dans le DCM en utilisant une électrode de travail en carbone vitreux. Une vague de réduction irréversible est observée à  $E_p = -1.63$  V, ainsi qu'une oxydation irréversible à  $E_p = 0.51$  V (Figure 36, **a**) et **b**). Il faut également signaler qu'une seconde vague de réduction est observée au niveau de la limite des potentiels accessibles dans ce solvant. Le voltamogramme enregistré sur disque tournant (Figure 36, en noir), démontre que le même nombre d'électrons est mis en jeu dans les processus d'oxydation et de réduction.

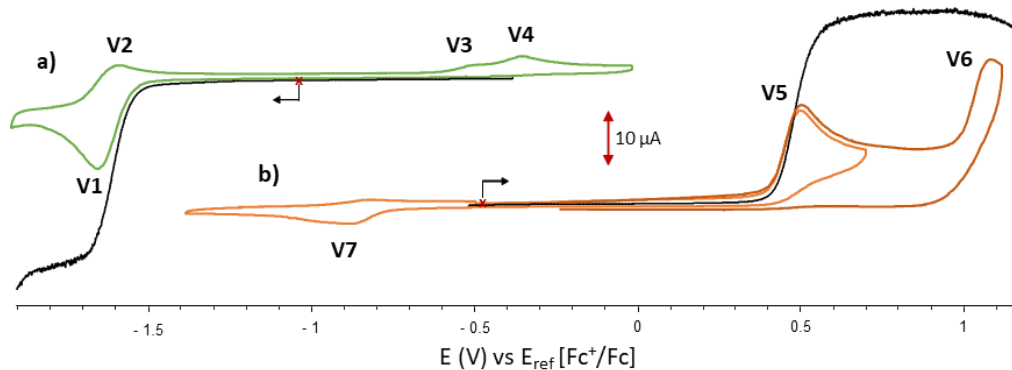


Figure 36 - Voltampérométries cycliques correspondant à **a**) réduction et **b**) oxydation de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** dans le dichlorométhane (0.5 mM, électrolyte : TBAP 0.1 M) enregistrés en boîte à gants avec une électrode de travail en carbone vitreux ( $\phi = 3$  mm,  $E$  vs  $Fc^+/Fc$ ,  $\nu = 0.1$  V/s) ; courbes noires enregistrées avec une électrode tournante en carbone vitreux ( $\phi = 3$  mm,  $\nu = 0.01$  V/s, 550 rpm).

Malgré la non-réversibilité des vagues d'oxydation et de réduction, nous avons estimé la différence énergétique des niveaux HOMO-LUMO à 2.14 V (mesuré entre **V1** et **V5**), ce qui est comparable aux valeurs décrites dans la littérature pour des BODIPYs (Figure 37).<sup>104,105</sup> Il n'existe pas à ce jour de données électrochimiques détaillées concernant les bases libres de type dipyrrométhène à notre connaissance.

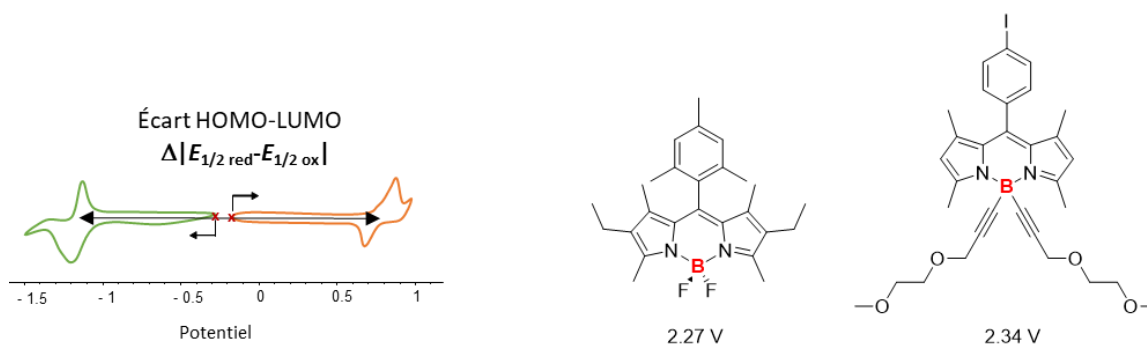


Figure 37 - Méthode de calcul de l'écart HOMO-LUMO<sup>106</sup> à partir de l'électrochimie et exemple de deux BODIPYs et les valeurs associées

L'irréversibilité des courbes présentées sur la Figure 36 révèle également l'existence de réactions chimiques couplées à l'oxydation et à la réduction du ligand. En effet, lors du balayage retour, de nouvelles vagues apparaissent (notées **V3**, **V4** et **V7** sur la Figure 36). Du côté de l'oxydation, les réactions chimiques peuvent conduire à la formation de polymères, due au couplage itératif des radicaux formés comme cela est souvent décrit dans le cas de pyrroles non protégés.<sup>107</sup> Cependant, aucun dépôt à la surface de l'électrode n'a été observé dans nos conditions expérimentales.

Afin de comprendre la réactivité de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** sous courant oxydatif et réductif, des analyses de spectroélectrochimie ont été réalisées dans une cellule de type « couche mince » en utilisant une grille de platine.

Les données spectroscopiques obtenues (Figure 38) montrent que l'oxydation de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** conduit à la disparition de la bande à  $\lambda = 507$  nm au profit d'un signal de forme similaire centré à  $\lambda_{\text{max}} = 566$  nm. Le point isobestique observé à  $\lambda = 535$  nm témoigne de la formation d'une nouvelle espèce bien définie, invalidant l'hypothèse précédente concernant la formation de polymères.

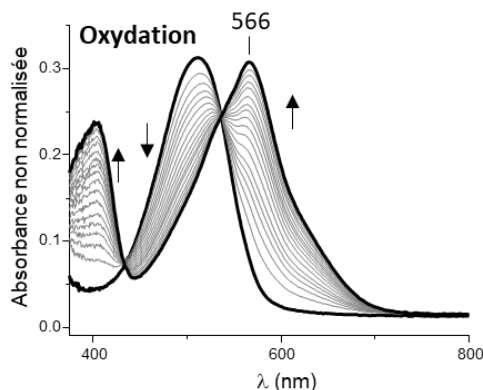


Figure 38 - Spectres d'absorption UV-visible enregistrés pendant l'oxydation à un électron de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** dans le dichlorométhane (TBAP 0.1 M) à 25 °C. Les mesures ont été faites dans une cellule spectroélectrochimique à couche fine (0.5 mm, gauze en platine).

Une électrolyse exhaustive ( $E_{app} = 0,6$  V) réalisée sur 10 mL de solution placée dans une cellule divisée a permis d'isoler ce produit d'oxydation. Une analyse par RPE de ce produit de couleur violette a mis en évidence son caractère diamagnétique. Ces résultats permettent de conclure que l'espèce oxydée **[Cy5-TAD-N<sub>4</sub>]<sup>•+</sup>** n'est pas stable à l'échelle de temps de l'électrolyse, se transformant en un produit diamagnétique qui se réduit à nouveau à  $E_p = -0.9$  V (Figure 36, vague notée **V7**).

La bande à  $\lambda = 566$  nm est comparable à celle obtenue pour la mono-protonation de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>**. En effet, après ajout d'un équivalent de TFA sur le composé dans une solution d'électrolyte, la même bande d'absorption est observée (Figure 39). Ces résultats démontrent donc que l'espèce obtenue après électrolyse est l'espèce monoprotonée **[Cy5-TAD-N<sub>4</sub>H]<sup>+</sup>**. Il faut également noter qu'en ajoutant un excès d'acide, une nouvelle espèce multi-protonée est formée, présentant une bande d'absorption à  $\lambda = 554$  nm.

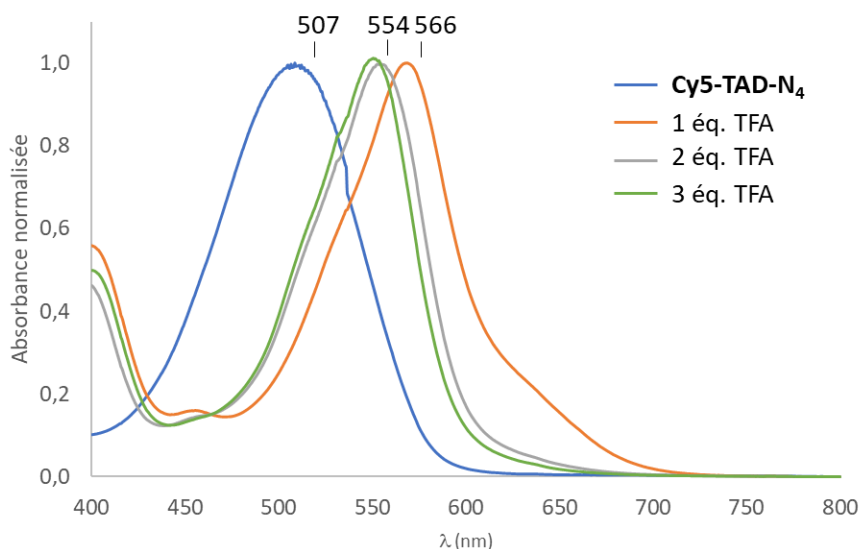


Figure 39 - Spectres d'absorption UV-visible de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** et ceux des composés obtenus après ajout successif de TFA dans le dichlorométhane (TBAP, 0.1 M)

La formation de  $[\text{Cy5-TAD-N}_4\text{H}]^+$  par oxydation à un électron de  $\text{Cy5-TAD-N}_4$  peut paraître surprenante. En effet, l'électrolyse a été réalisée dans un milieu organique « non acide », exempt de toute trace d'eau (travail en boîte à gants). Ce phénomène d'abstraction d'hydrogène du solvant par des radicaux cations de dérivés pyrroliques ou à base de pyridine, a néanmoins déjà été décrit dans la littérature. Ces travaux nous ont conduit à proposer le mécanisme présenté sur le Schéma 41.<sup>108,109,110</sup> Ce mécanisme simple implique le dichlorométhane comme donneur d'hydrogène. Le produit  $\text{R-CHCl}_2$  (avec R issu d'un radical du milieu réactionnel, pouvant être un deuxième  $\cdot\text{CHCl}_2$ ) potentiellement formé est une espèce électrochimiquement inactive dans notre fenêtre d'étude, et donc non observable sur les courbes de voltamétrie cyclique. Après l'abstraction d'un électron de  $\text{Cy5-TAD-N}_4$ , le composé oxydé radical cation est formé. Par abstraction d'un atome d'hydrogène du solvant, le composé mono-protoné  $[\text{Cy5-TAD-N}_4\text{H}]^+$  est obtenu, avec génération du radical  $\cdot\text{CHCl}_2$ . Enfin, par recombinaison de radicaux une nouvelle espèce neutre peut être formée.

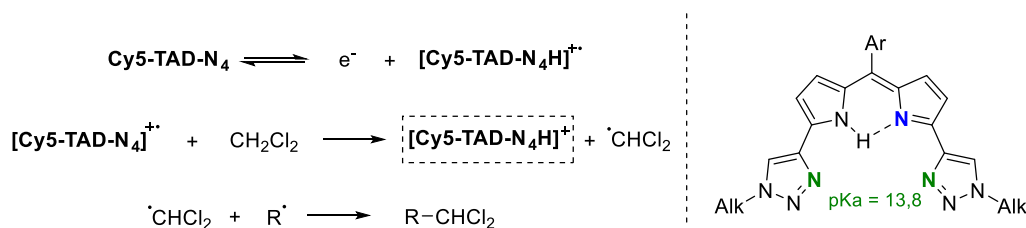


Schéma 41 - Mécanisme pouvant expliquer la formation du ligand protoné après oxydation à un électron

La protonation du ligand a très vraisemblablement lieu en position 2 du triazole (Schéma 41, en vert) ( $\text{pK}_a \approx 14$ ), il semblerait que la diprotonation du cœur DPM ne soit pas favorable, mais aucune donnée de  $\text{pK}_a$  n'est disponible dans la littérature.

Dans le cas de la réduction de la base libre  $\text{Cy5-TAD-N}_4$ , la vague irréversible observée à  $-1.63$  V suggère également l'existence d'une réaction chimique couplée au transfert électronique. Compte tenu des résultats obtenus en oxydation, il est envisageable que l'espèce électrogénérée  $[\text{Cy5-TAD-N}_4]^\bullet$  soit instable à l'échelle de temps de la mesure et transformée en anion par échange d'hydrogène avec le solvant. En augmentant la vitesse de balayage en voltamétrie cyclique, et donc en diminuant le temps d'analyse, la réversibilité de la vague à  $E_p = -1.63$  V est restaurée (Figure 40), ce qui montre que l'espèce observée à  $v = 100$  mV/s n'est pas stable à l'échelle de temps de l'analyse. Cependant, même avec une forte augmentation de la vitesse de balayage, l'oxydation des produits issus de la réaction chimique parallèle demeure visible.



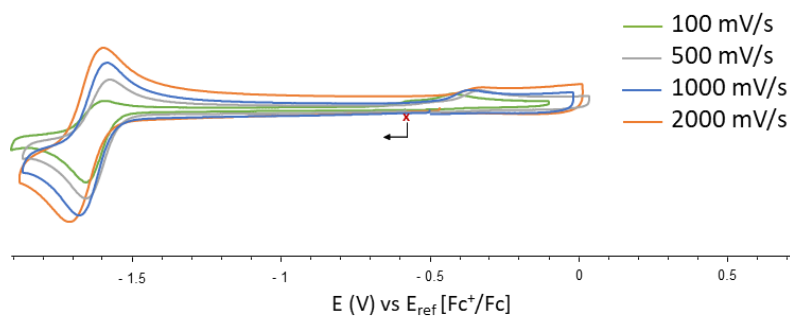


Figure 40 - Voltampérogrammes cycliques de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** dans le dichlorométhane (0.5 mM, électrolyte : TBAP 0.1 M) enregistrés en boîte à gants avec une électrode de travail en carbone vitreux ( $\phi = 3$  mm, E vs Fc<sup>+</sup>/Fc) à différentes vitesses de balayage – les intensités de courant sont arbitraires, pour permettre la lisibilité de la figure

Pour valider cette hypothèse, des mesures de spectroélectrochimie ont été réalisées lors de la réduction du ligand (Figure 41).

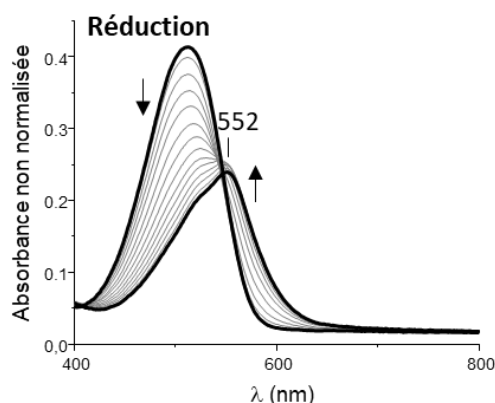


Figure 41 - Spectres d'absorption UV-visible enregistrés pendant la réduction à un électron de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** dans le dichlorométhane (TBAP 0.1 M) à 25 °C. Les mesures ont été faites dans une cellule spectroélectrochimique à couche fine (0.5 mm, gauze en platine).

Contrairement à l'analyse faite en oxydation, les spectres d'absorption obtenus ne présentent pas de point isobestique défini et montrent une évolution complexe du système menant à l'hypothèse que plusieurs sous-produits sont formés et sont réoxydés lors du balayage retour (Figure 36, vagues notées **V3** et **V4**). Ces composés n'ont cependant pas pu être identifiés.

L'ensemble de ces conclusions au sujet du comportement en oxydo-réduction du ligand, a permis ensuite d'apporter des réponses quant aux questionnements apportés par les analyses de complexes de nickel et de cuivre.

### 2.2.2.2. Complexe de nickel (II)

Le complexe de nickel **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)** a également été étudié en voltamétrie cyclique dans le dichlorométhane en présence de perchlorate de tétrabutylammonium. Deux vagues successives de réduction à un électron sont visibles à  $E_{1/2} = -1.03$  V et  $E_{1/2} = -1.74$  V (Figure 42, **b**).

Du côté de l'oxydation, une seule vague irréversible est observée à  $E_p = 0.69$  V (Figure 42, **b**) en orange). Aucune autre vague n'est observée lors du balayage retour.

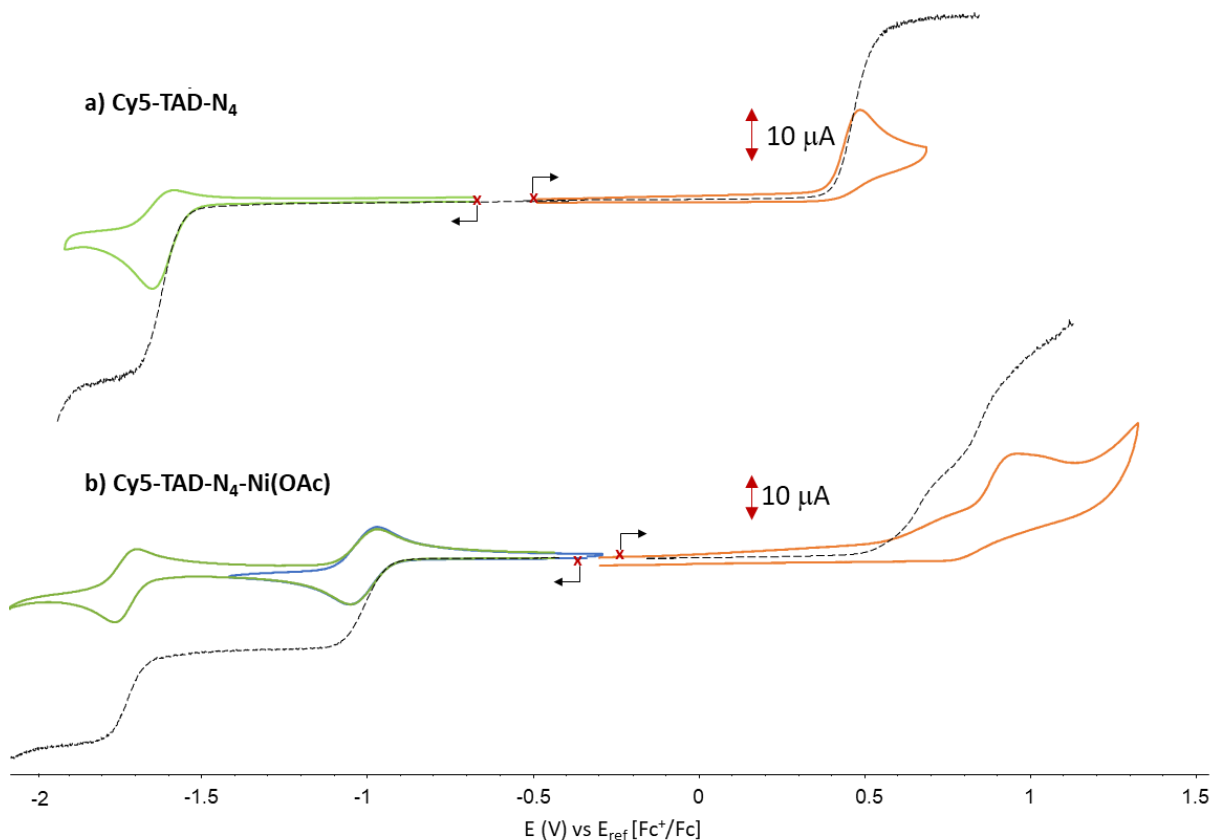


Figure 42 - Voltampérogrammes cycliques de **a)** *Cy5-TAD-N<sub>4</sub>* et de **b)** *Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)* en solution dans le dichlorométhane (0.5 mM, électrolyte : TBAP 0.1 M) enregistrés en boîte à gants avec une électrode de travail en carbone vitreux ( $\phi = 3$  mm,  $E$  vs  $Fc^+/Fc$ ,  $\nu = 0.1$  V/s) ; courbes noires enregistrées avec une électrode tournante en carbone vitreux ( $\phi = 3$  mm,  $\nu = 10$  mV/s, 550 rpm).

Des mesures de spectroélectrochimie ont été conduites dans une cellule de type couche mince en balayant le potentiel d'une grille de platine entre 0 V et -1,2 V (Figure 43).

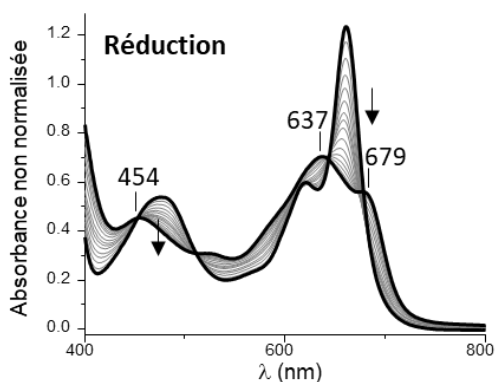


Figure 43 - Spectres d'absorption UV-visible enregistrés pendant la réduction à un électron de *Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)* dans le dichlorométhane (TBAP 0.1 M) à 25 °C. Les mesures ont été faites dans une cellule spectroélectrochimique à couche fine (0.5 mm, gauze en platine).

Les spectres obtenus montrent que la forme réduite à un électron présente une bande d'absorption large à  $\lambda = 637$  nm, d'intensité plus faible que celle du complexe non réduit. L'observation de nombreux points isobestiques démontrent par ailleurs que la stœchiométrie de

la transformation n'évolue pas au cours de la mesure, validant ainsi l'absence de réaction parasite et la stabilité du composé formé à l'échelle de temps de l'analyse électrochimique.

Une électrolyse exhaustive sur platine à  $E_{app} = -1,2$  V a été réalisée afin d'isoler et d'analyser l'espèce réduite afin de savoir si la réduction est centrée sur le métal ou sur le ligand. Malheureusement, le composé réduit s'est avéré instable à l'échelle de temps de l'électrolyse. L'analyse RPE du milieu réactionnel après réduction a montré la formation d'un radical organique, qui pourrait correspondre à un produit de dégradation du complexe réduit.

Ces études n'ont donc pas permis de conclure sur la localisation du transfert d'électron (métal vs. ligand) lors de la réduction du complexe **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)**. Néanmoins, des informations utiles avaient été obtenues par Dr. Charles Guérin lors de l'étude électrochimique du complexe de zinc présenté en Figure 44.

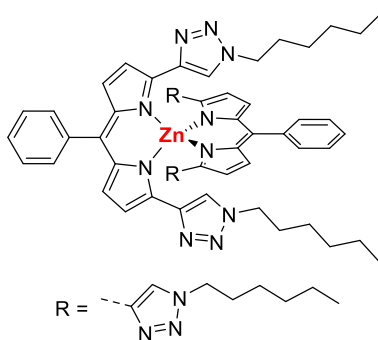


Figure 44 - Complexe de zinc issu de la famille des **TAD** étudié par Dr. Charles Guérin en électrochimie

L'environnement du métal n'est pas le même que celui des métaux étudiés dans ce chapitre : coordination de deux ligands de type **TAD** autour du métal dans un environnement tétraédrique. Dans le cas de ce complexe impliquant un métal électro-inactif, les deux vagues de réduction observées à  $E_{1/2} = -1,5$  et  $-1,7$  V (vs.  $Fc/Fc^+$ ) ont été attribuées aux deux réductions mono-électroniques associées aux ligands (qui révélait alors une communication entre les deux). Par analogie avec ces résultats, il est raisonnable d'envisager que les deux réductions du complexe **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)** soient centrées sur le ligand pour générer un radical anion organique puis un dianion. Il est intéressant de noter que des cas de complexes DPM-Ni ayant un ligand non-innocent ont déjà été décrits dans la littérature.<sup>46,32</sup>

Afin de valider cette hypothèse, des calculs théoriques ont été réalisés en collaboration par le Dr. Marie Sircoglou (Université Paris-Sud), par simulation de la densité de spin présente sur le complexe oxydé et réduit (Figure 45).

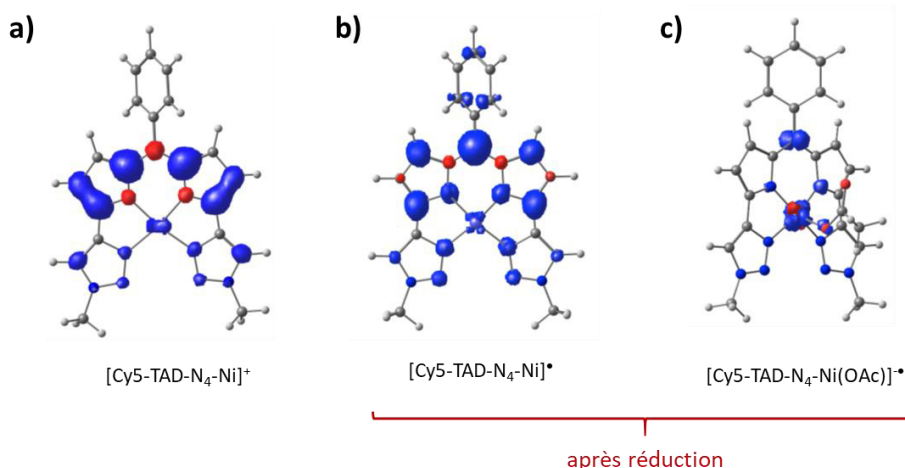


Figure 45 – Densité de spin calculée par DFT (méthode de calcul : BP86/Def2-TZVP) (a) sur le complexe oxydé (b) après réduction à un électron du complexe de nickel en considérant que l'acétate est dissocié du métal ; (c) après réduction à un électron du complexe de nickel en considérant que l'acétate est sur le métal – les groupements cyclopentyles ont été remplacés par des isopropyles pour simplifier les calculs

Ces résultats ont montré l'importance de la position du contre ion autour du métal sur la densité de spin. En effet, si le contre-ion acétate n'est pas lié au nickel (Figure 45, **b**), la charge est plutôt répartie sur le ligand, alors que si le contre-ion est coordonné au nickel (Figure 45, **c**), la densité électronique calculée est plutôt centrée sur le métal. En fonction des cas (par exemple du solvant), le radical anion ou le complexe de nickel (I) serait obtenu après réduction, respectivement.

Les données expérimentales obtenues par analyses UV-Vis sont compatibles avec la conclusion que l'anion acétate est lié au métal dans les solvants peu polaires et semble être dissocié dans les solvants plus polaires comme c'est le cas dans les conditions d'analyses électrochimiques. Dans le milieu électrolytique utilisé pour les mesures électrochimiques, la présence d'ions perchlorates en très large excès (0,1 M) peut également conduire à la dissociation de la liaison Ni-OAc. La réduction électrochimique a donc hypothétiquement lieu au niveau du ligand de  $[\text{Cy5-TAD-N}_4\text{-Ni}]^+$ , ce qui pourrait correspondre à l'espèce observée en RPE.

Des mesures complémentaires de voltampérométrie cyclique réalisées dans différents solvants ont par ailleurs montré que les vagues de réduction du complexe sont observées aux mêmes potentiels dans le dichlorométhane et dans le DMF. Ces résultats suggèrent donc que l'acétate n'est pas lié au métal en présence de TBAP (à 0,1 M) et donc que les deux réductions successives observées sur la figure Figure 42 sont centrées sur le ligand.

Dans cette hypothèse, la comparaison des caractéristiques des vagues de réduction du ligand **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** et du complexe **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)** démontre que la présence du métal facilite la réduction du ligand et stabilise le radical électrogénéré :

- Pour une vitesse de balayage à 100 mV/s, seule la réduction du complexe apparaît sous la forme d'une vague réversible
- La réduction du complexe est observée à un potentiel beaucoup moins négatif ( $\Delta E = 600$  mV) que celle du ligand libre. Cette différence importante est attribuée à l'effet électroattracteur du métal sur le ligand.

Il faut souligner que l'hypothèse de deux réductions successives centrées sur le ligand est corroborée par des tests de réactivité des formes réduites à un et deux électrons vis-à-vis du CO<sub>2</sub>. En effet, l'accès au nickel (I) permettrait d'envisager une certaine réactivité qui témoignerait d'une modification des voltampérogrammes. Or, l'absence de modification en présence de CO<sub>2</sub> est en effet compatible avec la formation de radicaux organiques.

L'attribution de ces deux vagues de réduction est par ailleurs cohérente avec les données disponibles dans la littérature puisqu'aucun complexe de Ni (I) ou Ni (0) à base de ligand DPM n'a été décrit à ce jour à notre connaissance. Un exemple récent de complexe DPM-nickel a permis de montrer qu'il était possible de réduire le complexe chimiquement par KC<sub>8</sub>, donnant ainsi l'accès au degré d'oxydation (I).<sup>111</sup> D'un point de vue électrochimique, le complexe n'a pas été étudié, ne nous permettant pas de comparer les propriétés.

Des analyses similaires sur le complexe de cuivre ont été menées.

### 2.2.2.3. Complexe de cuivre

Le complexe de cuivre a dans un premier temps été étudié en voltamétrie cyclique (Figure 46). Le voltampérogramme fait apparaître une vague de réduction irréversible à  $E_p = -0,6$  V suivie de plusieurs vagues non réversibles de plus faibles intensités. Plusieurs vagues d'oxydation irréversibles sont également observées entre +0,6 et 1,5 V. Toutes les vagues observées demeurent totalement irréversibles à toutes les vitesses de balayage accessibles (0,1 à 40 V/s).

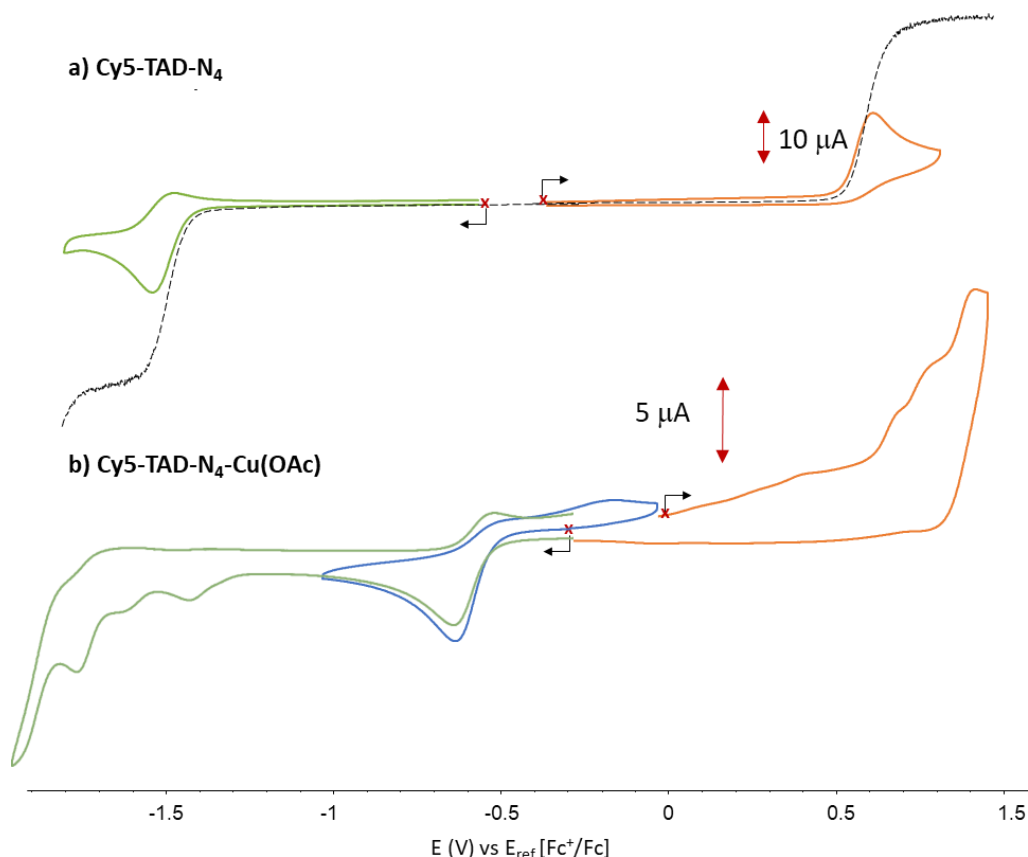


Figure 46 - Voltampérommes cycliques de **a) Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** et de **b) Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)** en solution dans le dichlorométhane (0.5 mM, électrolyte : TBAP 0.1 M) enregistrés en boîte à gants avec une électrode de travail en carbone vitreux ( $\phi = 3$  mm,  $E$  vs  $Fc^+/Fc$ ,  $\nu = 0.1$  V/s) ; courbes noires enregistrées avec une électrode tournante en carbone vitreux ( $\phi = 3$  mm,  $\nu = 10$  mV/s, 550 rpm).

La forme réduite du complexe **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)** semble être donc moins stable que celle du complexe de nickel. Des analyses spectroélectrochimiques conduites dans une cellule de type couche mince (trajet optique de 0,5 mm) ont permis de confirmer la faible stabilité des espèces oxydées et réduites (Figure 47).

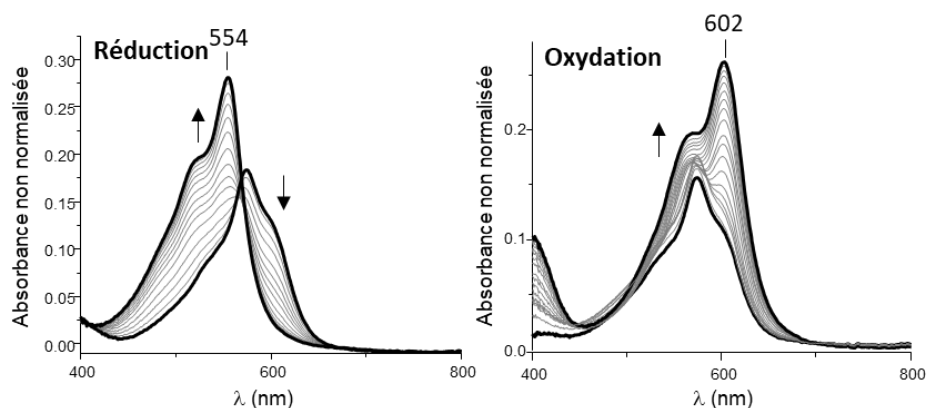


Figure 47 - Spectres d'absorption UV-visible enregistrés pendant la réduction à un électron de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)** dans le dichlorométhane (TBAP 0.1 M) à 25 °C. Les mesures ont été faites dans une cellule spectroélectrochimique à couche fine (0.5 mm, gauze en platine).

Contrairement aux données collectées dans les mêmes conditions avec le complexe de nickel (Figure 43), les spectres enregistrés lors de l'oxydation ou de la réduction de

**Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)** ne présentent pas de point isobestique. La réduction mono-électronique de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)** conduit par ailleurs à l'apparition d'une bande à  $\lambda = 554$  nm dont les caractéristiques sont comparables à celles observées lors de la réduction à un électron du ligand **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>**. Ces résultats nous conduisent donc à conclure que la forme réduite du complexe de cuivre évolue en solution à l'échelle de temps de l'électrolyse pour libérer le ligand libre réduit.

La première vague à  $E_p = -0,6$  V correspond potentiellement à la réduction  $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ . Dans cette hypothèse, l'irréversibilité de la vague suggère l'incapacité du ligand à stabiliser le cation cuivre (I) qui requiert généralement un environnement tétraédrique. Deux possibilités sont alors envisageables dans le solvant non-coordinant (Schéma 42). Dans le cas de la voie **a)**, le réarrangement des molécules pour obtenir un complexe  $\text{ML}_2$  conduirait à la libération d'un ion  $\text{Cu}^+$  dans le milieu. L'hypothèse de la distortion de la géométrie plan carré du complexe en une géométrie tétraédrique déformée est la plus probable (voie **b)**). Cette réorganisation s'accompagne alors d'une énergie non négligeable, entraînant l'irréversibilité de la vague, et la décomplexation. Cependant, ces hypothèses n'expliquent pas le fait de l'observation de la forme réduite du ligand. En effet, la réduction mono-électronique du ligand présentée précédemment a lieu à potentiel plus négatif que celui appliqué lors de cette analyse. Il est possible d'imaginer alors un échange d'électron entre le  $\text{Cu}^{\text{I}}$  et le ligand, pour conduire au ligand mono-réduit et à la libération de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

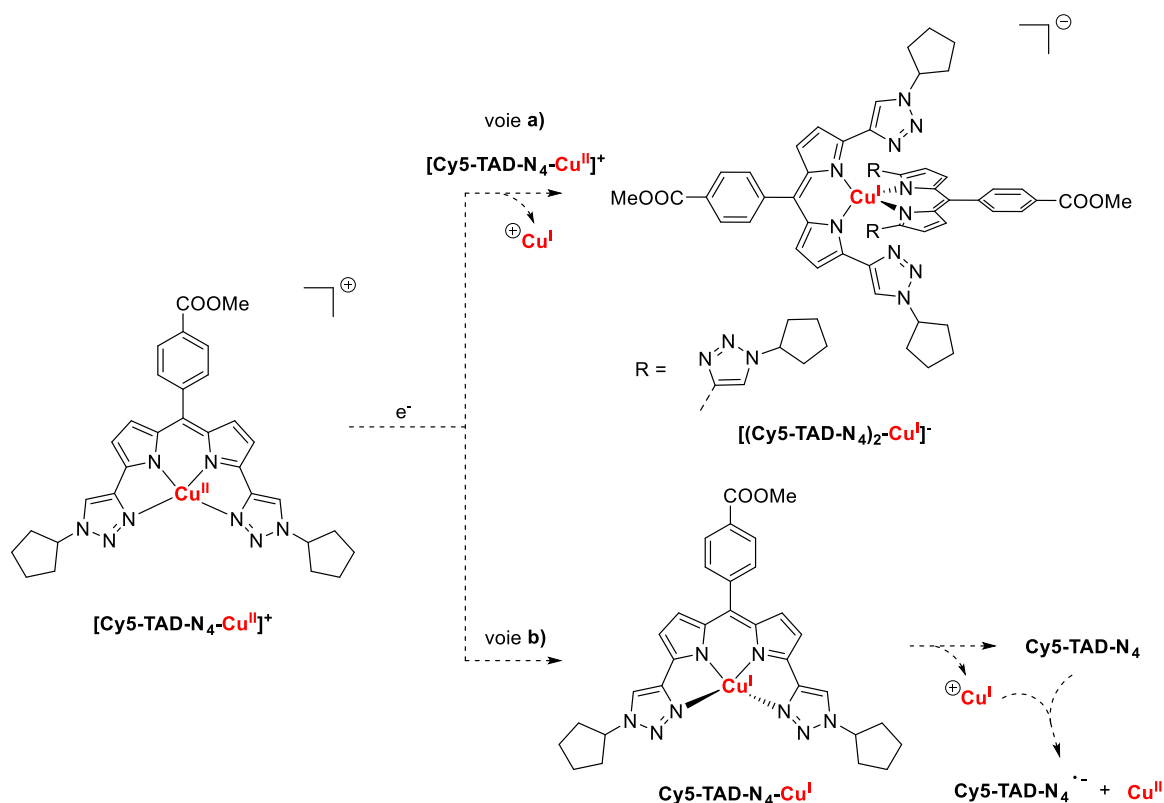


Schéma 42 - Possibilités dans la réduction à un électron du complexe de cuivre

Il est notable que la première vague de réduction gagne en réversibilité lorsque l'étude est réalisée dans un solvant coordinant comme l'acétonitrile confirmant l'hypothèse de la déformation de l'environnement plan carré. En effet, l'acétonitrile peut venir faiblement coordiner le métal afin de le stabiliser, ou un échange de ligand entre les triazole et le solvant peut avoir lieu (Figure 48). Par ailleurs, les contre-ions acétates ne semblent pas être en interaction avec le métal (analyse RPE qui confirme l'environnement plan carré et absence de solvatochromisme).

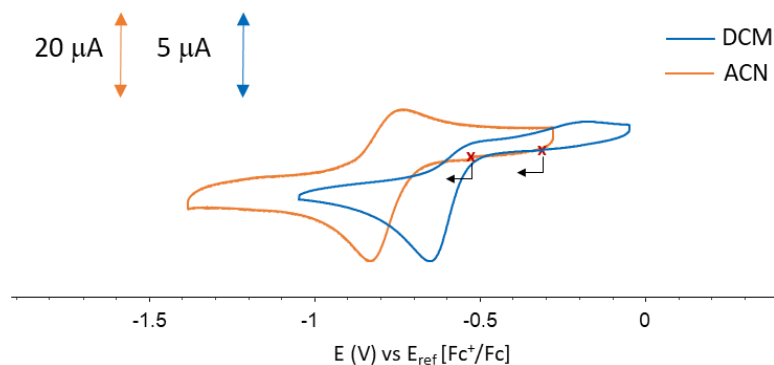


Figure 48 - Voltampérogrammes cycliques de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)** en solution dans différents solvants (0.5 mM, électrolyte : TBAP 0.1 M) enregistrés en boîte à gants avec une électrode de travail en carbone vitreux ( $\phi = 3$  mm, E vs  $Fc^+/Fc$ ,  $\nu = 0.1$  V/s)

Il est difficile de confirmer la nature des espèces formées lors de la réduction mono-électronique du complexe. L'accès au cuivre (I) semble être envisageable, compte tenu du potentiel standard du couple  $Cu^{II}/Cu^I$  ( $E^\circ = +0,16$  V), avec une stabilisation du métal par le ligand. Les espèces observées par spectroélectrochimie n'ont pas été définies, et seules des hypothèses ont été émises.

Du côté de l'oxydation, plusieurs vagues mal définies sont présentes. Les ions acétates, présents en quantité stœchiométrique, s'oxydent également dans cette gamme de potentiels. Il n'est alors pas possible de conclure.

### 3. Conclusion du chapitre

Durant ce projet, le ligand **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** a été synthétisé et l'étude des complexes de cuivre et de nickel a ensuite été réalisée. L'ensemble des résultats obtenus pendant ce projet est résumé dans le Schéma 43. La synthèse du ligand **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** a été adaptée du protocole développé par notre équipe en 2015. Le composé d'intérêt a été obtenu avec un rendement de 28% sur six étapes, en ayant recours à la purification sur colonne de chromatographie uniquement trois fois. Deux complexes ont été formés à partir de ce ligand, **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)** et **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)**. Malheureusement, le complexe de cuivre (I) n'a pas été observé.



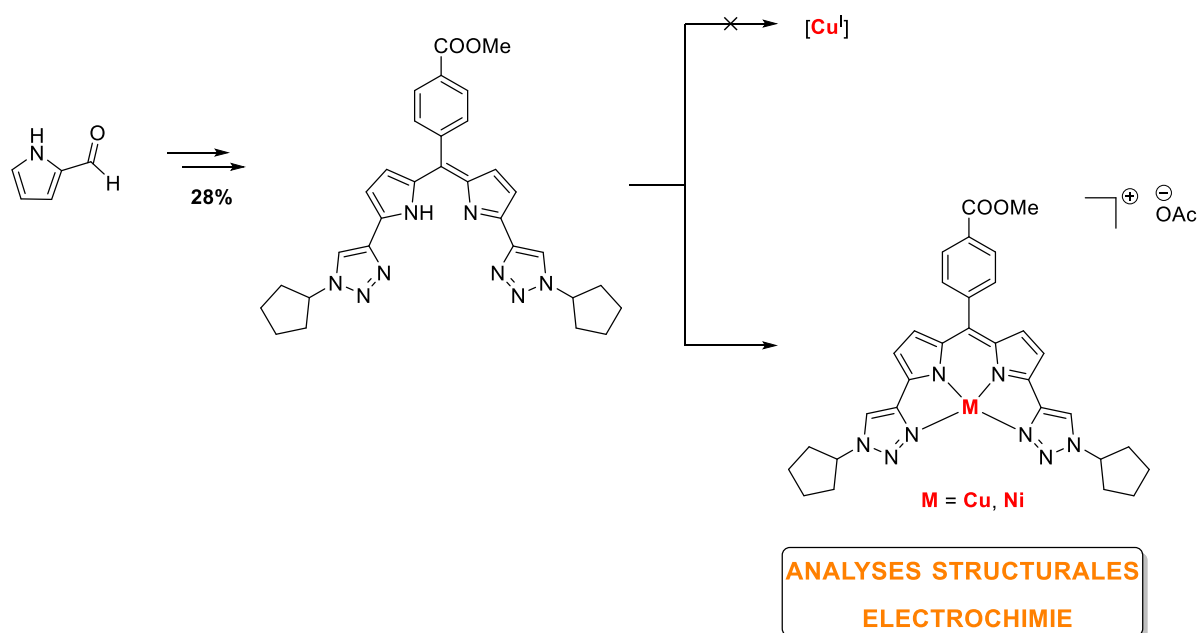


Schéma 43 - Résumé des résultats obtenus pendant ce projet

Ces complexes ont ensuite été caractérisés de diverses manières. Pour le complexe de nickel, l'analyse des mono-cristaux a montré un environnement plan carré à l'état solide, qui n'est pas retrouvé en solution. Pour le complexe de cuivre, la RPE est en accord avec les hypothèses (plan carré, coordiné par quatre atomes d'azote). Une analyse de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse a permis de montrer qu'en phase gazeuse, les complexes ont des structures très proches.

Enfin, l'électrochimie du ligand et des complexes a été présentée et les vagues d'oxydation et de réduction principales sont résumées dans le Tableau 4.

Composé	Solvant	Potentiels de réduction		Potentiels d'oxydation
		$E_{red,2}$	$E_{red,1}$	$E_{ox,1}$
<b>Cy5-TAD-N<sub>4</sub></b>	DCM	-2 V <sup>b</sup>	-1,63 V <sup>b</sup>	0,51 V <sup>b</sup>
<b>Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)</b>	DCM	-1,74 V	-1,03 V	0,69 V <sup>b</sup>
<b>Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)</b>	DCM	Non définissable	-0,64 V	Non définissable
<b>Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)</b>	ACN	Non définissable	-0,80 V	Non définissable
<b>Complexe de TAD-Zn<sup>a</sup></b>	DMF	-1,72 V	-1,5 V	0,65 V

Tableau 4 - Potentiels de pic d'oxydation et de réduction des produits de métallations (1 mM) enregistrée en BAG en solvants organiques (électrolytes : 0,1 M TBAP) par voltampérométrie cyclique avec électrode de travail en carbone vitreux ( $\phi = 3$  mm, E vs. Fc<sup>+</sup>/Fc,  $\nu = 0.1$  V/s). <sup>a</sup>Développé et analysé par Dr. Charles Guérin <sup>b</sup>Vagues irréversibles,  $E_p$  mesurés

L'oxydation mono-électronique du ligand conduit à la formation de l'espèce protonée par abstraction d'hydrogène du solvant mais il n'a pas été possible de conclure quant à l'espèce formée en réduction. Dans le cas du complexe de nickel, la réduction à un électron a suscité de nombreuses questions. Grâce aux calculs théoriques et à la comparaison avec un complexe de zinc

ressemblant, il a été possible de conclure que la réduction a lieu au niveau du ligand formant ainsi une espèce radicalaire instable à l'échelle de temps de l'électrolyse. Dans le cas du complexe de cuivre, la réduction centrée sur le métal ne permet pas d'obtenir une vague réversible dans un solvant non coordinant, avec probablement la démétallation du complexe. Enfin, dans le cas des oxydations des deux complexes, la présence d'ions acétates n'a pas permis d'observer des vagues bien définies.

Ces complexes ont été étudiés rapidement en électrocatalyse de réduction du CO<sub>2</sub> et n'ont montré aucun résultat encourageant. Le complexe de cuivre a également été étudié pour sa cytotoxicité face aux cellules cancéreuses (en collaboration avec Dr. Guillaume Octobre, ICBMS). Malheureusement le manque de solubilité du complexe en phase aqueuse n'a pas permis la poursuite du projet.

Les complexes triaza-carbènes ont donc été étudiés par la suite, avec la synthèse du ligand **TAD-N<sub>3</sub>C**.



---

## *Chapitre III*

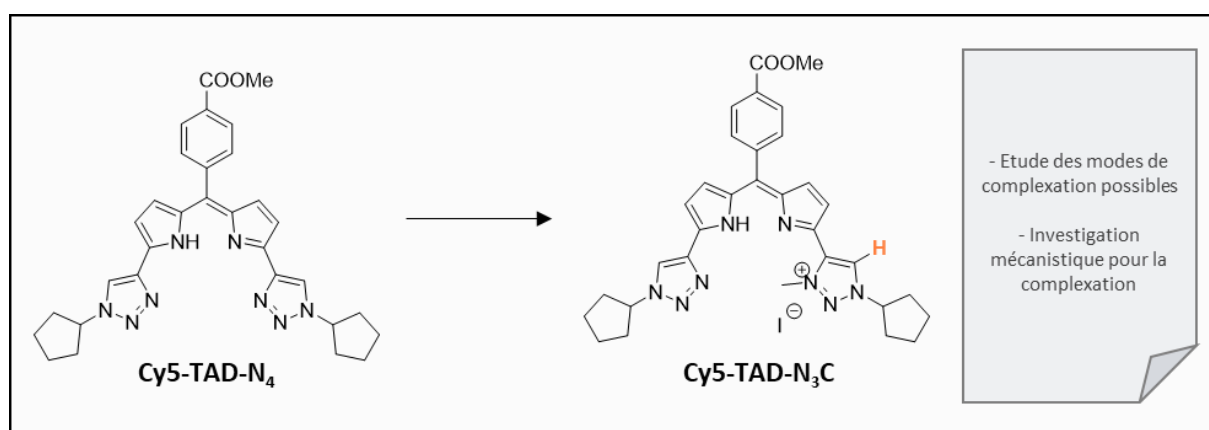
*Ligand **TAD-N<sub>3</sub>C** :  
formation de complexes et  
investigation mécanistique*

---

## Chapitre III. Ligand TAD-N<sub>3</sub>C : formation de complexes et investigation mécanistique

### 1. Introduction et état de l'art

Les ligands tétradentes **TAD-N<sub>3</sub>C** sont des sels de triazolium issus des ligands **TAD-N<sub>4</sub>** qui peuvent être facilement déprotonés pour conduire aux carbènes mésoioniques (Schéma 44). L'objectif du projet présenté dans ce chapitre consiste en l'étude de la métallation de ce nouveau ligand par des métaux de transition (cuivre, nickel, argent, palladium) et à la compréhension mécanistique de la complexation.



Dans ce chapitre, après une étude bibliographique sur les ligands carbéniques, les résultats obtenus seront présentés.

#### 1.1. Généralités sur les carbènes

Un carbène est un carbone divalent possédant à la fois un doublet non liant et une lacune électronique, ce qui lui confère un caractère d'acide de Lewis et de base de Lewis. Cette espèce naturellement instable et donc très réactive, peut être stabilisée sous forme de métallocomplexe. Il existe plusieurs types de carbènes qui possèdent des propriétés électroniques assez différentes. Par exemple, les carbènes de Fischer et de Schrock sont parmi les plus connus (Figure 49).<sup>112,113</sup>

Le carbène de Fischer complexe un métal qui est généralement lié à un groupement électroattracteur (liaison C=O par exemple) ; celui de Schrock complexe plutôt un métal lié à un groupement électrodonneur, ce qui lui confère un caractère plus nucléophile. Ainsi, les carbènes de Fischer sont de bons ligands pour les métaux à bas degré d'oxydation alors que les carbènes de Schrock seront meilleurs pour ceux à haut degré d'oxydation. Les carbènes de Schrock ont

notamment été utilisés par Grubbs *et coll.* dans le but de développer des catalyseurs de métathèse des oléfines.<sup>114</sup>

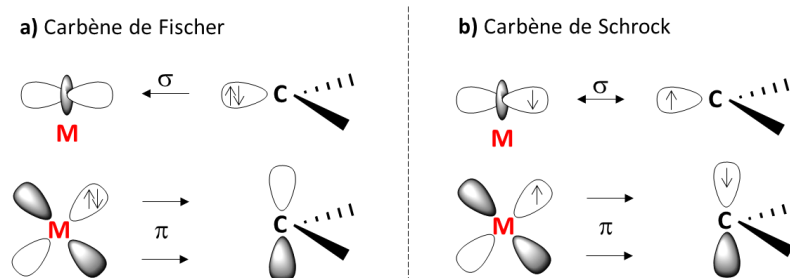


Figure 49 - Propriétés électroniques des carbènes de a) Fischer et b) Schrock dans les métaux de transition

Les groupements les plus étudiés ces dernières années sont les carbènes *N*-hétérocycliques (NHC), et notamment les 2-imidazolyliènes. De par leur facilité d'accès, mais également pour leur effet bénéfique en catalyse organométallique, ces composés ont été la source de nombreux projets de recherche. Les NHC présentent la propriété d'être fortement  $\sigma$ -donneurs,  $\pi$ -donneurs et  $\pi$ -accepteurs.<sup>115</sup> Récemment, d'autres carbènes *N*-hétérocycliques ont été étudiés, notamment les triazolyliènes (Figure 50), qui sont plus nucléophiles que les NHC. Ce sont ces groupements qui seront à l'étude dans ce chapitre.

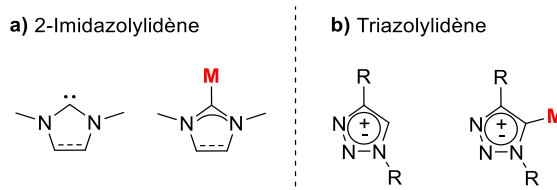


Figure 50 - Représentation générique des ligands a) 2-Imidazolyliène et b) Triazolyliène et de leurs complexes de métaux de transition

Les triazolyliènes sont des carbènes dits « anormaux ». En effet, il n'est pas possible d'établir une forme de résonance qui permette de vraiment décrire les charges qui sont délocalisées. Ce comportement est en adéquation avec le terme « mésoionique » défini par IUPAC. Lorsque qu'un hétérocyclique est dit « mésoionique », il possède une charge positive et une charge négative, délocalisées sur l'ensemble du cycle aromatique ; c'est pourquoi les triazolyliènes font partie de la catégorie des MICs (*MesoIonic Carbenes*).<sup>116</sup>

## 1.2. Les ligands triazolyliènes et leurs complexes

### 1.2.1. Voies d'accès

Les premiers complexes utilisant les triazolyliènes comme ligands ont été découverts par Albrecht *et coll.* en 2008.<sup>117</sup> Ils ont depuis été développés par de nombreuses équipes. Leur voie

d'accès est très simple, et consiste en l'alkylation de la position 3 d'un 1,2,3-triazole pour conduire au sel de triazolium correspondant (Schéma 45).

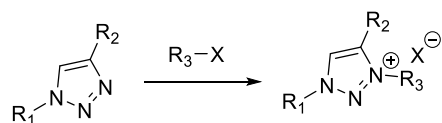


Schéma 45 - Alkylation de la position 3 du 1,2,3 triazole

Ensuite, il existe trois principales méthodes pour complexer un métal : par génération du carbène libre, par métallation directe ou encore par transmétallation (Schéma 46).

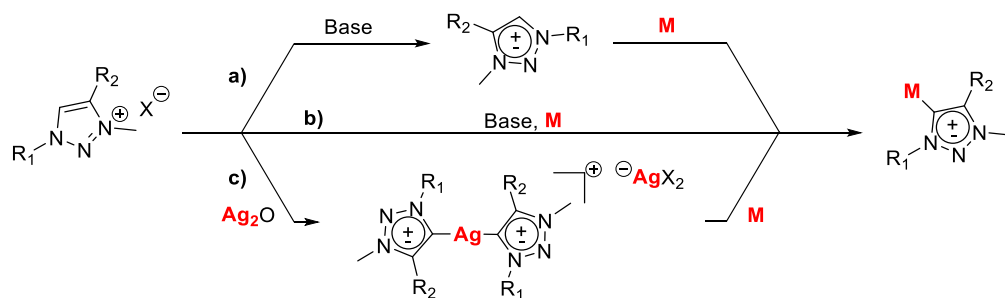


Schéma 46 - Voies d'accès principales pour obtenir un complexe triazolylidène-métal

Pour la génération du carbène libre (voie **a**)), il faut utiliser une base qui permette de déprotoner le carbone du cycle triazolium. La stabilité du produit intermédiaire dépend de la nature des substituants  $R_1$  et  $R_2$ .<sup>118</sup> Les substituants aromatiques apportent plus de stabilité que les substituants alkyles. Etant très dépendante de l'environnement du groupement triazolium, cette voie est très peu utilisée. La voie **b**) consiste en la métallation directe du sel de triazolium : la base et la source de métal sont introduites en même temps dans le milieu réactionnel, la déprotonation et la complexation ont lieu de manière concertée. Les bases utilisées sont souvent des bases oxygénées telles que  $K_2CO_3$ , NaOAc, *t*BuOK mais certains utilisent des bases plus fortes telles que KHMDS par exemple. Enfin, la voie la plus exploitée jusqu'à maintenant est la transmétallation d'un complexe d'argent obtenu intermédiairement (voie **c**)). L'oxyde d'argent est souvent utilisé car il joue à la fois le rôle de base et de source de métal. Par ailleurs, si le contre ion  $X^-$  du sel de triazolium n'est pas coordinant ( $TfO^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ), il est nécessaire d'ajouter une source d'halogénure afin de stabiliser le complexe (chlorure de tétraméthylammonium par exemple).<sup>119</sup> Ici, le complexe d'argent a été représenté comme un complexe dimère cationique, mais il est en équilibre en solution avec l'espèce neutre carbène-AgX comme c'est le cas pour les imidazolylidènes, sans avoir d'effet négatif sur la transmétallation.<sup>120</sup>

En 2018, Albrecht *et coll.* ont publié une revue recensant les complexes décrits dans la littérature.<sup>119</sup> Les métaux les plus étudiés sont le palladium, l'iridium, le rhodium, le ruthénium et l'or, connus pour stabiliser grandement la liaison métal-carbène. Le cuivre a également fait l'objet

de quelques publications alors que le fer, le nickel, l'argent ou encore le platine sont peu représentés.

Les métaux étudiés dans ce chapitre sont le cuivre pour la métallation directe, l'argent, le nickel et le palladium dans le cas de la transmétallation. Le sujet étant très large, l'étude bibliographique présentée ici a été limitée à ces quatre métaux de transition.

### 1.2.2. Palladium, argent, cuivre et nickel

Le palladium est le métal le plus largement étudié avec ce type de ligand. Ainsi, sa coordination a été plus étudiée. Les complexes de Pd sont généralement obtenus par transmétallation. Il est important de souligner que le choix des conditions expérimentales est un paramètre clé, pouvant conduire à des résultats très différents (Schéma 47).

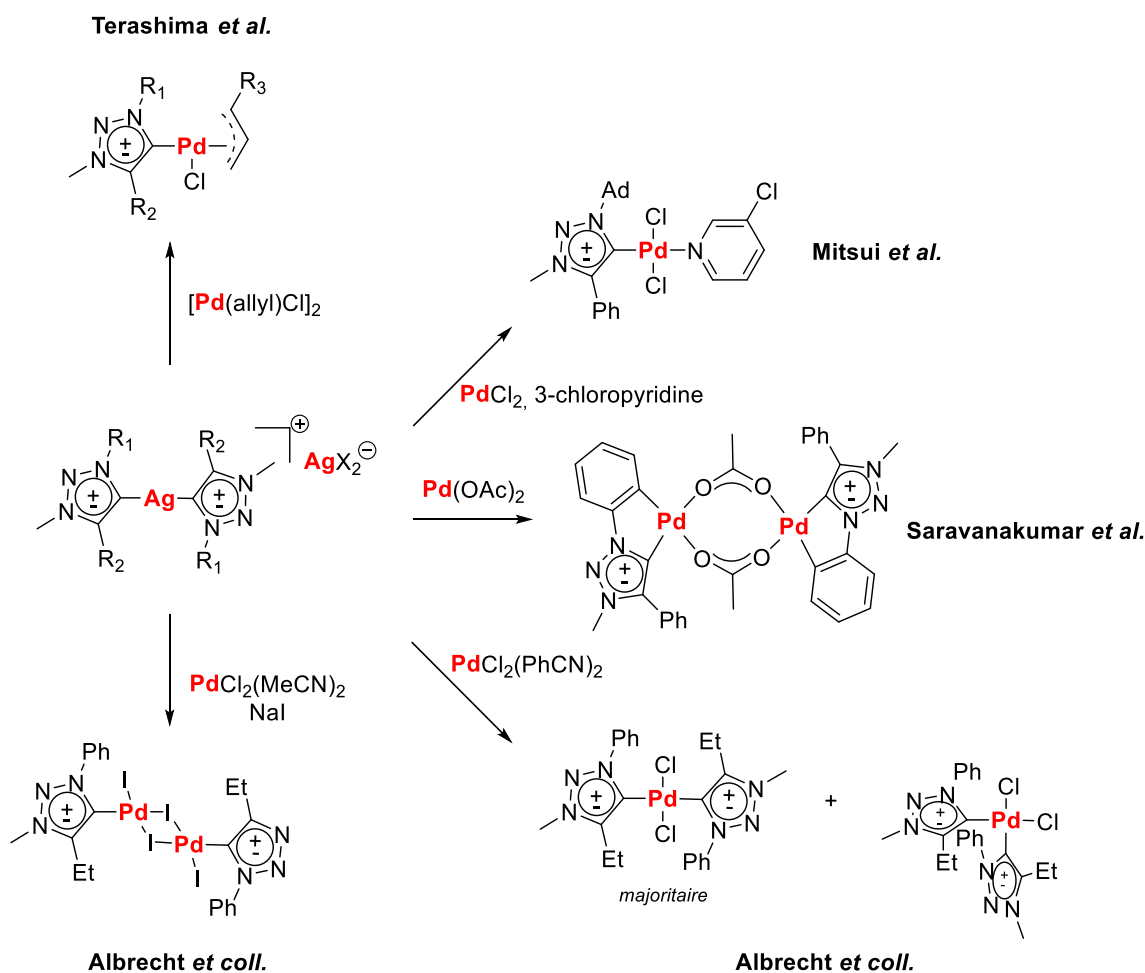


Schéma 47 - Différents complexes de palladium obtenus en fonction des conditions utilisées

En présence d'un autre ligand dans le milieu réactionnel, il est possible d'obtenir le complexe hétéroleptique. Par exemple, Terashima *et al.*, ont proposé en 2012 un complexe  $\pi$ -allyl en utilisant  $[Pd(allyl)Cl]_2$  comme source métallante.<sup>121</sup> En 2015, Mitsui *et al.* ont obtenu un complexe ressemblant au PEPPSI, avec la *m*-chloropyridine comme deuxième ligand.<sup>122,123</sup> Lorsqu'un contre



ion coordinant tel que l'acétate est utilisé, il est possible d'obtenir des dimères, pontés. C'est ce qu'ont montré Saravanakumar *et al.* en 2011.<sup>124</sup> Dans le cas de l'utilisation de PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>, des complexes homoleptiques peuvent être obtenus, comme l'ont montré Albrecht *et al.* en 2011.<sup>125</sup> Ce même groupe a également démontré la possibilité d'ajouter des ions iodures dans le milieu réactionnel pour obtenir des complexes dimériques.

Ces complexes ont surtout été étudiés pour des applications en catalyse, pour améliorer les performances des catalyseurs existants, dans des réactions telles que les couplages croisés de Suzuki-Miyaura,<sup>126,121</sup> Sonogashira,<sup>127</sup> dans des réactions d' $\alpha$ -arylation de cétones,<sup>128</sup> ou encore en réaction d'hydrogénation asymétrique.<sup>129</sup>

Les complexes d'argent n'ont été que très rarement isolés, la plupart du temps utilisés comme intermédiaires de synthèse. Quelques exemples intéressants d'un point de vue de la géométrie du complexe ont été proposés en Figure 51. Le complexe obtenu par Heath *et al.* présente un mode de coordination linéaire autour du métal, avec le contre-ion iodure lié au métal.<sup>120</sup> Dans le cas du complexe proposé par Cai *et al.* en 2011, c'est une structure tétramérique qui est obtenue à l'état solide, avec un environnement en forme de T autour de chaque atome d'argent.<sup>130</sup> Les pyrroles en  $\alpha$  du groupement triazolylidène contribuent à la stabilisation du complexe. Il est important de noter aussi que cette structure remarquable présente une liaison Ag-Ag. Enfin, Keske *et al.* ont décrit une structure cationique dimérique à l'état solide, avec un atome d'argent coordonné par deux carbènes.<sup>131</sup>

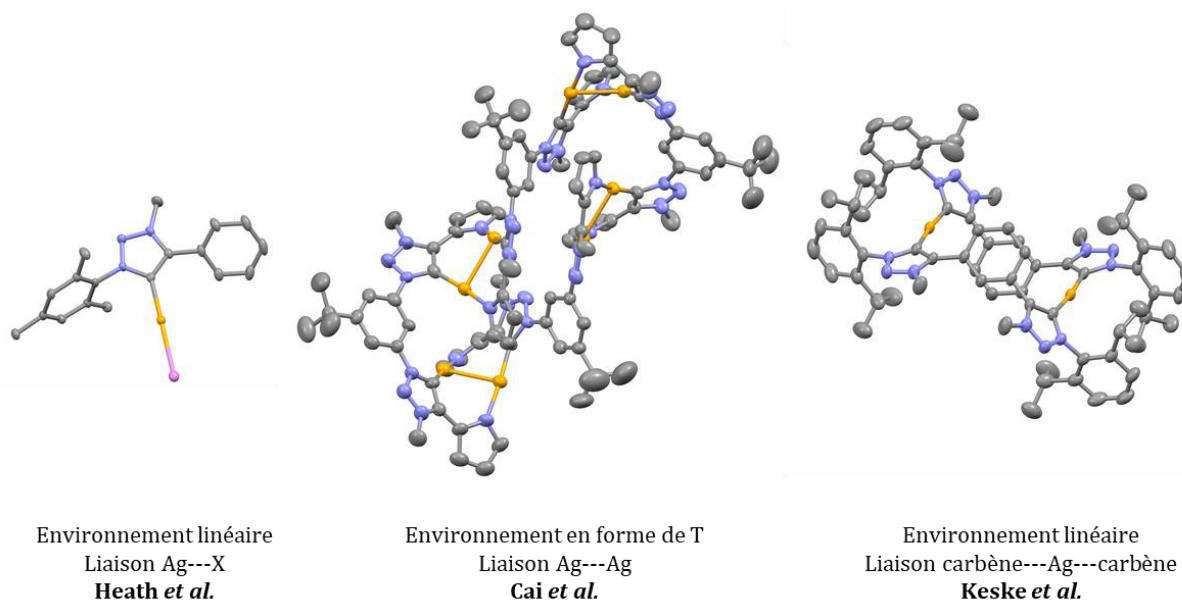


Figure 51 - Exemples clichés de diffraction des rayons X de complexes triazolylidène-Ag présentant des géométries différentes – les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

L'ensemble de ces complexes ont été utilisés comme intermédiaires avant transmétallation vers un métal choisi. La structure originale n'est alors pas retrouvée dans le complexe final, ce qui

suggère que la structure en solution n'est pas la même qu'à l'état solide, et qu'un équilibre existe, comme l'ont proposé Heath *et al.*<sup>120</sup>

Les complexes triazolylidènes-Ni n'ont été que très peu étudiés. Leur accès a été essentiellement réalisé par métallation directe, comme l'ont proposé Albrech *et coll.* en 2016.<sup>132</sup> A partir du sel de triazolium, le nickelocène permet la déprotonation puis la métallation du carbène (Schéma 48). Après purification sur colonne de chromatographie sur silice, ce qui démontre de la stabilité du complexe, il est obtenu avec 44% de rendement.

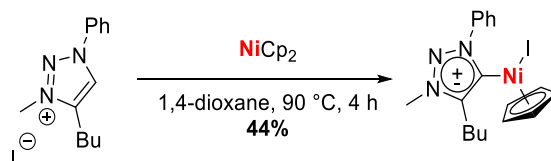


Schéma 48 - Métallation directe au nickel

En 2014, Bertrand *et coll.* ont isolé des complexes de cuivre (I), (II) et nickel (II) à partir d'un sel carbazole-bistriazolium, qui conduit au ligand pince bis-carbénique.<sup>133</sup> Ils ont montré qu'il était possible d'isoler le carbène libre, mais qu'il était plus facile de réaliser la synthèse à partir d'un sel de triazolium stable. Les complexes ont donc été obtenus par métallation directe, en utilisant KHMDS comme base (Schéma 49). Le complexe de nickel a été obtenu sous forme d'hydruure alors que les complexes de cuivre ont été obtenus neutres sans autre ligand pour le Cu(I) et sous forme de chlorure pour le Cu(II). C'est l'un des seuls exemples de ligand chélatant à base de triazolylidène décrits à notre connaissance.

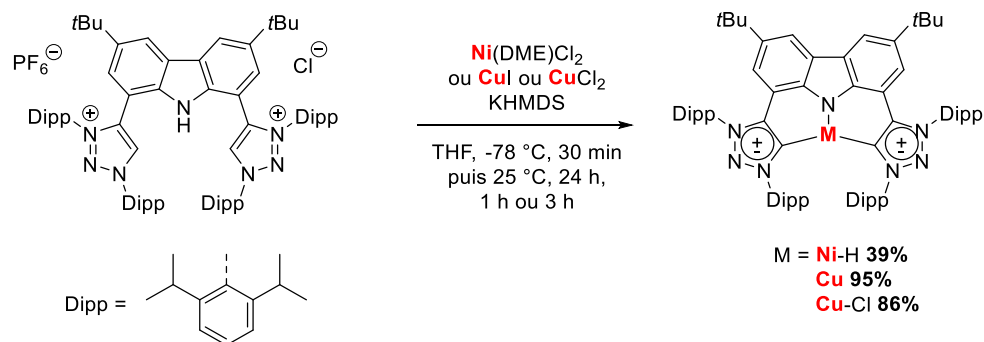


Schéma 49 - Formation de ligands pinces à base de cuivre et nickel par métallation directe

Certains complexes ML<sub>2</sub> homoleptiques de cuivre (I) sont décrits dans la littérature, comme c'était le cas pour les complexes triazolylidène-argent. Par exemple, Hohloch *et al.* ont obtenu plusieurs dimères homoleptiques (Schéma 50).<sup>134</sup>

## Ligand TAD-N<sub>3</sub>C : formation de complexes et investigation mécanistique

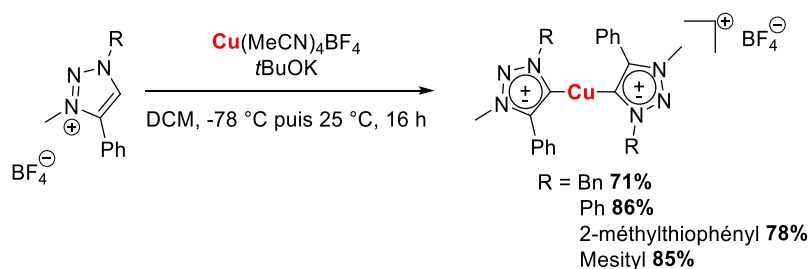


Schéma 50 - Formation d'un complexe homoleptique de cuivre (I)

Dans le cas de l'utilisation de CuI comme source de métal, c'est le complexe neutre carbène-CuX qui est obtenu. Ces résultats montrent une fois de plus l'influence des agents de métallation sur la structure des métallocomplexes obtenus. Il est également possible d'utiliser Cu<sub>2</sub>O dans le cas de l'utilisation du cuivre (I). Cependant, dans ce cas, il est nécessaire de chauffer (Schéma 51).<sup>135</sup>

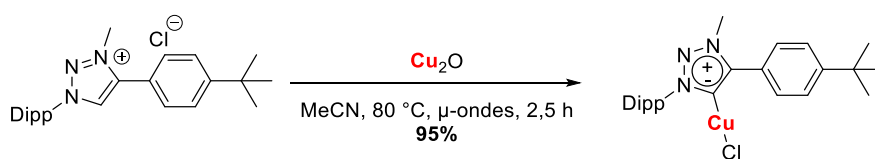


Schéma 51 - Complexation du cuivre (I) par utilisation de l'oxyde cuivreux

Cet état de l'art démontre qu'il est possible d'obtenir facilement des complexes triazolylidène-métal dans des conditions assez reproductibles d'un métal à l'autre. Cependant, la présence de contre-ions coordinants, ou d'additifs dans le milieu peut conduire à des structures très différentes.

Dans notre cas, le ligand **TAD-N<sub>3</sub>C** est un ligand chélatant tétradente. Il faudra donc prendre en compte non plus deux mais trois systèmes complexants : le cœur dipyrrométhène (DPM), le triazolylidène et le triazole (Figure 52) ; la difficulté se trouve en les particularités de chacune, avec notamment des problématiques de pKa.

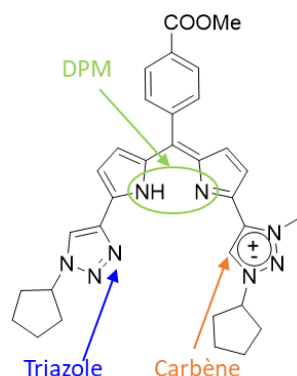


Figure 52 - Différents sites complexants de Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C après déprotonation du triazolium

Dans ce chapitre, les synthèses du ligand et des complexes seront présentées. Dans un premier temps, la métallation directe du ligand au cuivre (I) sera proposée, s'en suivra celle au cuivre (II).

Dans un second temps les résultats concernant la transmétallation pour accéder aux complexes de cuivre (II), nickel et palladium seront développés.

## 2. Synthèses & complexations

### 2.1. Etude sur le ligand

Le sel de triazolium **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** a été obtenu par méthylation de la molécule **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** dans le toluène à 65 °C pendant 24 heures, selon la méthodologie développée au sein de notre équipe.<sup>3</sup>

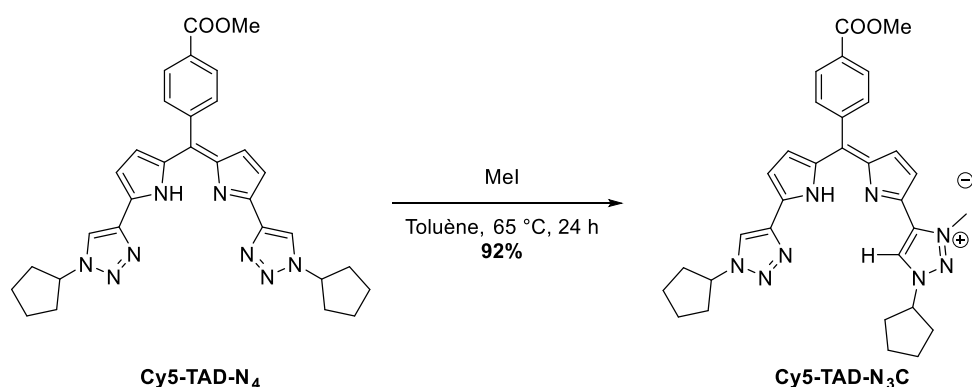


Schéma 52 - Obtention de **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** à partir de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>**

Le composé a été obtenu avec 92% de rendement. La structure de **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** a été confirmée notamment par analyse RMN <sup>1</sup>H témoignant de la désymétrisation de la molécule. Il est intéressant de noter qu'à cette température, aucune trace du composé bis-méthylé n'est observée.

L'étude par RMN <sup>1</sup>H de la déprotonation du sel de triazolium a été réalisée afin de sélectionner une base efficace pour la génération du carbène. Comme nous l'avons vu précédemment dans l'état de l'art, les bases oxygénées plutôt faibles telles que K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou l'acétate de sodium sont couramment utilisées. Le triazolium **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** a été mis en solution dans l'acétone-*d*<sub>6</sub> (trop peu acide pour être énoalisée dans ces conditions expérimentales) préalablement dégazée, en présence d'un excès de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhydre. Après une heure au reflux, D<sub>2</sub>O a été ajouté, afin de deutérer les positions déprotonées (Schéma 53).

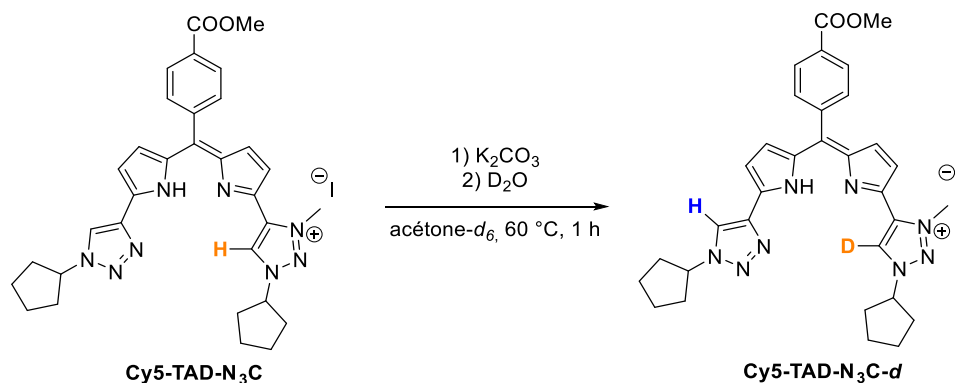


Schéma 53 - Deutération du sel de triazolium après déprotonation par  $K_2CO_3$

L'analyse RMN  $^1H$  du composé obtenu a bien mis en évidence la deutération du carbène par absence de signal (Figure 53, en orange) et le léger blindage du proton du cycle triazole (en bleu), montrant l'influence du noyau deutérium.

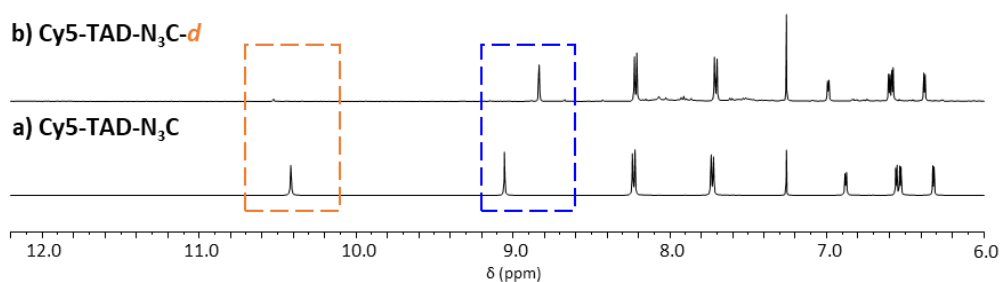


Figure 53 - Spectres RMN  $^1H$  de a) **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** et b) **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-d** (500 MHz,  $CDCl_3$ ) – les spectres ont été zoomés entre 6 et 12 ppm pour plus de clarté

L'analyse par spectrométrie de masse du composé a permis de valider la formation du composé **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-d** grâce à la différence de distribution isotopique. Le proton du dipyrrométhène (NH) ne semble pas être échangé avec le deutérium comme ce serait le cas avec des fonctions amines par exemple, probablement à cause de la trop faible basicité de  $K_2CO_3$ . Ce résultat a donc permis de montrer que l'utilisation d'une base faible comme  $K_2CO_3$  ( $pK_a = 10,25$ ), permet d'obtenir le carbène libre en solution.

En premier lieu, **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** a été mis en présence de cuivre (I) puis de cuivre (II) dans le cas de la métallation directe. Ces résultats seront présentés dans un premier temps. Ensuite, l'étude de la transmétallation sera détaillée.

## 2.2. Métallation directe

### 2.2.1. Cuivre (I)

La métallation au cuivre (I) a été étudiée, en tenant compte des problèmes rencontrés lors de la métallation sur le ligand **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>**. Dans ce cas, il est peu probable que le cœur dipyrrométhène soit impliqué dans la coordination du centre métallique pour former **Cy5-TAD-**

**N<sub>3</sub>C-Cu-1**, toujours à cause de problèmes de géométrie (Schéma 54, voie **a**)). Compte tenu des résultats proposés dans la littérature, le composé **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Cu-2** peut être attendu avec une géométrie linéaire, par coordination par le carbène (Schéma 54, voie **b**)). Cependant, il est également possible d'envisager la formation de polymères de coordination **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Cu-3** dans ce cas, l'azote du triazole voisin étant libre (Schéma 54, voie **c**)). Par extension de ce raisonnement, il est possible d'obtenir un complexe discret **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Cu-4**, avec la coordination linéaire par le carbène et le triazole (Schéma 54, voie **d**)).

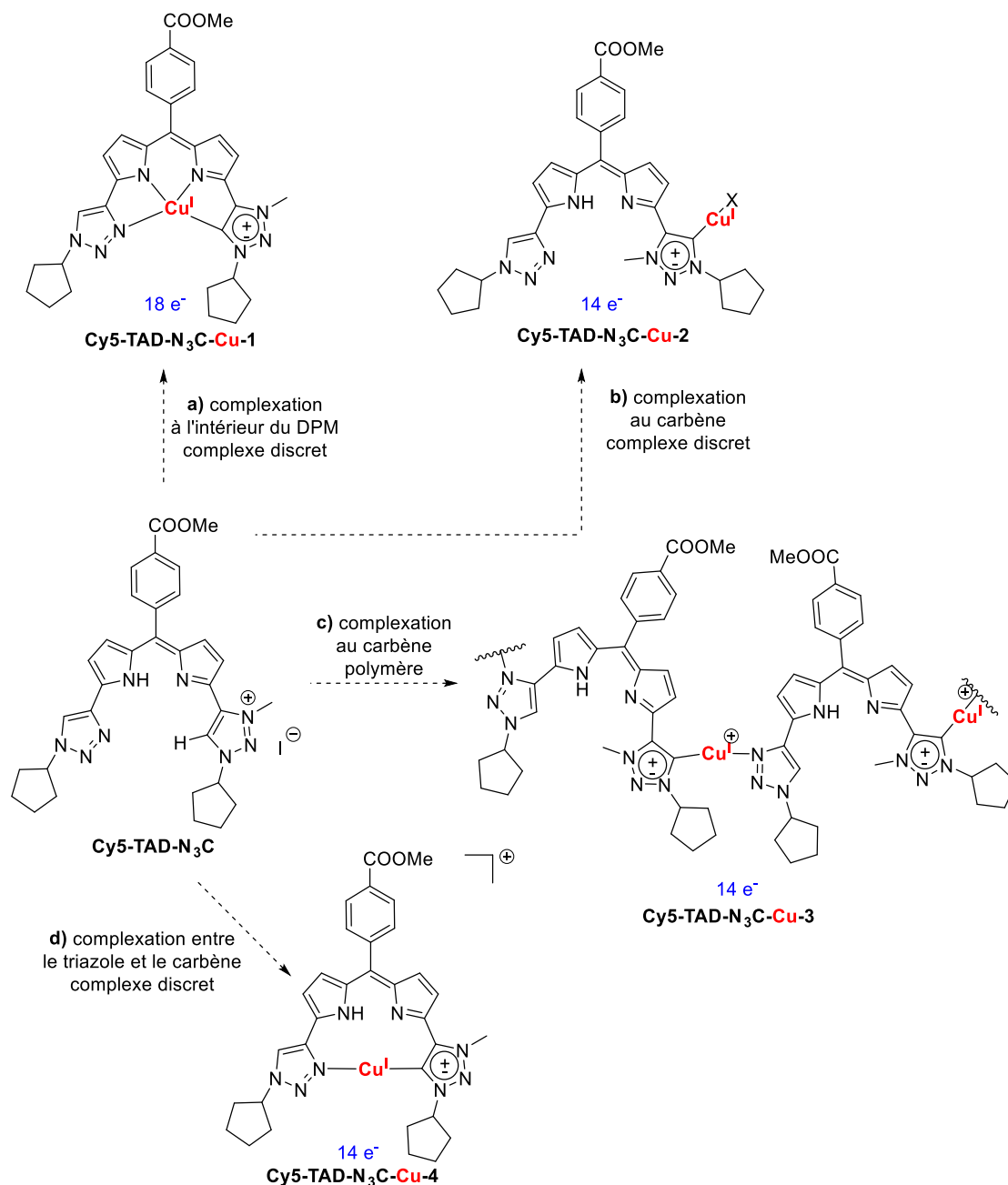


Schéma 54 - Possibilités de complexation au cuivre (I)

Il est difficile de prédire quelle espèce pourrait être formée. Les conditions réactionnelles mises en œuvre dans le but d'obtenir le complexe de cuivre (I) sont résumées dans le Tableau 5.

Entrée	Source de cuivre	Base	Solvant	T°
1	CuI	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2 éq.)	MeCN	60 °C
2	CuI	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10 éq.)	MeCN	25 °C
3	CuI	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10 éq.)	Acétone	60 °C
4	Cu <sub>2</sub> O	-	DCM	40 °C
5	Cu <sub>2</sub> O	-	Toluène	110 °C
6	Cu <sub>2</sub> O	-	H <sub>2</sub> O	100 °C

Tableau 5 - Conditions réactionnelles mises en oeuvre dans le but d'obtenir le complexe de cuivre (I) – Les conditions des entrées 1, 2 et 3 ont été adaptées des protocoles proposés par Santoro *et al.*,<sup>136</sup> celles des entrées 4, 5 et 6 de ceux proposés par Citadelle *et al.*<sup>137</sup>

Dans le cas des **entrées 1, 2 et 3**, le triazolium a été mis en présence de la base et du sel de cuivre et les réactions ont été suivies par spectroscopie UV-visible, sous argon.

Les conditions des **entrées 1 et 2**, dans l'acétonitrile, ont conduit à la formation du même composé. Le spectre UV-visible présente deux bandes (Figure 54, en gris) d'absorption à  $\lambda = 559$  nm et  $\lambda = 619$  nm. La bande à  $\lambda = 559$  nm correspond à celle obtenue après déprotonation du ligand (Figure 54, en vert), ce qui suggère que la réaction n'est pas totale. Heath *et al.* avait observé la formation de deux produits dans le cas de l'utilisation de l'acétonitrile pendant la formation d'un complexe triazolylidène argent, le composé iodé attendu, et un composé portant un groupement nitrile, obtenu par abstraction du nitrile du solvant.<sup>120</sup> Il est donc envisageable d'avoir formé des espèces différentes en fonction du solvant, par la voie **b**). Dans l'acétone (**entrée 3**), la bande majoritaire observée est celle du ligand déprotoné ( $\lambda = 559$  nm). Un épaulement à 588 nm (Figure 54, en orange), qui n'est pas visible lors de la réaction dans l'acétonitrile, est également observé.

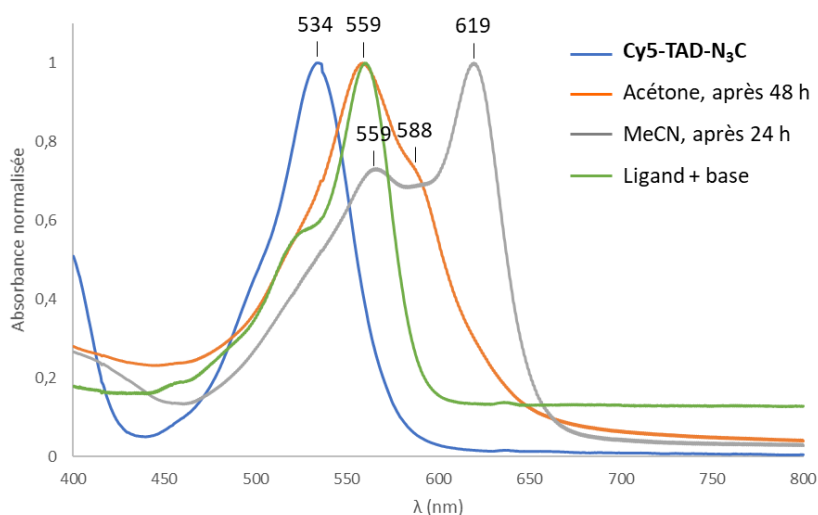


Figure 54 - Spectres UV-visible de la complexation au cuivre (I) dans l'acétonitrile et dans l'acétone (conversion totale)

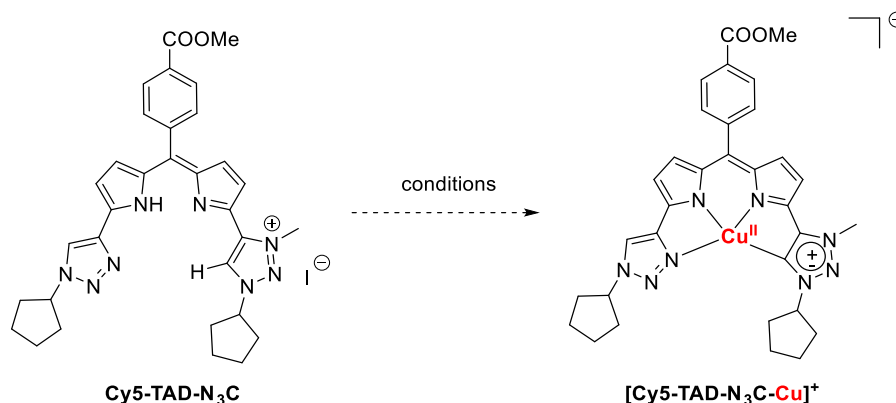
L'analyse par spectrométrie de masse a montré la présence de l'ion M<sup>+</sup> qui pourrait correspondre au complexe dans les deux cas. Cependant, après purification par colonne de chromatographie sur alumine afin d'isoler le complexe, la masse de produit attendue n'est pas retrouvée. Ceci est probablement dû à la dégradation du complexe et à la reprotonation du carbène sur l'alumine, utilisée sans traitement basique préalable. Les complexes n'ont malheureusement pas pu être caractérisés, car obtenus en très faibles quantités. La formation de polymère semble exclue, aucun dépôt de solide n'ayant été observé pendant la réaction. Les composés formés n'ont pas permis l'obtention de monocristaux pour pouvoir conclure quant à l'environnement du métal.

Afin de ne pas former deux produits, d'autres conditions ont été testées, toujours par métallation directe, en utilisant Cu<sub>2</sub>O à la fois comme base et comme source de cuivre (Tableau 5, entrées 4, 5 et 6). Les conditions ont été adaptées de protocoles proposés par Citadelle *et al.* en 2010.<sup>137</sup> Les essais ont été menés dans trois solvants différents au reflux. Dans chaque cas, la conversion a été très faible. Dans l'eau et le toluène, cela peut s'expliquer par le fait que le composé de départ n'est pas très soluble. Dans le dichlorométhane, la température de réaction était beaucoup plus basse, et peut donc expliquer une réactivité très faible.

L'ensemble de ces résultats est malheureusement très limité en termes d'informations pour nous aider à conclure sur une structure. C'est pour cela que l'étude sur le cuivre (II) a été menée, afin de pouvoir plus facilement comparer les résultats obtenus avec le ligand **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>**.

### 2.2.2. Cuivre (II)

En s'appuyant sur les résultats obtenus avec **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)**, une géométrie plan carrée pour le nouveau complexe **[Cy5 TAD N<sub>3</sub>C-Cu]<sup>+</sup>** est attendue (Schéma 55).





Dans ce cas, un excès de base est nécessaire afin de piéger le proton du dipyrrométhène libéré après complexation. Les essais de métallation directe mis en œuvre sont résumés dans le Tableau 6.

Entrée	Source de cuivre	Base	Solvant	T°
1	Cu(acac) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10 éq.)	Acétone	60 °C
2	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10 éq.)	MeOH/DCM	25 °C
3	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	AcONa (10 éq.)	MeOH/DCM	55 °C
4	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	AcONa (10 éq.)	MeOH/MeCN	85 °C
5	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	AcONa (10 éq.)	MeOH/1,4-dioxane	100 °C

Tableau 6 - Conditions mises en œuvre pour la formation du complexe [Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Cu]<sup>+</sup>

Dans le cas de l'**entrée 1**, le sel Cu(acac)<sub>2</sub> a été choisi afin de voir si le carbonate de potassium était une base suffisante pour piéger le proton du dipyrrométhène après complexation au cuivre. Aucune conversion n'a été observée. La coordination au niveau du carbène n'a pas été observée non plus, avec un spectre UV-visible identique à celui du produit de départ après 24 heures de réaction au reflux.

Par la suite, l'acétate de cuivre hydraté a été utilisé. Les conditions classiques de métallation du dipyrrométhène ont été mises en œuvre (**entrée 2**), avec l'ajout de carbonate de potassium pour la déprotonation du sel de triazolium. Le suivi de la réaction a été réalisé par spectroscopie UV-visible. Après quelques heures de réaction, un début de conversion a été observé, mais après 24 heures d'agitation, seul le produit de départ était présent dans le milieu réactionnel. Il est possible que l'énergie d'activation nécessaire ne soit pas atteinte à température ambiante, c'est pourquoi la réaction a été répétée à température plus élevée (**entrée 3**). L'acétate de sodium a été choisi comme base à la place du carbonate de potassium, qui présentait une faible solubilité dans le mélange de solvant utilisé. Des analyses par spectroscopie UV-visible ont été réalisées à différents temps de réaction pendant cinq jours (Figure 55).

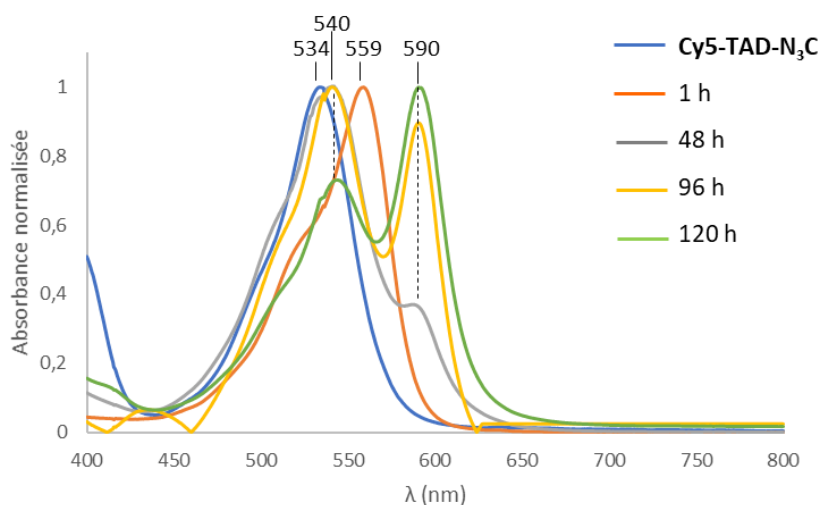


Figure 55 - Suivi réactionnel par spectroscopie UV-visible dans les conditions de l'**entrée 3**

La bande d'absorption observée dans le cas de la réaction à température ambiante à  $\lambda = 619$  nm n'est plus observée (Figure 54). Cependant, le composé intermédiaire présentant une bande d'absorption principale à  $\lambda = 559$  nm, qui correspond à la forme libre du carbène, est à nouveau observé. Après 48 h de réaction (courbe grise), une nouvelle bande à  $\lambda = 590$  nm apparaît, et devient majoritaire après 5 jours de réaction. Après traitement du milieu réactionnel (élimination des sels par filtration sur célite), une analyse par spectrométrie de masse a été menée et a montré la formation d'un composé ayant 16 uma d'écart avec la masse du produit souhaité, donc possiblement un atome d'oxygène. En 2012, Petronilho *et al.* ont décrit la formation d'un oxyde mésoionique à partir un complexe triazolylidène-cuivre (I) en présence d'une base.<sup>138</sup> Cette observation a également été faite par Citadelle *et al.* avec des imidazolylidène-cuivre se transformant en oxyde.<sup>137</sup> Il est alors possible que le complexe de cuivre formé ait conduit à la formation de l'oxyde **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Cu(X)-Ox** (Schéma 56).

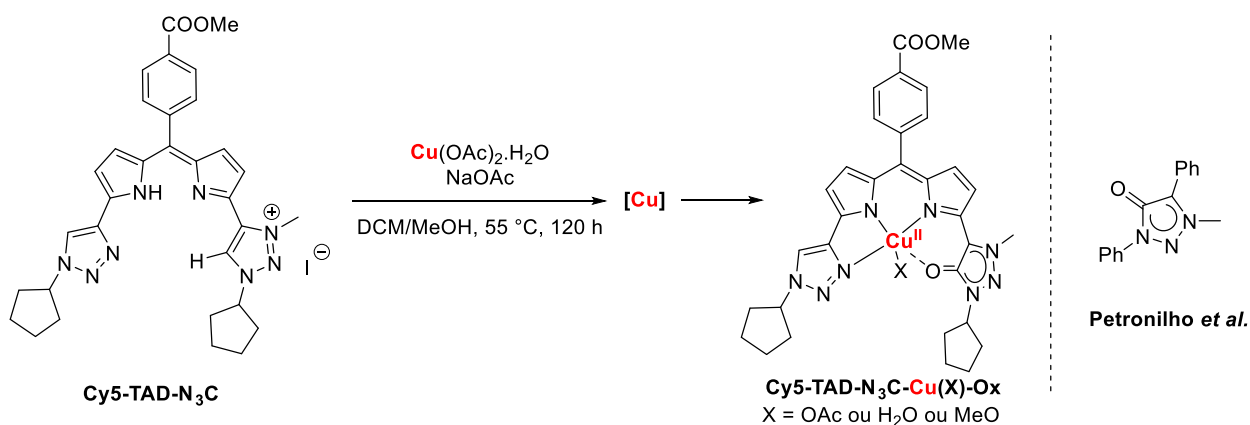


Schéma 56 – Formation possible de l'oxyde mésoionique **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Cu(X)-Ox**

Le mécanisme de cette réaction n'est pas détaillé dans la littérature, mais nécessite la présence d'oxygène. Il est possible que des traces d'oxygène soient présentes dans le milieu. La complexation n'ayant pas été réalisée en boîte à gants, une fuite dans le système est donc envisageable. Ce produit n'a pas pu être isolé et n'a pas cristallisé ; il n'a donc pas été permis d'établir sa structure. Pour l'heure, cette hypothèse n'est donc pas vérifiée.

Des essais à plus haute température ont été réalisés, avec l'utilisation d'acétonitrile (**entrée 4**). Seule la bande d'absorption correspondant au ligand déprotoné ( $\lambda = 559$  nm) a été observée après 48 heures, montrant donc l'influence du solvant dans la réaction. Enfin, un essai dans un mélange méthanol/dioxane a été réalisé (**entrée 5**). Les résultats obtenus sont très similaires à ceux obtenus dans le mélange méthanol/dichlorométhane à 55 °C : faible conversion vers un composé ayant une bande d'absorption à  $\lambda = 590$  nm (Figure 56). Cependant, la bande à  $\lambda = 559$  nm n'est plus observée dans ce cas.

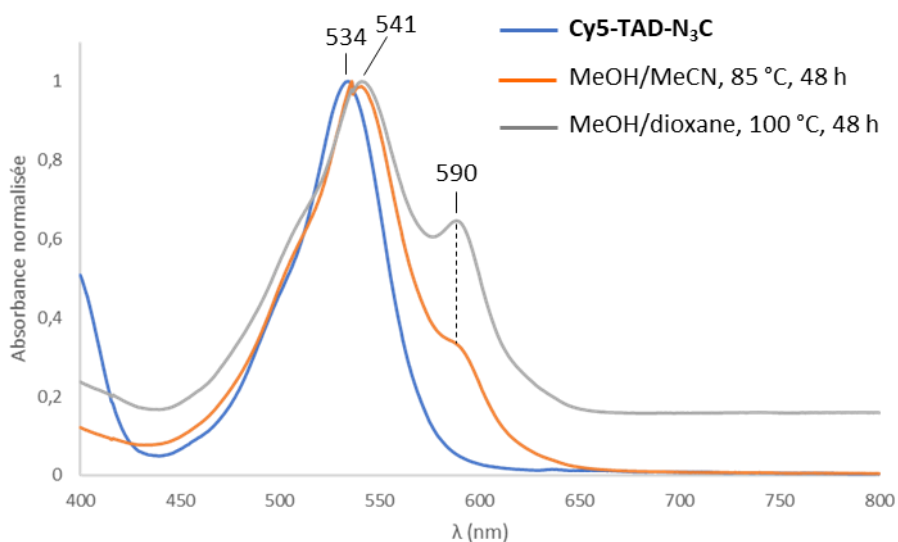


Figure 56 - Spectres d'absorbance UV-visible obtenus après 48 heures de réaction dans des conditions de solvants et températures différentes

L'analyse par spectrométrie de masse du milieu réactionnel après 48 heures semble indiquer dans tous les cas la formation du même composé **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Cu(X)-Ox**.

Les résultats obtenus pour la métallation directe du cuivre n'ont pas été satisfaisants. Ainsi, la décision d'utiliser la transmétallation comme méthodologie de synthèse a été prise.

### 2.3. Transmétallation

Durant sa thèse, Dr. Charles Guérin a proposé la synthèse de différents complexes **TAD-N<sub>3</sub>C-Pd**, obtenus par l'intermédiaire de complexes d'argent différents.

Afin de compléter cette étude préliminaire, nous avons travaillé en détail sur les mécanismes de complexation, et la détermination des structures des complexes d'argent intermédiaires possibles. La transmétallation par le nickel, qui était l'un des métaux ciblés au départ, ainsi qu'au palladium a été réalisée et sera détaillée dans une seconde partie.

#### 2.3.1. Complexes d'argent

Etant donné les difficultés rencontrées pour la synthèse des complexes de cuivre en métallation directe, des études au niveau de la complexation de l'atome d'argent ont été menées avant d'envisager la transmétallation. Une partie de ces travaux a été réalisé en collaboration avec Clothilde Comby-Zerbino (Institut Lumière Matière), pour les analyses de spectrométrie de masse et avec Dr. Olivier Maury (ENS-Lyon) pour les analyses de spectroscopie de fluorescence.

## Ligand TAD-N<sub>3</sub>C : formation de complexes et investigation mécanistique

Différents suivis réactionnels ont été réalisés en fonction du nombre d'équivalents de source métallique. L'oxyde d'argent a été utilisé comme source de métal et base. La réaction a été menée à 40 °C dans le dichlorométhane-*d*<sub>2</sub> dans un tube de RMN muni d'une vanne de Young. Dans **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C**, plusieurs positions sont potentiellement coordinantes, pouvant ainsi induire la formation d'une multitude de composés (Figure 57). Le pKa de l'oxyde d'argent est de 12,1, il s'agit donc d'une base suffisamment forte pour assurer la déprotonation du triazolium.<sup>139</sup> Cependant, le pKa du cœur dipyrrométhène est beaucoup plus élevé, de l'ordre de 20 et celui du triazole de l'ordre de 28.<sup>9,87</sup>

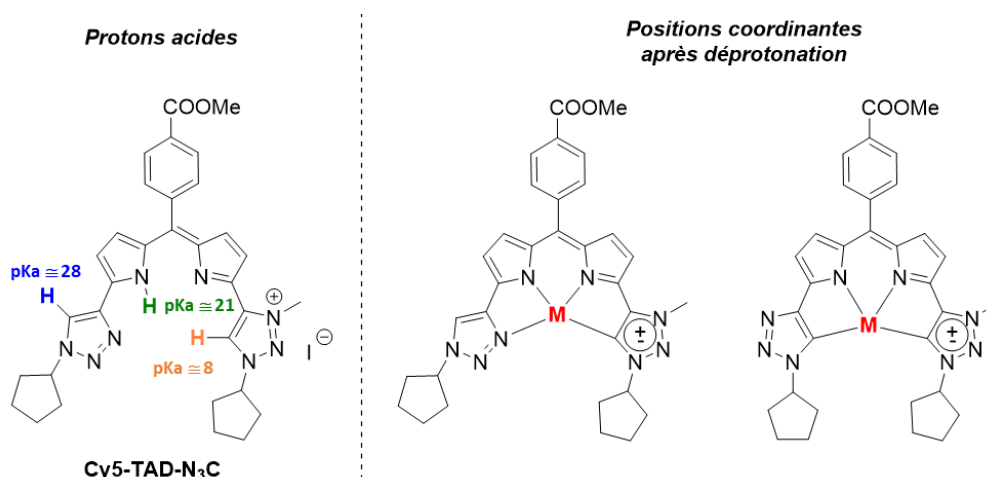


Figure 57 - Ligand, protons acides et positions coordinantes

La RMN est une technique analytique très intéressante pour suivre cette complexation. En effet, les signaux des protons du triazole et du triazolium (Figure 57, représentés en bleu et orange, respectivement) sont très caractéristiques. La coordination du métal par ces deux sites peut donc être facilement suivie par analyse RMN <sup>1</sup>H.

L'utilisation d'un équivalent d'oxyde d'argent suffit pour complètement déprotoner le sel de triazolium, comme en témoigne l'analyse RMN du milieu réactionnel réalisée après 24 heures de réaction avec la disparition complète du signal correspondant (Figure 58, **b**)).

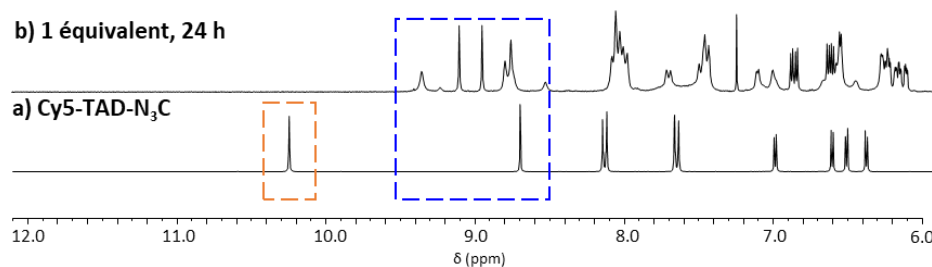


Figure 58 - Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) du complexe d'argent obtenu après 24 heures à 40 °C (RMN <sup>1</sup>H du milieu réactionnel sans traitement préalable) avec l'ajout d'un équivalent en oxyde d'argent - L'encadré bleu montre les signaux des H<sub>triazole</sub> et l'encadré orange le signal du H<sub>triazolium</sub> - les spectres ont été zoomés entre 6 et 12 ppm pour plus de clarté

Le spectre du complexe présente deux signaux très bien définis dans la zone du proton du triazole à δ = 9,0 ppm et 9,1 ppm. À 8,8 ppm et 9,2 ppm, trois signaux plus larges sont observés,

mais n'ont pas pu être attribués à quelconque structure. L'analyse du milieu réactionnel a été réalisée sans traitement préalable, il est donc possible d'observer les intermédiaires de synthèse ou des sous-produits de la réaction.

L'observation de deux signaux bien définis peut s'expliquer par la formation des complexes **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ag(I)** et **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag(AgI<sub>2</sub>)** en équilibre. En effet, la proposition de mécanisme pour cette étape, inspirée des travaux réalisés par Hayes *et al.* (étude du mécanisme de formation des complexes imidazolylidène-argent),<sup>140</sup> permet de comprendre la formation des deux composés (Schéma 57).

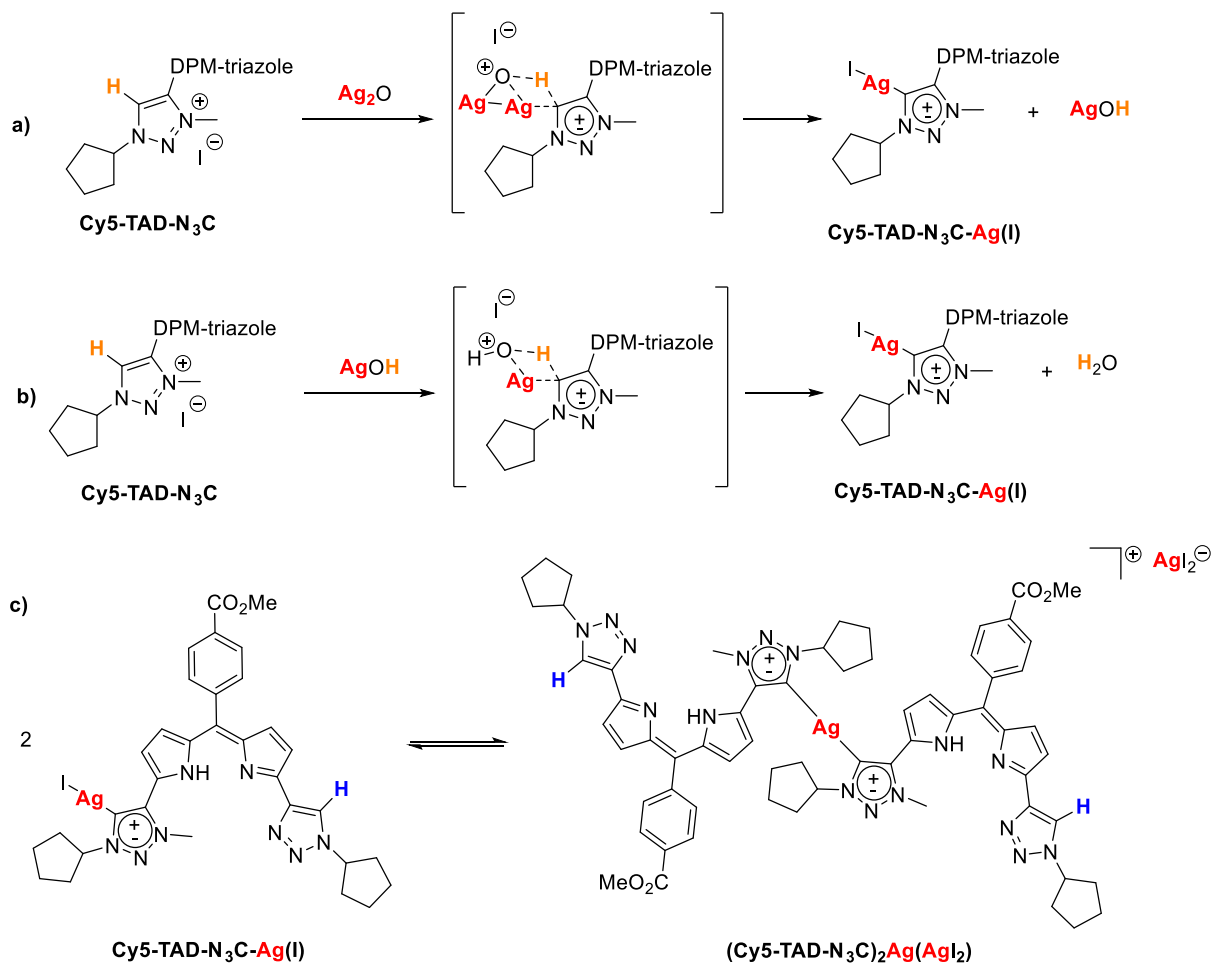


Schéma 57 - Proposition de mécanisme réactionnel pour la première complexation

Avec seulement un équivalent d'oxyde d'argent, il est possible de déprotoner deux groupements triazolium et de réaliser la métallation. En effet, dans un premier temps, l'oxyde d'argent agit de façon concertée en tant que base et source de métal (équation **a**)) conduisant ainsi à la formation d'un premier complexe neutre **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ag(I)** et d'hydroxyde d'argent. La libération de ce composé basique permet de réaliser à nouveau la déprotonation et la métallation sur une autre molécule de **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** (équation **b**)) avec libération d'eau. Enfin, l'équilibre décrit dans la littérature,<sup>119</sup> entre les formes neutre et cationique, et les analyses détaillées plus

tôt dans cette partie, permettent de conclure quant à un équilibre en solution entre les deux formes (équation **c**).

La formation de **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag(AgI<sub>2</sub>)** a été confirmée par analyse HR-MS avec l'observation de l'ion **[M2-AgI<sub>2</sub>]<sup>+</sup>** (Figure 59). Le complexe neutre **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ag(I)** apparaît sous forme **[M1-I]<sup>+</sup>**. Cependant, cet ion peut également correspondre à la fragmentation du dimère. Par déduction de l'observation d'un composé **[M]<sup>+</sup>** en spectrométrie de masse, il est possible d'émettre l'hypothèse que le cœur dipyrrométhène (ligand LX) n'intervient pas dans la complexation avec l'utilisation d'un équivalent en sel d'argent.

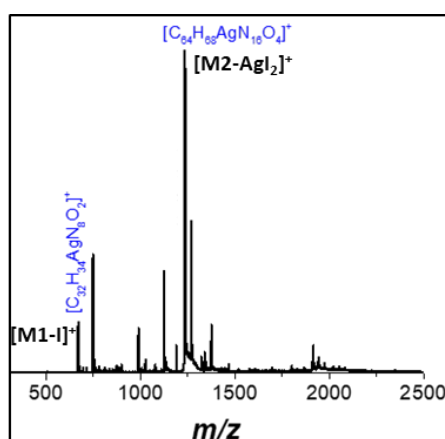


Figure 59 - Spectre de masse obtenu après complexation à l'argent (1.0 équivalent d'oxyde d'argent) – Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ag(I) a été noté M1 et (Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag(AgI<sub>2</sub>) a été noté M2

Afin de connaître l'évolution possible des complexes formés en présence d'une plus grande quantité de métal, la réaction a été répétée avec 1,5 équivalent d'Ag<sub>2</sub>O. La réaction a de nouveau été suivie par RMN <sup>1</sup>H (Figure 60).

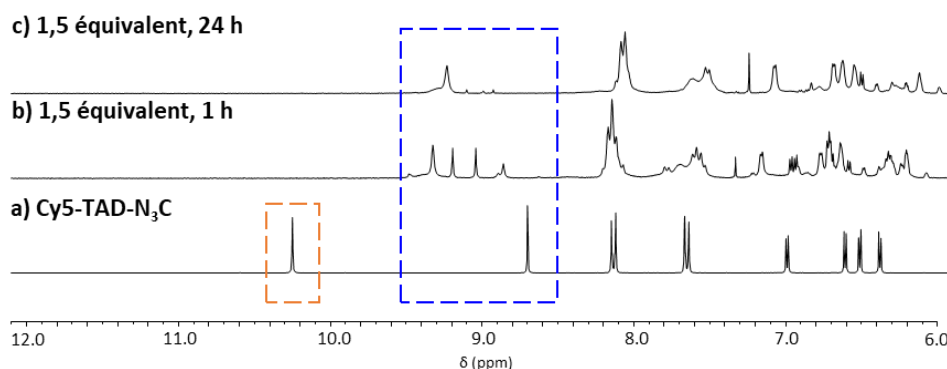


Figure 60 - Spectres RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) du complexe d'argent obtenu après 1 heure et 24 heures à 40 °C avec l'ajout de 1,5 équivalent d'oxyde d'argent (RMN <sup>1</sup>H du milieu réactionnel sans traitement préalable) – L'encadré bleu montre les signaux des H<sub>triazole</sub> et l'encadré orange le signal du H<sub>triazolium</sub> – les spectres ont été zoomés entre 6 et 12 ppm pour plus de clarté

Avec l'ajout de 1,5 équivalent d'oxyde d'argent, le spectre RMN obtenu après 1 heure de réaction (Figure 60, **b**) est similaire à celui observé précédemment après l'ajout d'un équivalent (Figure 58). Cette observation est précieuse d'un point de vue mécanistique, donnant l'information que les complexes **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ag(I)** et **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag(AgI<sub>2</sub>)** sont des

intermédiaires dans la formation d'un nouveau complexe obtenu après 24 heures. Le spectre obtenu après 24 heures (Figure 60, c)) est relativement propre, suggérant la formation d'un complexe unique obtenu à hauteur de 70% (rendement RMN).

Le complexe ainsi obtenu a été cristallisé par diffusion de pentane dans le milieu réactionnel (dichlorométhane-*d*<sub>2</sub>). Le cliché de diffraction des rayons X révèle une structure dimère, avec la chélation de l'argent par le dipyrrométhène et une liaison inter-argent (Figure 61).

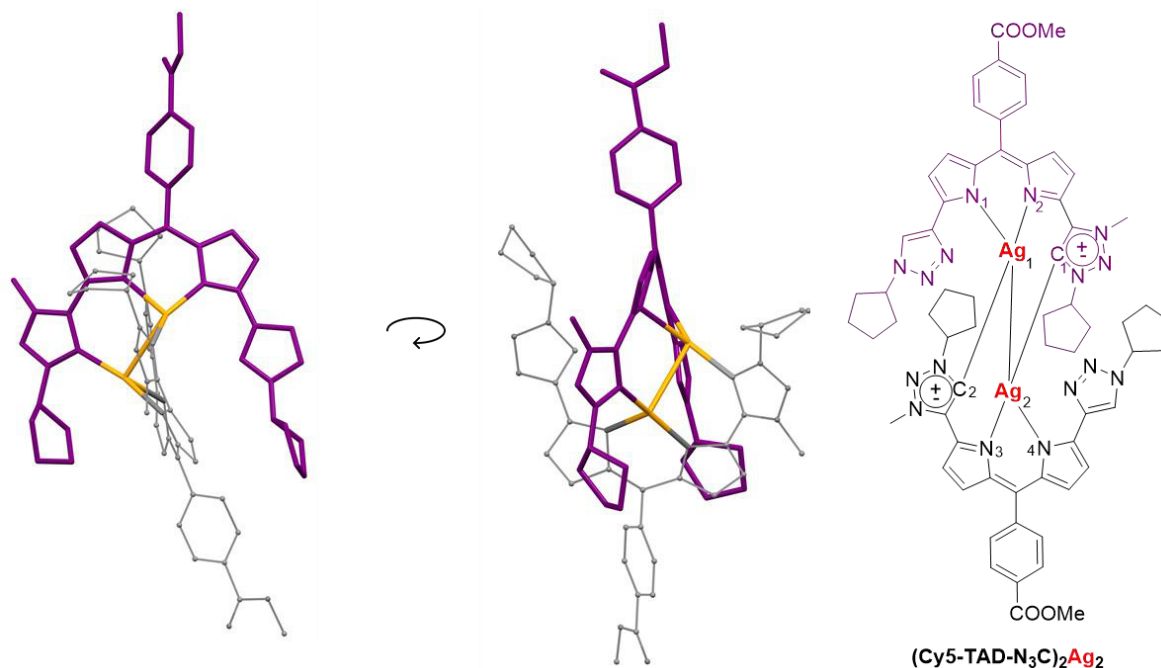


Figure 61 - Structure cristalline de  $(\text{Cy5-TAD-N}_3\text{C})_2\text{Ag}_2$  obtenue après analyse de diffraction des rayons X - les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté, et chaque ligand a été illustré d'une couleur différente

La structure obtenue (Figure 61) présente une coordination de l'argent par le carbène d'un ligand (en violet) et le dipyrrométhène de l'autre ligand (en gris). Sur le cœur dipyrrométhène, des distorsions de 25.5° et 21° sont observées sur chaque ligand au niveau des deux pyrroles. Les distances N1-Ag1 et N4-Ag2 sont similaires (2.16 et 2.18 Å, respectivement) alors que les liaisons N2-Ag1 et N3-Ag2 sont plus longues, de 2.56 et 2.47 Å, respectivement. Le seul exemple à notre connaissance dans la littérature évoquant un complexe DPM-argent a été décrit par Teets *et al.*, dans le cas d'un azadipyrrométhène (voir Chapitre I-2.).<sup>28</sup> Généralement, l'argent et les dérivés pyrroliques présentent plutôt des interactions  $\pi$  entre les doubles liaisons C=C et le métal.<sup>141</sup>

Une interaction argentophile est observée, avec une distance Ag1-Ag2 de 2.97 Å, qui positionne chaque métal dans un environnement pyramidal à base triangulaire déformé. Cet environnement et la distance inter-argent sont comparables à ceux décrits par Wagner *et al.* dans le cas d'un complexe dimère imidazolylidène-argent-pyridine.<sup>142</sup> La distance dans ce cas était de 2.89 Å. En comparant avec un autre exemple de complexe carbène triazolylidène-argent sous forme dimère proposé par Cai *et al.*, la distance est également comparable (2.84 Å).<sup>130</sup> Les interactions argentophiles sont décrites comme étant plus forte que des interactions de London, sans pour

autant avoir la robustesse d'une liaison covalente. Il est considéré qu'une liaison Ag-Ag ayant une distance inférieure à 3 Å est une liaison forte.<sup>143</sup> Les distances C1-Ag2 et C2-Ag1 sont équivalentes, de l'ordre de 2.10 Å, ce qui est très proche des exemples cités précédemment.

Afin de déterminer les modes de complexation en solution, différentes analyses ont été réalisées. Les analyses menées par RMN n'ont pas permis pas de discriminer un monomère d'un dimère, seule la DOSY aurait pu apporter des informations mais n'a pas été envisagée. Des analyses de spectrométrie de masse ont donc été réalisées en fin de réaction. L'ion moléculaire observé sur le spectre de masse a confirmé la présence du complexe **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>** ( $m/z = 1337$  uma pour  $[M+H]^+$ ). Le spectre de masse présentait également des pics correspondant à des masses plus élevées, pouvant être de petits oligomères, qui peuvent être issus de sous-produits de la réaction.

Les liaisons argentophiles, tout comme les liaisons aurophiles, possèdent des propriétés très particulières. En particulier, les transitions LMCT (*Ligand to Metal Charge Transfer*) observées dans un complexe métallique d'argent sans interaction Ag-Ag deviennent des transitions LMMCT (*Ligand to Metal-Metal Charge Transfer*).<sup>144</sup> Ainsi, les spectres d'absorption et d'émission des complexes sont très caractéristiques avec la présence de bandes larges. La liaison Ag-Ag courte conduit à la formation d'un excimère Ag-Ag\* sous irradiation. Le rapprochement des niveaux HOMO-LUMO, dû à la stabilisation énergétique engendrée par la formation de la liaison, permet alors une relaxation radiative de la molécule. Afin de prouver l'existence de l'interaction argentophile de **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>** en solution, des mesures de fluorescence ont été réalisées (Figure 62).

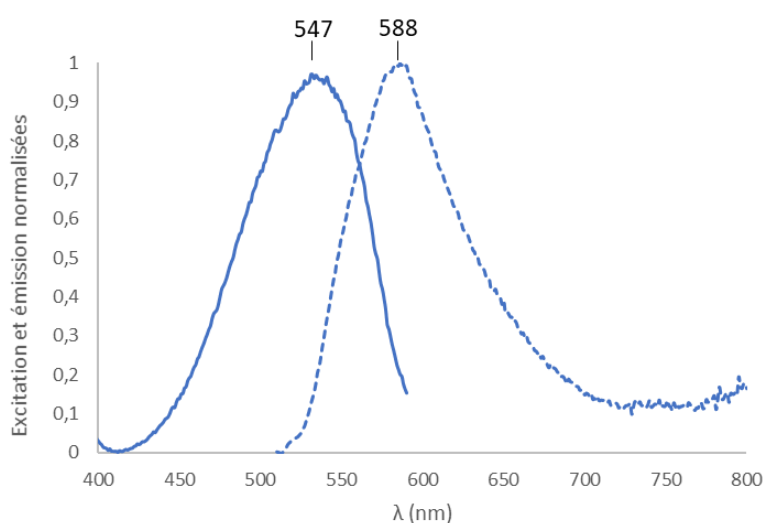


Figure 62 - Spectre d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) normalisées de **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>** mesurés dans le DCM pour une excitation à 547 nm



## Ligand TAD-N<sub>3</sub>C : formation de complexes et investigation mécanistique

La fluorescence de la molécule confirme donc bien la formation du dimère **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>** en solution. Le temps de vie de fluorescence est très court et n'a pas pu être mesuré, ce qui est comparable à ce qui est observé dans la littérature pour ce type d'interaction.<sup>142</sup> Cependant, le déplacement de Stokes est de 42 nm, ce qui est plus faible que ce qui est généralement observé. La fluorescence à l'état solide et la phosphorescence n'ont pas été étudiées, mais auraient pu permettre de comparer les résultats obtenus à ceux de la littérature.

A partir de cette structure, le mécanisme de formation du composé **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>** a été développé (Schéma 58).

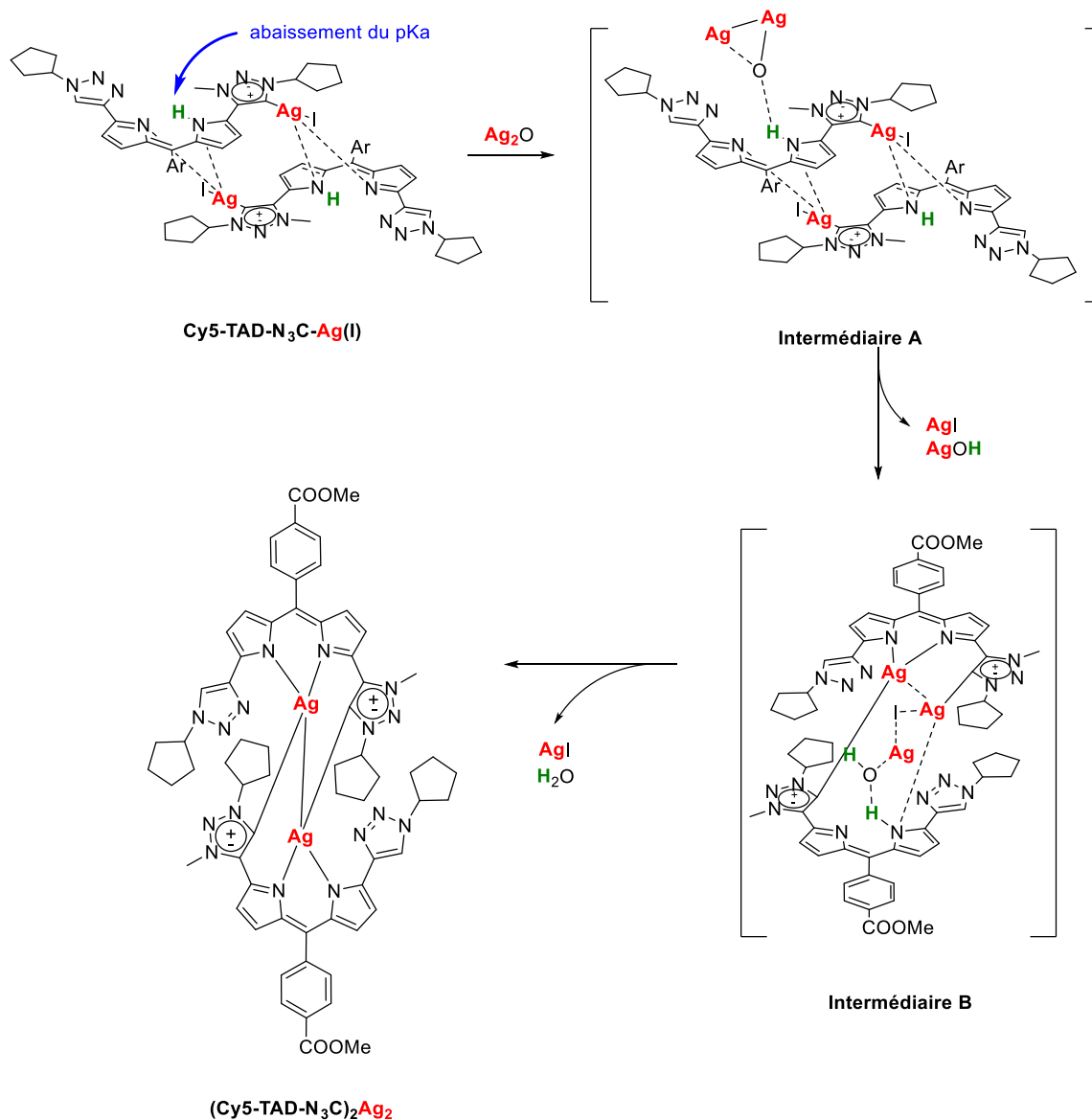


Schéma 58 - Proposition de mécanisme pour la formation du complexe **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>**

L'obtention de **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>** peut s'expliquer par une interaction entre un atome d'azote du cœur dipyrrométhène et l'atome d'argent d'un second complexe selon le mécanisme de complexation des DPM décrit dans le chapitre I - p.12. En effet, le pKa de cœur dipyrrométhène

est trop élevé pour que la déprotonation ait lieu en premier. La proposition mécanistique consiste donc en l'abaissement de ce pKa par interaction entre le doublet non-liant de l'azote et l'orbitale d du métal (intermédiaire **A**). Ainsi, Ag<sub>2</sub>O présent dans le milieu peut déprotoner facilement l'azote en conduisant à la formation de l'intermédiaire **B**, tout en libérant AgOH qui sert de deuxième équivalent de base, et AgI, qui est observé sous forme de précipité dans le milieu réactionnel. L'hydroxyde d'argent agit de la même manière pour conduire à la formation de **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>**, engendrant la formation d'eau et d'iodure d'argent.

A travers cet exemple, il a été possible de montrer que l'oxyde d'argent pouvait être un agent de métallation du cœur DPM dans le cas de l'utilisation d'un ligand **TAD**. Par extension, il a été envisagé de métaller le carbone du triazole, en formant le triazolure. Pour cela, un excès d'oxyde d'argent a été utilisé et les spectres RMN <sup>1</sup>H obtenus après 24 heures de réaction ont été comparés (Figure 63).

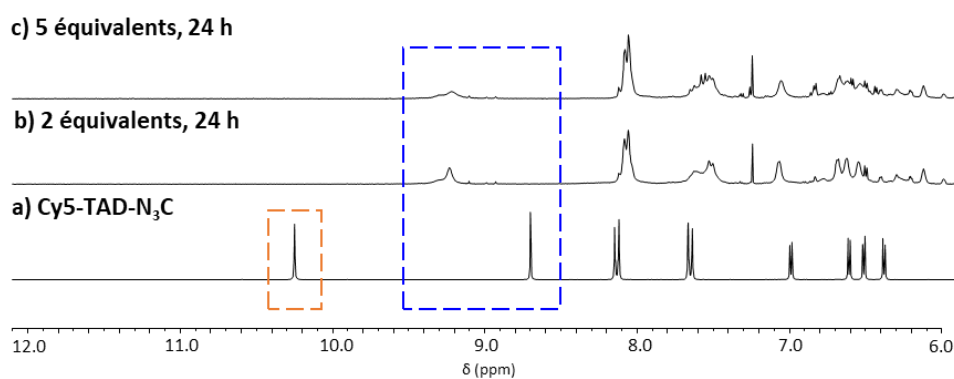


Figure 63 - Spectres RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) du complexe d'argent obtenu à 40 °C avec ajout de deux et cinq équivalents d'oxyde d'argent (RMN <sup>1</sup>H du milieu réactionnel sans traitement préalable) – L'encadré bleu montre les signaux des H<sub>triazole</sub> et l'encadré orange le signal du H<sub>triazolium</sub> – les spectres ont été zoomés entre 6 et 12 ppm pour plus de clarté

A partir de deux équivalents d'oxyde d'argent, le signal du proton du triazole tend à disparaître, suggérant une insertion du métal dans la liaison carbone-hydrogène du triazole (Figure 63, **b**). Le triazolure d'argent serait alors formé par la déprotonation du triazole. Dans ce cas, l'analyse HR-MS montre la formation d'oligomères de coordination en mélange, à base de 3 ou 4 atomes d'argent pour deux ligands. Leur structure n'a pas pu être définie, et sera notée **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ag<sub>x</sub>** par la suite.

Très peu d'exemples de triazolures métalliques sont décrits dans la littérature. Ils sont obtenus à partir d'un alcynure métallique, par réaction de cycloaddition de Huisgen.<sup>145,146</sup> Dans notre cas, la réaction ressemblerait plutôt à une insertion de l'argent dans la liaison C-H du triazole préformé (Schéma 59), possible grâce à l'électroattractivité de la partie complexée, suivie de l'élimination d'hydroxyde d'argent.

## Ligand TAD-N<sub>3</sub>C : formation de complexes et investigation mécanistique

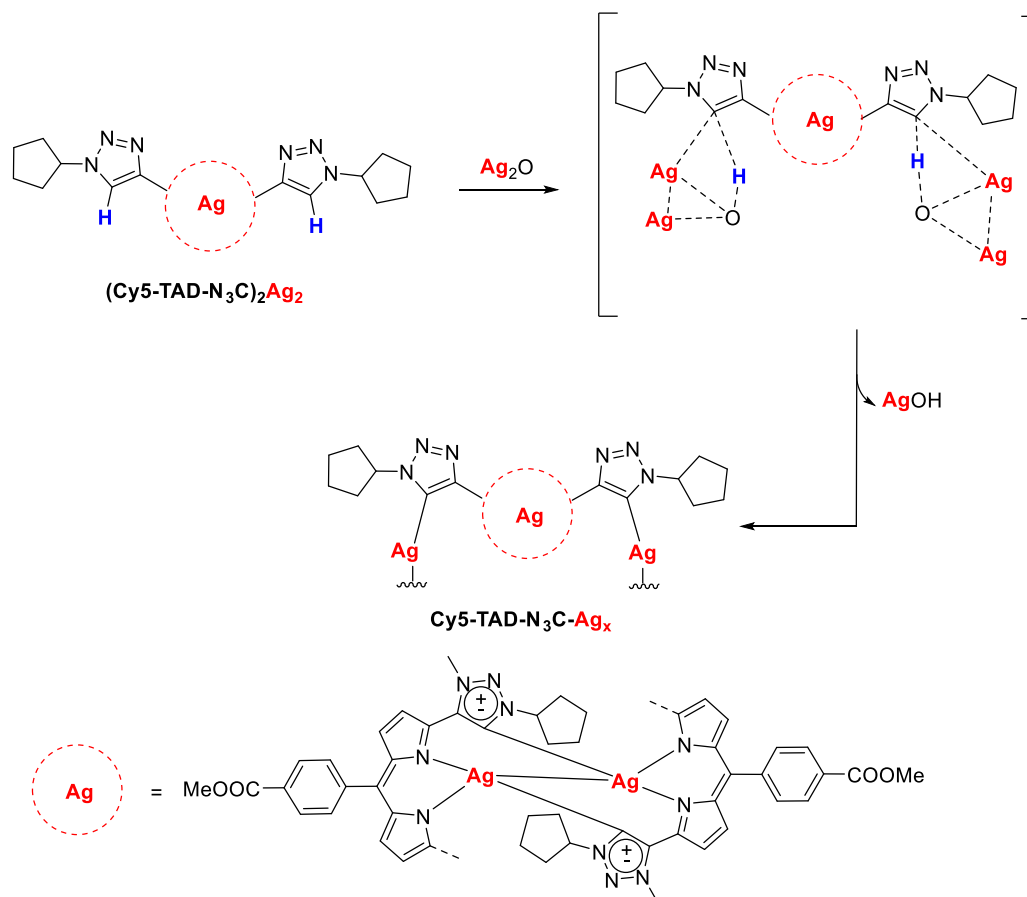


Schéma 59 - Proposition mécanistique pour la formation du complexe **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ag<sub>x</sub>** – la partie complexée de **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>** est symbolisée par un cercle rouge pour plus de clarté

Afin de prouver la formation du triazolure d'argent, l'étude de la décomplexation et de la deutération a été mise au point. Les complexes proposés dans ce chapitre ont montré une certaine vulnérabilité aux milieux acides, par exemple en présence d'acide chlorhydrique. Lors de la décomplexation, toutes les positions métallées sont reprotonées. Afin de conclure quant à la coordination, la décomplexation à l'aide de DCl a été réalisée (Schéma 60).

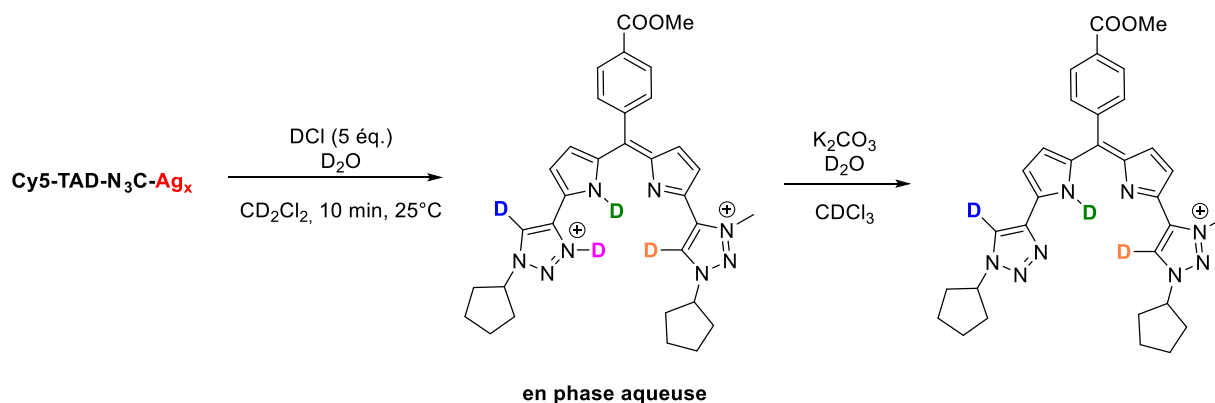


Schéma 60 - Décomplexation par deutération de **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ag<sub>x</sub>**

La position azotée libre du triazole est également protonée dans ces conditions, conduisant à une espèce dicationique soluble dans l'eau. Un lavage basique avec K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pK<sub>a</sub> = 10,25) a donc été

nécessaire pour retrouver le composé monochargé. Il est possible d'obtenir un mélange de carbène libre et de composé perdeutééré. Le spectre RMN de l'espèce obtenue ne présente pas de signal vers 9 ppm ; ce qui confirme la coordination de l'argent par le triazole (Figure 64).

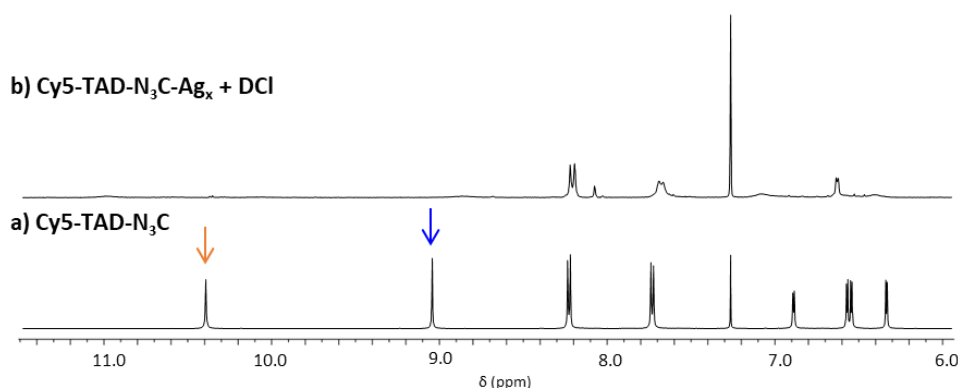


Figure 64 - Spectres RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de **a)** Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C et **b)** du composé obtenu après deutération de Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ag<sub>x</sub> – les spectres ont été zoomés entre 6 et 12 ppm pour plus de clarté

L'analyse par spectrométrie de masse a confirmé la deutération du composé malgré la présence de pics correspondant aux composés non deutéré et mono-deutééré. La présence de ces pics peut s'expliquer par une sensibilité plus élevée en spectrométrie de masse ou par un échange proton/deutérium lors de l'ionisation.

Le changement de coordination entre chaque espèce est également confirmé par les spectres d'absorption qui présentent des longueurs d'onde d'absorbance maximale différentes. Ainsi, les transitions électroniques ne sont pas les mêmes dans les trois cas (Figure 65). En particulier, les complexes en équilibre **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ag(I)** et **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag(AgI<sub>2</sub>)** présentent un maximum d'absorption à λ = 532 nm, très proche de celui du ligand (λ<sub>max</sub> = 534 nm), ce qui donne une indication quant à la non-coordination par le dipyrrométhène, avec une transition énergétique π-π\* qui reste inchangée. Le complexe **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>** obtenu avec 1,5 équivalent d'oxyde d'argent présente un maximum à λ = 547 nm et celui obtenu avec un large excès d'oxyde d'argent à λ = 551 nm, ce qui montre un rapprochement des niveaux HOMO et LUMO par rapport au ligand.

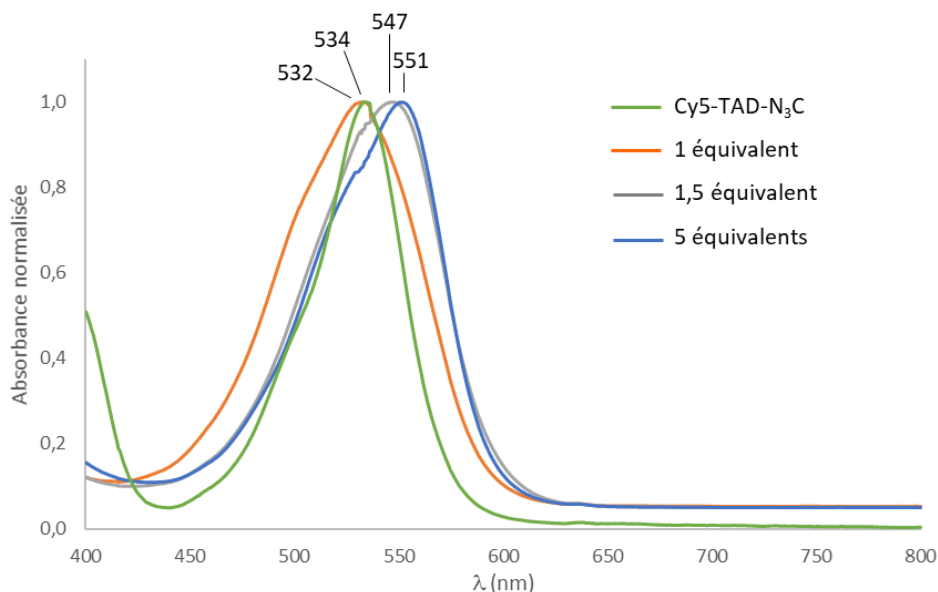


Figure 65 - Spectres d'absorption UV-visible des trois complexes d'argent obtenus en fonction du nombre d'équivalents en oxyde d'argent

Pour conclure sur le mécanisme de complexation, seulement 0,5 équivalent d'oxyde d'argent sont nécessaires pour la formation de **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ag(I)** et **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag(AgI<sub>2</sub>)** qui se trouvent alors en équilibre en solution. Un demi-équivalent supplémentaire est nécessaire pour obtenir le complexe **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>**, avec l'argent complexé par le dipyrrométhène. Enfin, un excès d'oxyde d'argent conduit à la formation d'oligomères **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ag<sub>x</sub>** dont la structure demeure une hypothèse, incluant au moins deux entités **TAD**, et quatre atomes d'argent (Figure 66).

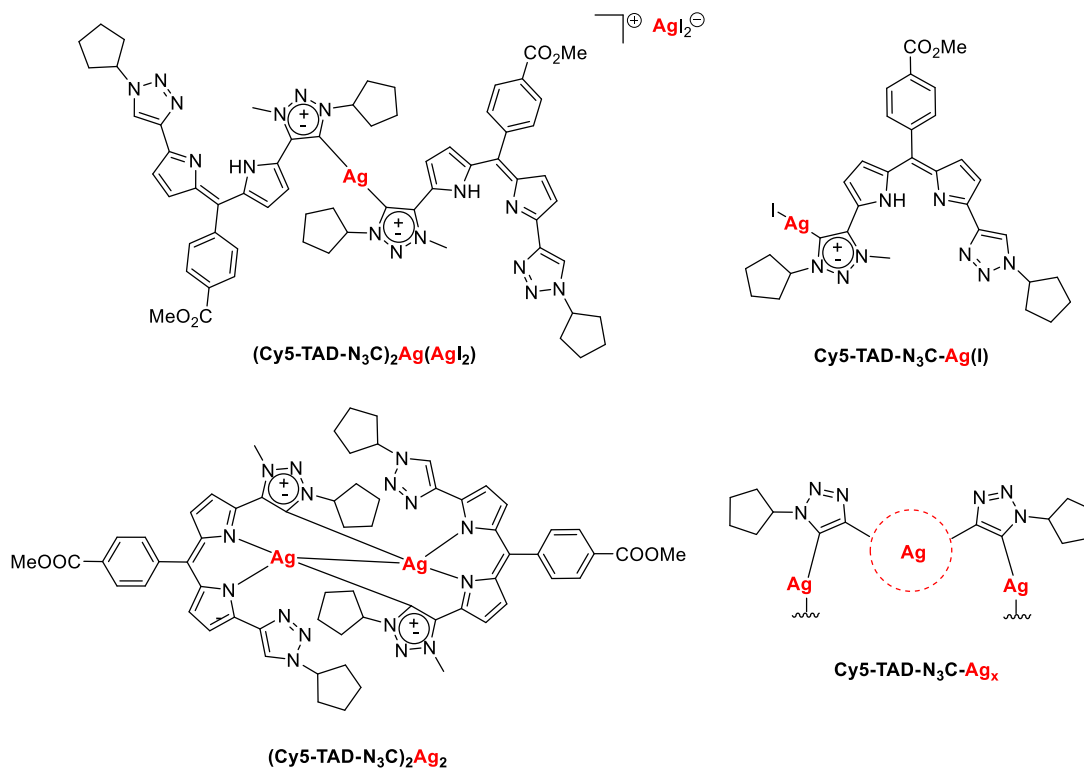


Figure 66 - Ensemble des complexes formés

## Ligand TAD-N<sub>3</sub>C : formation de complexes et investigation mécanistique

Grâce à l'ensemble de ces analyses et de l'hypothèse mécanistique proposée, la transmétallation a été réalisée dans un premier temps avec le composé **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>** pour le nickel et le palladium, puis avec le composé **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ag<sub>x</sub>** pour le palladium uniquement. Dans chaque cas, le complexe d'argent a été formé *in situ* et le deuxième métal a été ajouté sans traitement préalable.

Le nickel a été choisi afin de pouvoir comparer les propriétés physico-chimiques du nouveau complexe obtenu avec celles du complexe **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni**.

### 2.3.2. Complexe de nickel

Pour réaliser les essais de transmétallation au nickel, l'acétate de nickel a été choisi. L'objectif était donc de coordonner le métal par le cœur dipyrrométhène, le carbène et l'azote du triazole dans un environnement plan carré (Schéma 61).

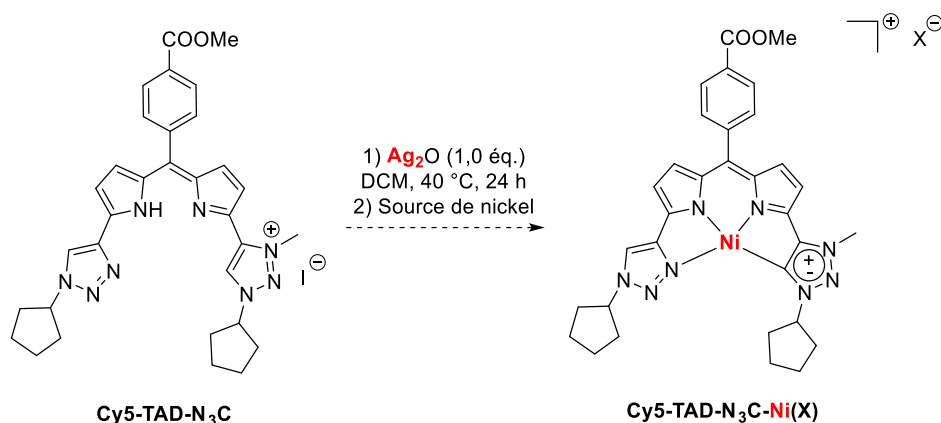


Schéma 61 - Formation du complexe **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ni(X)** envisagé

Différentes conditions de transmétallation ont été testées pour conduire au produit souhaité (Tableau 7).

Entrée	Source de nickel	Solvant	T°	Durée de transmétallation
1	Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	DCM/MeOH	60 °C	16 h
2	Ni(OAc) <sub>2</sub>	DCM/MeOH	25 °C	16 h
3	NiCl <sub>2</sub> .DME	DCM/MeOH	25 °C	16 h

Tableau 7 - Conditions testées pour accéder au complexe de nickel **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ni(X)**

Dans un premier temps, la transmétallation a été réalisée avec l'acétate de nickel hydraté (**entrée 1**). Selon le mécanisme proposé, de l'eau est libérée dans le milieu réactionnel lors de la complexation à l'atome d'argent. Ainsi, l'utilisation d'un sel de métal hydraté ne semblait pas être un problème. La réaction a été conduite dans un mélange dichlorométhane/méthanol (pour la solubilité du ligand et du sel métallique) à 60 °C pendant une nuit. L'analyse par spectrométrie de masse a montré la présence d'un complexe de nickel ainsi que celle du ligand, sans pouvoir

permettre de conclure si la présence de **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** était due à la cinétique de la réaction, peut-être lente, ou au manque de stabilité du composé dans les conditions d'analyse. L'analyse UV-visible n'a pas permis de conclure non plus, l'absorption du composé obtenue étant trop proche de celle du ligand ( $\lambda_{\text{max}} \text{ ligand} = 534 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{max}} \text{ complexe} = 536 \text{ nm}$ ). Par ailleurs le composé semble être paramagnétique, comme en témoigne le spectre RMN, ce qui laisse penser qu'un ligand axial est présent sur le complexe.

Le composé a été cristallisé par diffusion d'hexane dans une solution concentrée du composé dans le dichlorométhane. L'analyse par diffraction des rayons X a permis d'élucider sa structure (Figure 67).

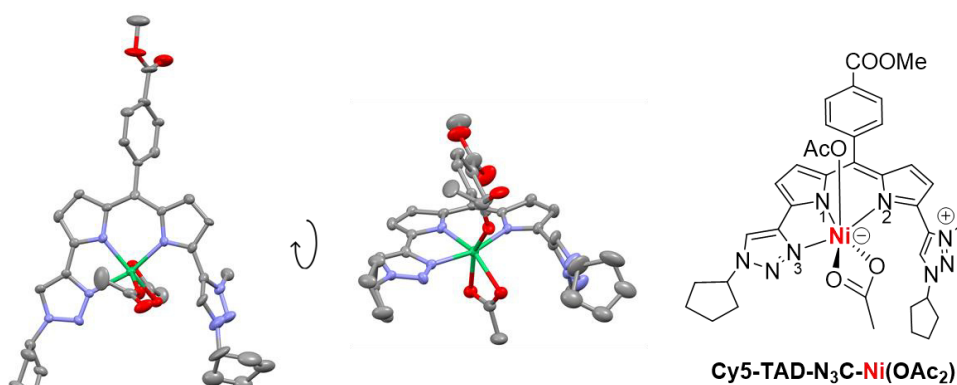


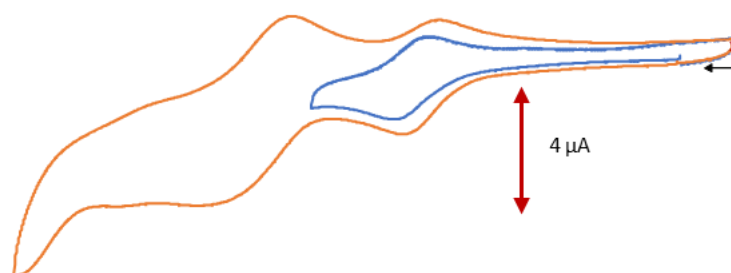
Figure 67 - Structure cristallographique de **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ni(OAc)<sub>2</sub>** - les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

La structure cristallographique montre très clairement la perte de la liaison carbénique du complexe lors de la transmétallation. Le métal est alors complexé par le cœur dipyrrométhène, l'atome d'azote du triazole, un acétate en position axiale (qui valident le fait que le composé est à haut spin et donc paramagnétique) et un deuxième acétate chélatant qui complète la sphère de coordination du métal. Le triazolium a réalisé une rotation de 78 °, brisant la conjugaison avec le DPM. Les distances N1-Ni, N2-Ni, N3-Ni sont de 2.00, 2.08 et 2.14 Å, respectivement, ce qui est comparable à ce qui était observé pour **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)**. Les distances oxygène-métal sont du même ordre de grandeur, allant de 1.99 à 2.16 Å. La géométrie du complexe est un octaèdre déformé à cause de la contrainte imposée par l'acétate chélatant (angle O-C-O de 60 °). L'obtention de la bonne masse en spectrométrie de masse peut s'expliquer par la perte des deux acétates au cours de l'analyse.

Afin de comprendre si l'eau est responsable de la rupture de la liaison triazolylidène-métal pendant la transmétallation, un autre essai a été réalisé avec l'acétate de nickel anhydre (Tableau 7, **entrée 2**), préalablement séché sous vide à chaud pendant une nuit. Il est assez difficile de faire cristalliser ces entités ; c'est pourquoi l'électrochimie a été choisie comme méthode d'analyse afin de comparer les structures des composés obtenus.

Le voltampérogramme a été enregistré en boîte à gants dans le dichloroéthane, avec une électrode de travail en carbone vitreux (Figure 68).

**a) Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ni(OAc)<sub>2</sub> en utilisant Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O**



**b) Composé obtenu en utilisant Ni(OAc)<sub>2</sub>**

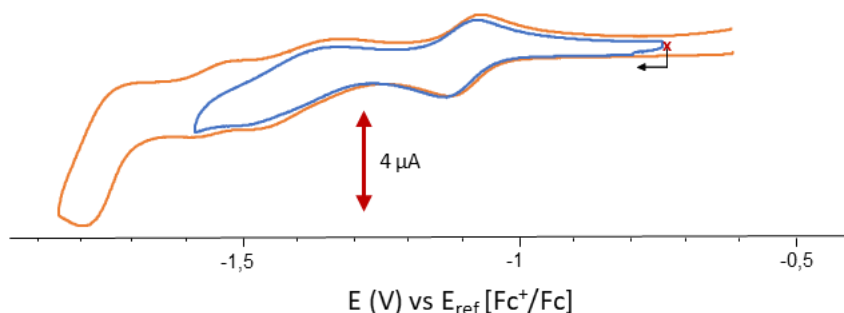


Figure 68 - Voltampérogrammes cycliques de **a) Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ni(OAc)<sub>2</sub>** et de **b) composé obtenu en utilisant Ni(OAc)<sub>2</sub>**, en solution dans le dichloroéthane (0.5 mM, électrolyte : TBAP 0.1 M) enregistrés en boîte à gants avec une électrode de travail en carbone vitreux ( $\phi = 3$  mm, E vs Fc<sup>+</sup>/Fc,  $\nu = 0.1$  V/s)

Les voltampérogrammes des complexes obtenus dans les deux conditions (anhydre ou pas) enregistrés en réduction sont similaires, avec deux vagues successives. La première, à  $E_{1/2} = -1,1$  V est réversible, la seconde ne l'est que partiellement. Le système électrochimique est plutôt compliqué et n'a pas été étudié plus en détail. L'analyse permet de conclure que l'environnement autour du nickel est le même dans les deux cas, car les voltampérogrammes cycliques sont très proches. L'utilisation d'un sel métallique anhydre ne permet donc pas de former le complexe carbénique qui modifierait complètement le système électronique de la molécule. Ce résultat montre que la présence d'eau n'est pas le paramètre influant contrairement à ce qu'on pourrait imaginer.

L'utilisation d'un sel métallique avec des contre-ions moins coordinants, tels qu'un chlorure a donc été envisagée (Tableau 7, **entrée 3**). La formation d'un complexe  $[ML]^+$  a été observée par spectrométrie de masse, et la RMN du composé obtenu témoigne toujours d'un caractère paramagnétique. L'analyse électrochimique n'a pas été réalisée, car elle n'aurait pas pu permettre de conclure sur la coordination du métal, les ions étant très différents. Par ailleurs, des essais infructueux de cristallisation ont été menés sur ce composé. A ce jour, il n'est donc pas possible d'établir la structure du composé obtenu dans ces conditions.



Etant donné les difficultés rencontrées pour la complexation au nickel d'un point de vue analytique notamment, le palladium a été choisi dans un deuxième temps. Le caractère diamagnétique des complexes de palladium permet de réaliser des analyses RMN et ainsi d'avoir directement des informations structurales.

### 2.3.3. Complexes de palladium

Les complexes carbéniques de palladium ont été étudiés au laboratoire par Dr. Charles Guérin durant sa thèse. Il avait observé un changement de coordination en fonction de la quantité d'oxyde d'argent introduite dans le milieu réactionnel. Afin de compléter son étude et celle du mécanisme proposé pour la formation des complexes d'argent, la transmétallation avec le palladium a été étudiée.

Les deux composés cibles sont deux complexes discrets, coordonnés par le triazole, le triazolylidène et le dipyrrométhène (Schéma 62).

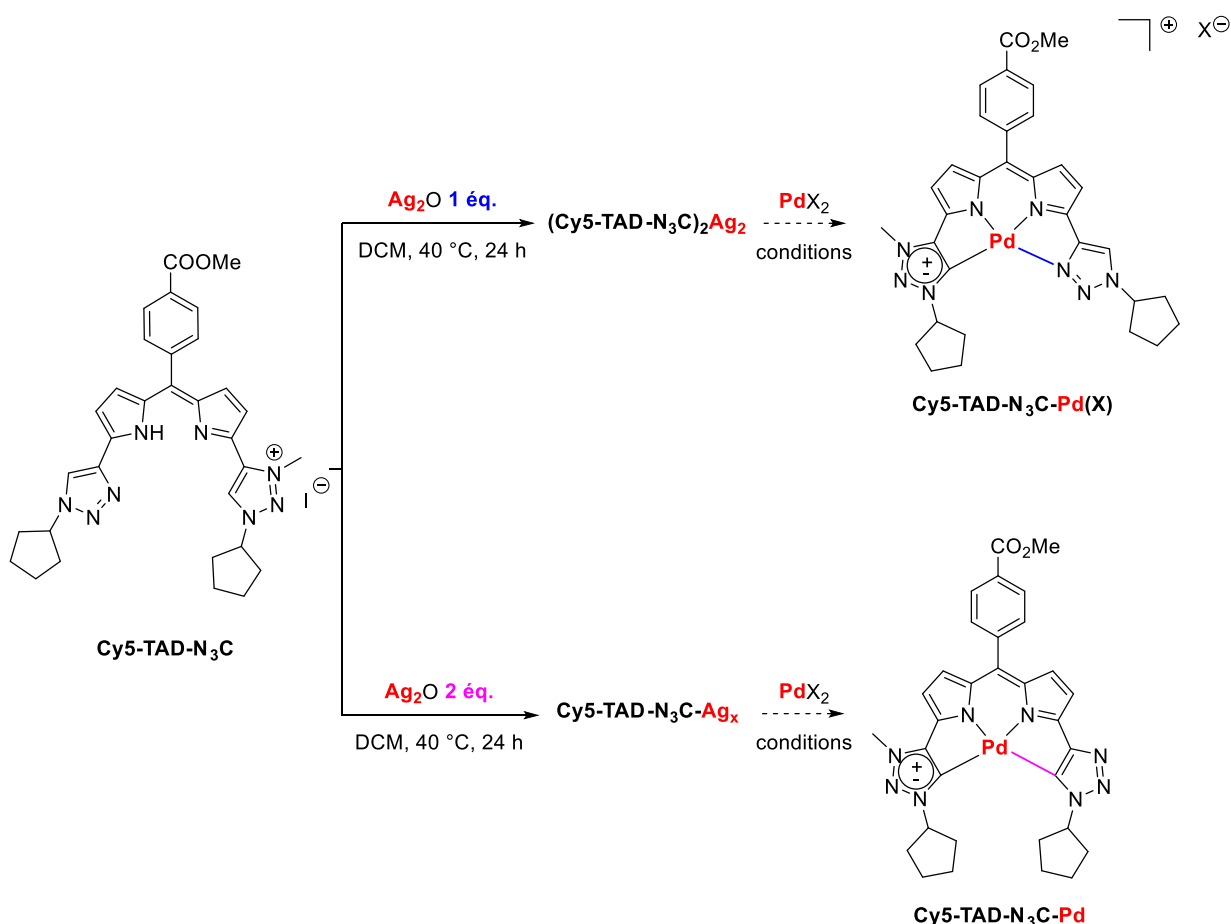


Schéma 62 - Complexes de palladium cibles en fonction des conditions réactionnelles

La différence réside en la coordination par le triazole, qui peut être faite par l'azote ou le carbone en fonction du complexe d'argent intermédiaire. En utilisant 1 équivalent d'oxyde d'argent, le composé cible sera **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd(X)**, qui est un complexe cationique. En utilisant

un excès d'oxyde d'argent, c'est le triazolure d'argent qui subira la transmétallation. Ainsi, le composé cible sera le complexe **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd**, qui est neutre (le ligand devient L<sub>2</sub>X<sub>2</sub>).

Les sources de palladium sélectionnées sont des halogénures, car ces anions ont une grande affinité avec l'atome d'argent, permettant de former les sels qui précipitent dans le milieu réactionnel.

Différentes conditions réactionnelles ont été testées pour obtenir le complexe **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd(X)** et sont regroupées dans le Tableau 8.

Entrée	Eq. en Ag <sub>2</sub> O	Source de Pd	Eq. en Pd	Complexe obtenu
1	1.05	PdCl <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub>	1.0	<b>Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd(Cl)</b> (55%)
2	1.05	PdI <sub>2</sub>	1.0	Pas de complexation
3	1.5	PdI <sub>2</sub>	1.0	Pas de complexation

Tableau 8 - Conditions de transmétallation pour l'obtention du complexe **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd(X)**

La transmétallation à partir du complexe d'argent (**Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C**)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> a conduit à la formation du composé **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd(Cl)** avec l'utilisation de PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> avec un rendement de 55% (**entrée 1**). Les mêmes conditions avec l'utilisation de l'iodure de palladium comme source de métal (**entrées 2 et 3**) n'ont pas permis d'observer la formation de complexe. Ceci peut s'expliquer par une plus grande affinité de l'argent avec les ions chlorures. AgCl est formé puis précipite facilement (pK<sub>d</sub>AgCl = 9,7 contre pK<sub>d</sub>AgI = 16,1 (données dans l'eau)).<sup>147</sup> Le composé obtenu a été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H (Figure 69). Le signal du proton du cycle triazolium n'est plus visible (en orange), et le signal du proton du cycle triazole intègre pour 1 et est décalé de quasiment 1 ppm par rapport au ligand (en bleu). Les signaux des protons pyrroliques (zone 6 – 7 ppm) ont subi un léger déblindage, montrant bien une réaction chimique au niveau du cœur dipyrrométhène.

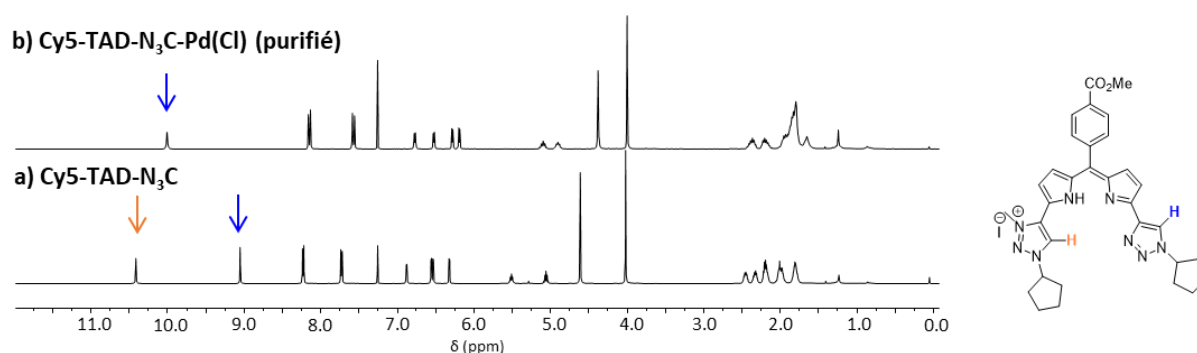


Figure 69 - Spectres RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de a) **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** et b) du complexe **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd(Cl)**

Dans un second temps la synthèse du composé **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd** a été étudiée. Des conditions expérimentales similaires à celles décrites ci-dessus ont été proposées (Tableau 9), avec l'utilisation d'un excès en oxyde d'argent.

Entrée	Eq. en Ag <sub>2</sub> O	Source de Pd	Eq. en Pd	Complexe obtenu
1	2.0	PdCl <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub>	1.0	<b>Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd</b> (échec isolement)
2	2.0	PdCl <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub>	1.05	<b>Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd</b> (échec isolement)
3	2.5	PdCl <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub>	1.0	<b>Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd</b> (échec isolement)
4	5.0	PdCl <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub>	1.0	<b>Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd</b> (échec isolement)

Tableau 9 - Conditions étudiées pour la formation de **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd**

L'utilisation de 2,0 équivalents d'oxyde d'argent a conduit à la formation d'un composé relativement propre (**entrée 1**), comme en témoigne l'analyse RMN <sup>1</sup>H (Figure 70). Aucun signal dans la zone triazole-triazolium n'est observée, contrairement au complexe **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd(Cl)**, permettant donc d'affirmer que la transmétallation a également été réalisée sur le triazole.

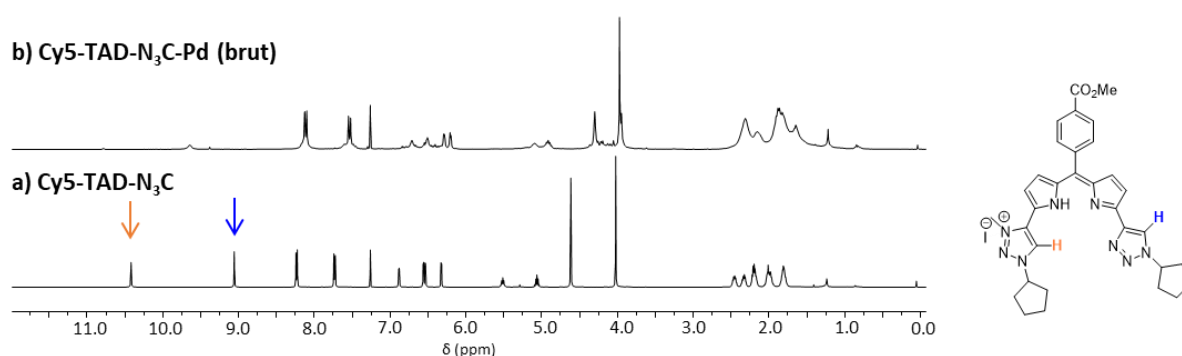


Figure 70 - Spectres RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de **a) Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C**, **b) du complexe Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd**

Malheureusement, le complexe **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd** s'est avéré instable sur silice, alumine neutre (colonne de chromatographie et plaques préparatives) et pendant les essais de cristallisation. Il n'a donc pas pu être purifié. Malgré la modification de la quantité en oxyde d'argent et de palladium (**entrées 2, 3 et 4**), le complexe **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd** n'a pas pu être isolé avec une pureté suffisante pour être complètement caractérisé.

La spectrométrie de masse n'a pas permis de confirmer que les deux complexes étaient différents. En effet, les deux complexes ont les mêmes spectres, avec un complexe cationique attendu M<sup>+</sup> qui possède un proton de plus sur le triazole et un complexe neutre attendu [M+H]<sup>+</sup>. Il a été envisagé de charger la solution en ions potassium avant l'analyse de spectrométrie de masse afin de discriminer les ions M<sup>+</sup> et [M+K]<sup>+</sup>. Cette étude aurait dû être réalisée en collaboration avec Clothilde Zerbino en mars 2020, et a été reportée ultérieurement.

Ces résultats nous ont permis de montrer que la nature du complexe obtenu après transmétallation était très dépendante du nombre d'équivalents d'oxyde d'argent utilisé. De plus, nous avons prouvé qu'il était possible de transmétaller également un complexe triazole-Ag vers un métal d'intérêt.

#### 4. Conclusion du chapitre

La synthèse de **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** a été réalisée selon le protocole développé dans notre laboratoire. Une étude par deutération a montré qu'il était possible de déprotoner le sel de triazolium pour conduire au carbène correspondant.

Le Schéma 63 récapitule les résultats décrits dans ce chapitre. Les essais de métallation directe au cuivre (I) n'ont pas permis d'isoler un produit stable. Dans le cas du cuivre (II), le sel de triazolium oxydé semble être obtenu dans chaque cas. Face à l'échec de ce type de méthodologie, la transmétallation a été envisagée.

Différents complexes d'argent ont été obtenus en fonction du nombre d'équivalents d'oxyde d'argent utilisé. Un complexe à structure originale a pu être isolé, et plusieurs analyses ont pu prouver son existence à l'état solide comme en solution. Enfin, l'insertion C-H par l'atome d'argent sur le triazole a été démontrée. A l'aide de ces informations et en se basant sur des travaux issus de la littérature, un mécanisme réactionnel a été proposé.

A partir de ces résultats, des essais de transmétallation au nickel ont été menés. Malheureusement, malgré plusieurs types de conditions testées, le complexe souhaité n'a pas pu être isolé, la liaison carbène-métal étant rompue pendant la transmétallation. Afin de pouvoir suivre les complexations par analyse RMN, la transmétallation au palladium a été étudiée. Le composé triaza-carbène-palladium a pu être isolé à la hauteur de 55% et caractérisé. Le composé diaza-carbène-triazolure a été observé par RMN, mais n'a pas pu être isolé à ce jour, faute de stabilité.

Les applications des complexes obtenus n'ont pas été étudiées pour l'heure. Par la suite, le complexe de zinc nous a intéressés.

**Ligand TAD-N<sub>3</sub>C : formation de complexes et investigation mécanistique**

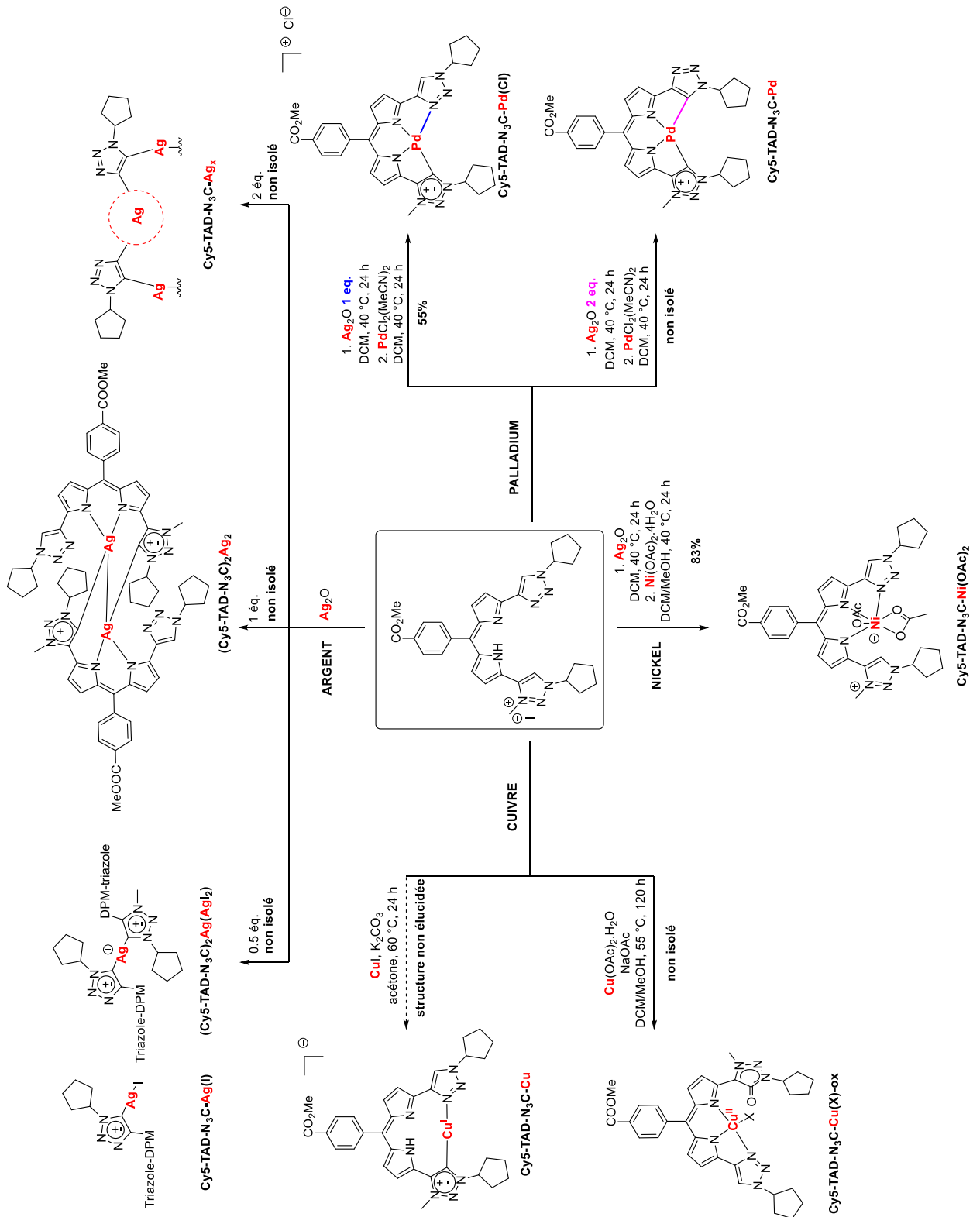


Schéma 63 - Résumés des résultats obtenus durant le projet

---

*Chapitre IV*

***TAD-Zn : un environnement  
modulable pour des  
applications variées***

---

## Chapitre IV. TAD-Zn : un environnement modulable pour des applications variées

La complexation du zinc avec des dérivés du ligand **TAD-N<sub>4</sub>** a été envisagée. En effet, les complexes DPM-Zinc sont très intéressants, conduisant à des structures originales et à des applications différentes des autres métaux. L'objectif de ce projet était donc l'étude des modes de complexation possibles avec les ligands **TAD**. Des applications en chimie supramoléculaire et en catalyse ont été réalisées par la suite (Figure 71).

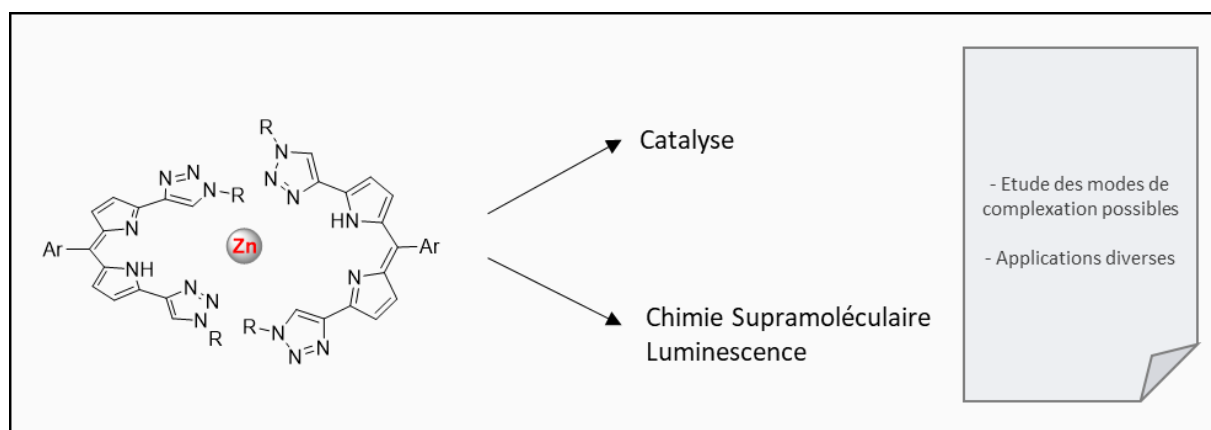
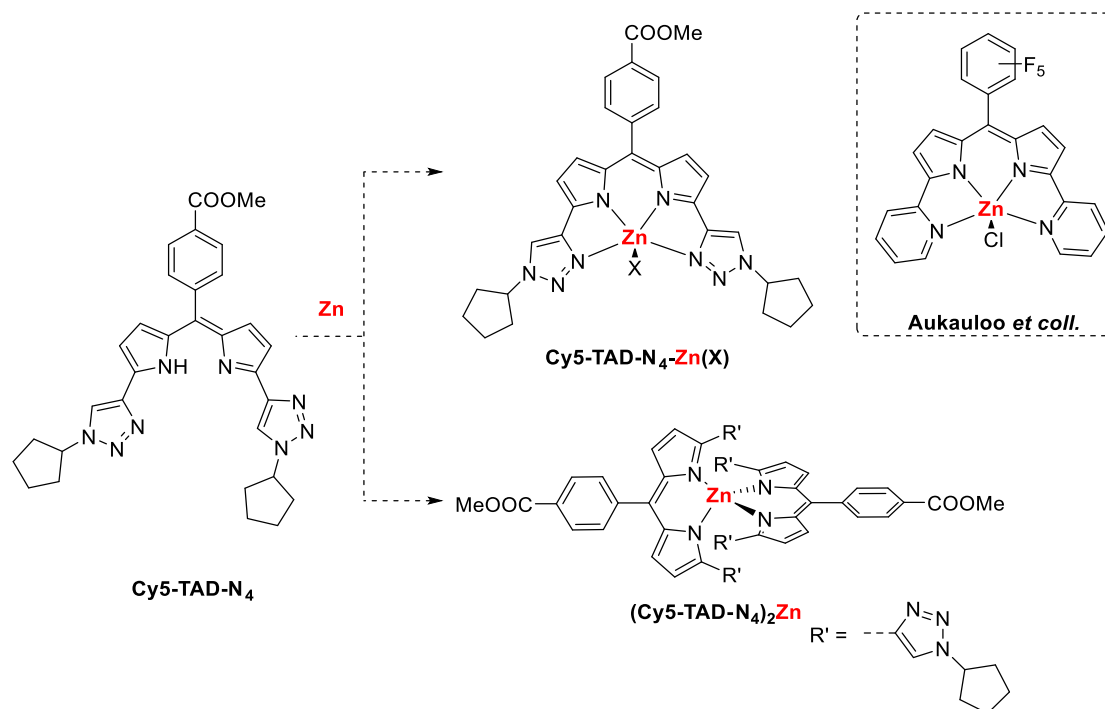


Figure 71 - Objectifs du projet

Les complexes dipyrrométhène-zinc ont été largement étudiés dans la littérature. Certains exemples ont été décrits dans le chapitre I. Ils présentent la particularité d'être généralement observés sous forme  $ML_2$  où le métal se trouve dans une géométrie tétraédrique. Cependant, peu d'exemples de complexes dipyrrométhène-zinc en ratio 1/1 ont été décrits dans la littérature. La combinaison des groupements triazoles coordinants et de leurs substituants, qui permettent d'encombrer la molécule, donne à la famille des ligands **TAD** un potentiel pour chélater le zinc de manière originale.

En effet, en se basant sur les travaux de Aukauloo *et coll.* concernant les dipyrrométhènes bis-pyridine,<sup>36</sup> il est envisageable de recréer un environnement similaire autour du métal avec les triazoles (Schéma 64) et de former le complexe **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(X)** grâce aux groupements cyclopentyles qui sont assez encombrants et sont moins flexibles qu'une chaîne linéaire. Par ailleurs, le complexe  $ML_2$  a déjà été observé avec l'utilisation de chaînes linéaires sur le triazole par le Dr. Charles Guérin.



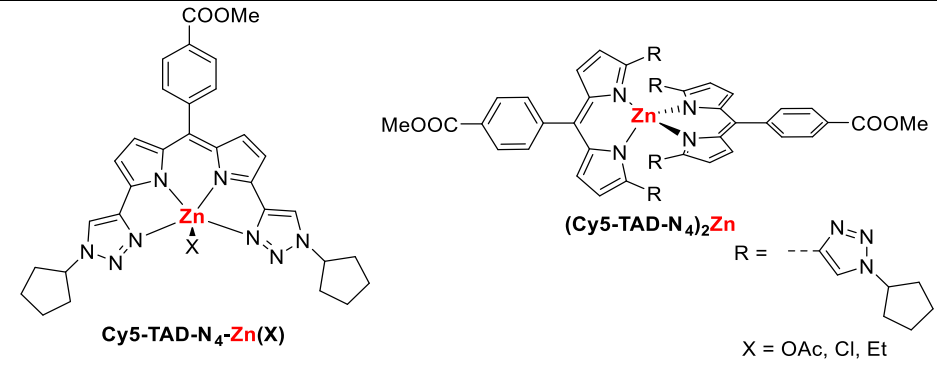
Dans ce chapitre, la synthèse de nouveaux ligands et des complexes de zinc sera présentée. Les applications des complexes obtenus seront explicitées dans un second temps. La catalyse de la réaction de carbonatation d'époxydes par les complexes **TAD-Zn** sera décrite. Enfin, les complexes  $ML_2$  utilisés à des fins supramoléculaires et les applications en luminescence des nouvelles molécules formées seront détaillées.

## 1. Vers un complexe TAD-Zn de type ML

**Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** a été mis en présence de différents sels de zinc, afin de former le complexe correspondant. Deux complexes possibles pouvaient alors être formés : le complexe ML et le complexe  $ML_2$ . Le complexe ML **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(X)** présente plus d'intérêt d'un point de vue catalytique : le centre métallique est plus facile d'accès et moins encombré, avec la possibilité d'avoir un cinquième ligand. C'est pour cela que l'objectif premier était d'obtenir ce complexe.

Les réactions de complexation ont été suivies par spectroscopie UV-visible et la différenciation  $ML/ML_2$  a été réalisée par spectrométrie de masse. Les conditions réactionnelles étudiées sont résumées dans le tableau ci-après.





Entrée	Conditions	Nombre d'éq.	MS
1	Zn(OAc) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (DCM/MeOH)	0,5	[( <b>Cy5-TAD-N<sub>4</sub></b> ) <sub>2</sub> Zn+H] <sup>+</sup>
2	Zn(OAc) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (DCM/MeOH)	1.0	[( <b>Cy5-TAD-N<sub>4</sub></b> ) <sub>2</sub> Zn +H] <sup>+</sup>
3	Zn(OAc) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (DCM/MeOH)	50	[( <b>Cy5-TAD-N<sub>4</sub></b> ) <sub>2</sub> Zn +H] <sup>+</sup>
4	ZnCl <sub>2</sub> , Et <sub>3</sub> N (THF)	1.0	[( <b>Cy5-TAD-N<sub>4</sub></b> ) <sub>2</sub> Zn +H] <sup>+</sup>
5	ZnEt <sub>2</sub> (THF)	1.0	[( <b>Cy5-TAD-N<sub>4</sub></b> ) <sub>2</sub> Zn +H] <sup>+</sup>

Tableau 10 - Conditions réactionnelles étudiées pour la formation des complexes de zinc

Le composé **(Cy5-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** a été obtenu après quelques minutes d'agitation à température ambiante dans les conditions classiques de complexation en utilisant un demi équivalent de sel de zinc (**entrée 1**). Avec l'utilisation d'un équivalent d'acétate de zinc (**entrée 2**) ou en large excès (**entrée 3**), le même complexe est obtenu. Les conditions décrites par Aukauloo *et coll.* ont été également testées,<sup>36</sup> avec ZnCl<sub>2</sub> et de la triéthylamine pour piéger le proton libéré, conduisant à la formation du même complexe (**entrée 4**). Enfin, les conditions proposées par Ballmann *et al.* ont été testées,<sup>35</sup> avec l'utilisation de diéthylzinc à -78 °C (**entrée 5**), sans observation du complexe ML.

Pour l'ensemble de ces conditions, c'est le complexe ML<sub>2</sub> qui a été formé. Les cyclopentyles ne semblent pas être suffisamment encombrants pour conduire à la formation du complexe ML souhaité et la formation du dimère présentant une géométrie tétraédrique semble être favorisée. De plus, le triazole n'apparaît pas comme un groupement assez coordinant pour le zinc. Par comparaison avec la pyridine, nous avons vu dans le Chapitre II (Schéma 34, p. 39) que le triazole est un ligand beaucoup moins donneur. Afin de valoriser ce complexe et d'envisager une nouvelle

stratégie pour obtenir le complexe ML, le groupement cyclopentyle a été remplacé par une chaîne linéaire.

Plusieurs stratégies ont été envisagées afin de former le complexe ML. Il aurait été possible d'introduire des groupements plus encombrants que le cyclopentyle sur le triazole comme cela a déjà été décrit dans la littérature.<sup>33</sup> Cependant, un ligand innovant a été imaginé, à partir de **C7-TAD-N<sub>4</sub>**, qui possède des doubles liaisons en bout de chaîne. La stratégie consiste en la fermeture du macrocycle afin d'empêcher l'accès à un deuxième ligand (Schéma 65).

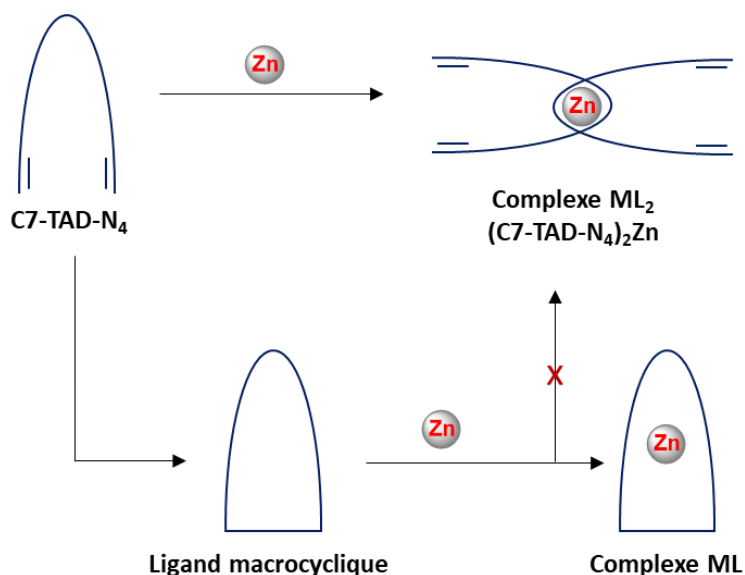


Schéma 65 - Stratégie de synthèse du complexe ML

La synthèse des ligands TAD présentée précédemment a été reproduite pour conduire au nouveau ligand **C7-TAD-N<sub>4</sub>** possédant une chaîne linéaire insaturée sur le triazole (Schéma 66).

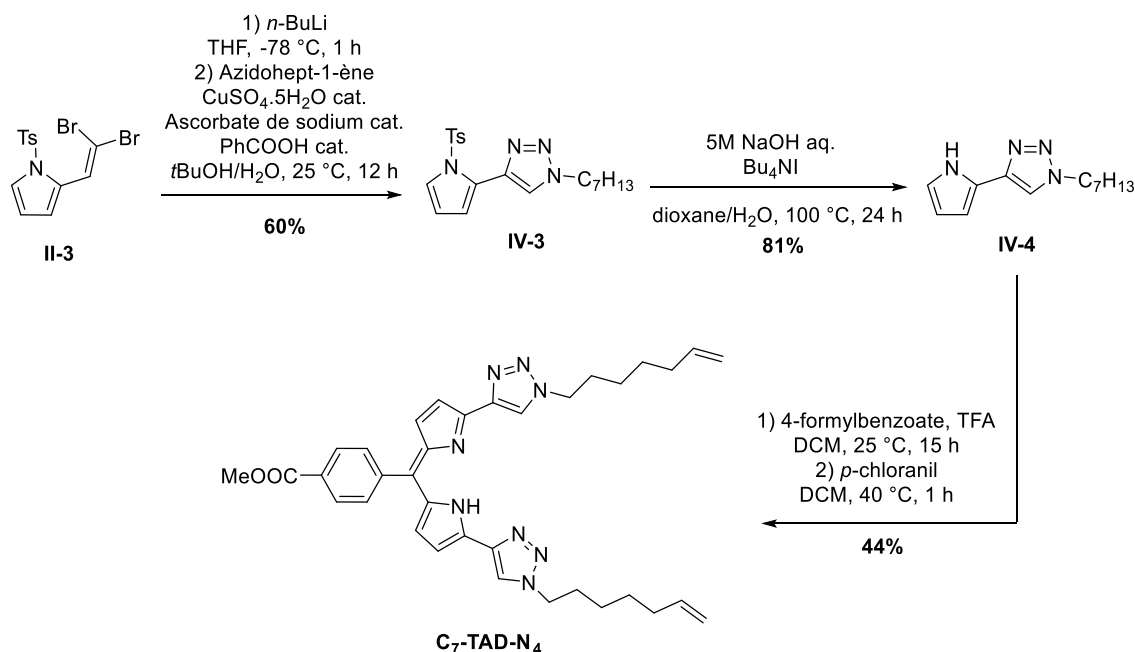


Schéma 66 - Synthèse du ligand **C7-TAD-N<sub>4</sub>**

Le ligand **C7-TAD-N<sub>4</sub>** est obtenu dans un rendement de 21% sur ces 3 étapes. La baisse de rendement pour l'étape de condensation en DPM peut être expliquée par les difficultés rencontrées lors de la purification sur colonne de chromatographie, conduisant à l'obtention de mélanges de produits notamment avec les formes réduites du *p*-chloranil.

L'objectif de ce projet est de montrer que la géométrie du complexe dans la catalyse de réaction de carbonatation est un paramètre clé. C'est pour cela que la synthèse du complexe ML<sub>2</sub> a dans un premier temps été réalisée. La complexation au zinc, selon la méthodologie évoquée ci-dessus, a conduit à la formation de **(C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** de façon quantitative (Schéma 67).

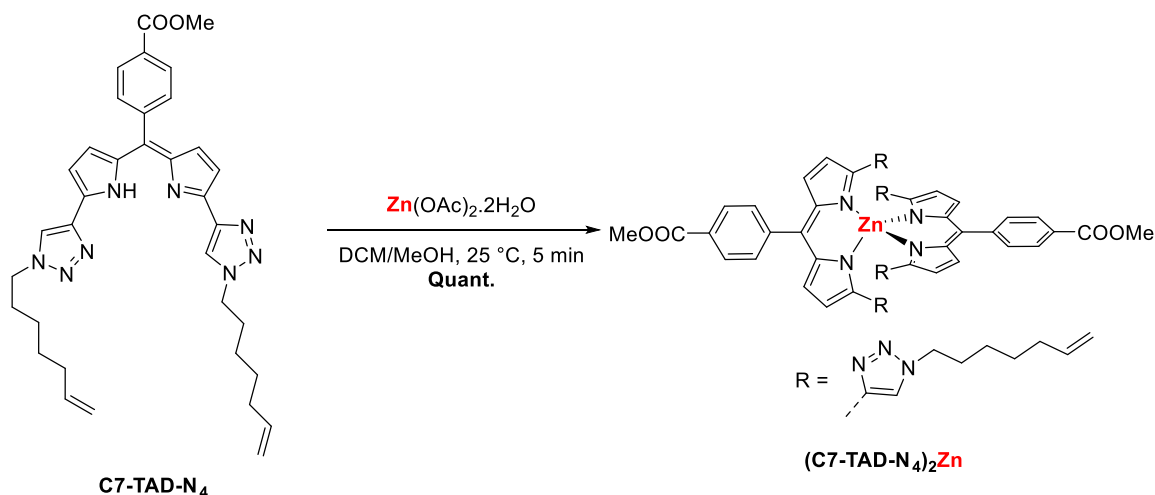


Schéma 67 - Formation de **(C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** à partir de **C7-TAD-N<sub>4</sub>**

Sa formation a été suivie par spectroscopie UV-visible (Figure 72). Un effet bathochrome de 42 nm est observé pendant la complexation, ce qui correspond à une stabilisation énergétique de 0,19 eV. Un épaulement assez important à  $\lambda = 515$  nm est observé. Ce phénomène est régulièrement observé dans le cas des composés ML<sub>2</sub> et ML<sub>3</sub> ayant des ligands plans sur lesquels a lieu la transition localisée polarisée  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

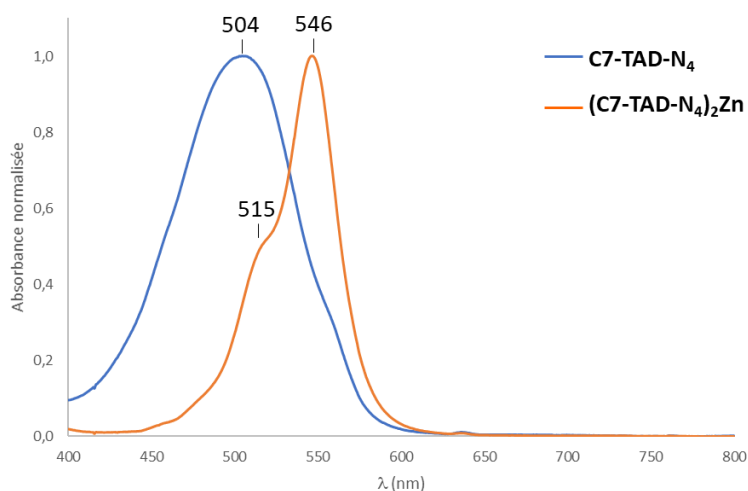


Figure 72 - Spectres UV-visible de **C7-TAD-N<sub>4</sub>** et du complexe **(C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** enregistrés dans le DCM

Lorsque l'angle dièdre entre les deux ligands est différent de  $90^\circ$  et que les moments dipolaires de transition  $\mu$  sont parallèles aux liaisons de coordination N-Zn, il existe un couplage excitonique entre les ligands qui conduit à la dégénérescence des niveaux énergétiques (Figure 73) et par conséquent à une séparation des bandes d'absorption observées en spectroscopie UV-Vis (appelée séparation de Davydov).<sup>148,149</sup>

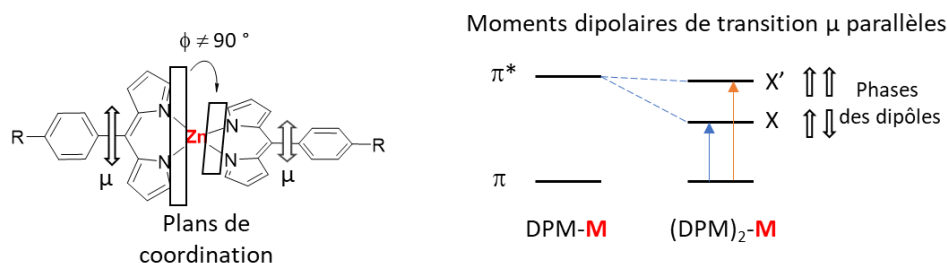


Figure 73 – Conditions à remplir pour observer la séparation de Davydov, dégénérescence du niveau  $\pi^*$  - Le moment dipolaire de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  est représenté par une double flèche pour indiquer sa nature oscillatoire. Quand les deux moments sont couplés, leurs mouvements relatifs deviennent importants et le système est mieux représenté par des doubles flèches qui indiquent relativement leur sens. Les deux moments peuvent donc être en phase ou déphasés.

Dans le cas du complexe **(C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn**, la structure obtenue après analyse par diffraction des rayons X (Figure 74) montre un angle dièdre de  $93^\circ$  à l'état solide. Il existe donc un couplage excitonique entre les deux ligands **TAD**. La bande à  $\lambda = 546$  nm correspond donc à la transition  $\pi \rightarrow X$  et l'épaule à  $\lambda = 515$  nm correspond à la transition  $\pi \rightarrow X'$ .

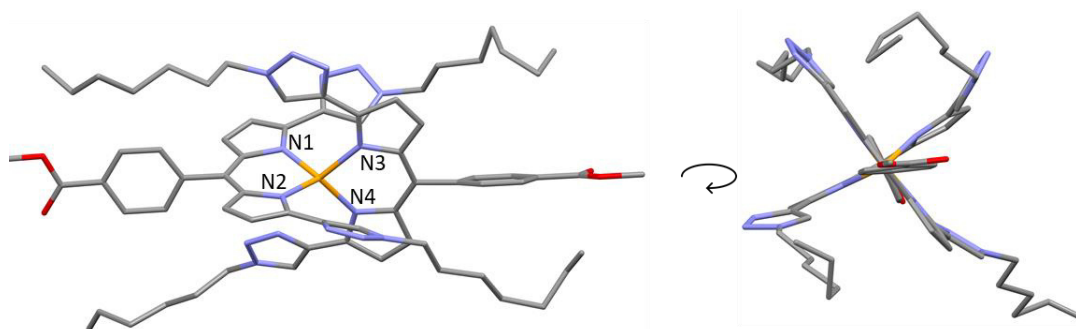


Figure 74 - Structure cristalline de **(C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** - les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

Les distances N-Zn sont similaires,  $1,99 \text{ \AA}$  pour N1-Zn,  $1,98 \text{ \AA}$  pour N2-Zn,  $2,00 \text{ \AA}$  pour N3-Zn et  $2,02 \text{ \AA}$  pour N4-Zn. La molécule présente une certaine symétrie, sans distortion du cœur dipyrrométhène. Pour la résolution de cette structure, une erreur de plus de 15% sur la localisation des atomes est obtenue. En effet, les longues chaînes alkyles sont très flexibles et ne permettent pas de bien définir leur position dans l'espace. Quant au cœur de la molécule, il est assez rigide pour être bien défini, les valeurs de distances et d'angles sont donc significatives.

Ce complexe sera donc utilisé pour déterminer l'impact de l'environnement du métal dans la catalyse de la réaction de carbonatation par comparaison avec le complexe ML.

Par réaction de métathèse, catalysée par le complexe de Grubbs II, dans le toluène à faible concentration, le ligand macrocyclique **MC7-TAD-N<sub>4</sub>** a été isolé avec 86% de rendement après

purification sur gel de silice (Schéma 68). Malgré les longues chaînes choisies, la polymérisation n'a pas été observée, le facteur de dilution a probablement joué un rôle important.

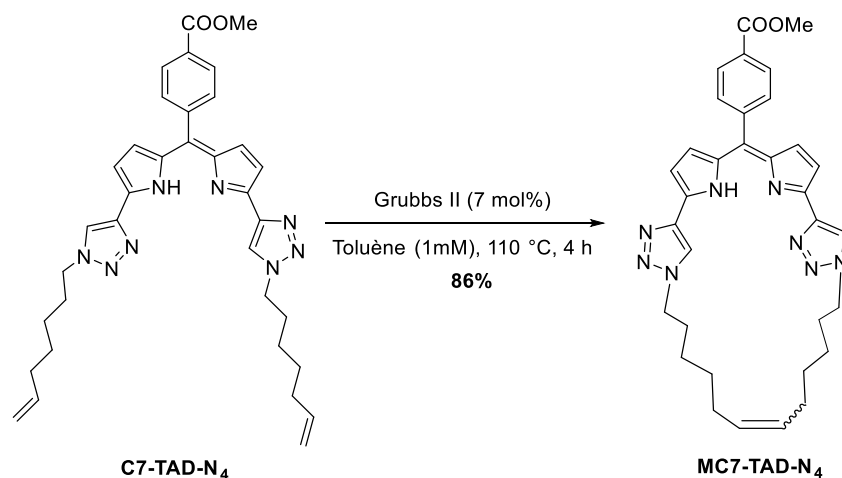


Schéma 68 - Synthèse de **MC7-TAD-N<sub>4</sub>**

Un mélange d'isomères *Z* et *E* a été observé. Une analyse HPLC du composé a révélé un excès diastéréoisomérique de 70%. Afin de déterminer le composé majoritaire, des analyses RMN ont été réalisées. La molécule présente un axe de symétrie, ce qui confère à l'alcène un comportement particulier. Dans le cas de l'alcène *Z*, les protons éthyléniques sont équivalents et ne présentent pas de couplage. Dans le cas de l'isomère *E*, il y a une désymétrisation au niveau de l'alcène, ce qui doit conduire à l'observation d'une multiplicité (Figure 75). Les signaux correspondant aux protons éthyléniques apparaissent sous forme d'un massif non définissable, avec une superposition des signaux conduisant à l'impossibilité de déterminer l'espèce majoritaire. Des essais d'analyses à différentes températures ont été réalisés afin d'avoir une séparation des signaux. Malheureusement il n'a pas été possible d'obtenir un spectre de meilleure qualité et il n'a pas été possible de conclure quant à l'espèce majoritaire dans le mélange.

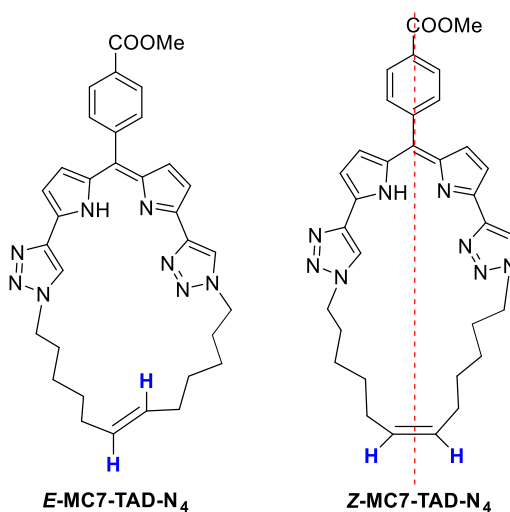


Figure 75 - Isomères de **MC7-TAD-N<sub>4</sub>**

La structure de la molécule **MC7-TAD-N<sub>4</sub>** a été confirmée par analyse de diffraction des rayons X (Figure 76). Le composé a été cristallisé par diffusion lente d'hexane dans une solution concentrée du ligand dans le dichlorométhane. La structure cristalline montre bien qu'il n'y pas de déformation du cœur dipyrrométhène, et le cycle ne semble pas être contraint.

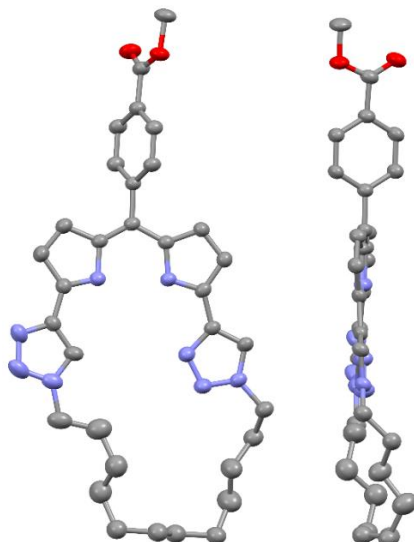


Figure 76 - Structure cristalline de **MC7-TAD-N<sub>4</sub>** - les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

Le ligand **MC7-TAD-N<sub>4</sub>** a par la suite été mis en présence d'une source de zinc afin de valider la méthodologie.

Les conditions classiques de métallation ont été appliquées à ce nouveau ligand, avec l'utilisation d'acétate de zinc dans un mélange dichlorométhane/méthanol (Schéma 69).

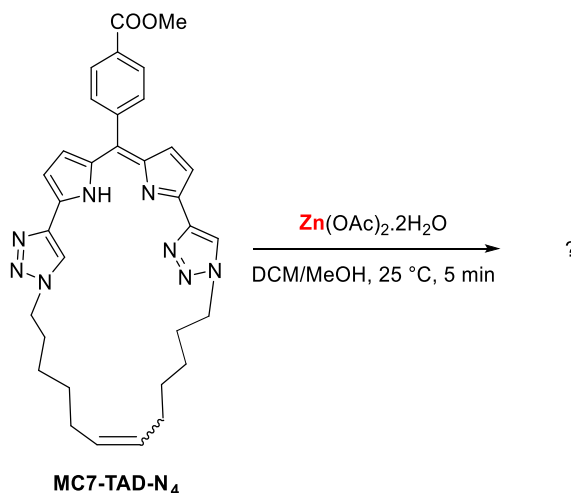


Schéma 69 – Conditions réactionnelles mises en oeuvre

Afin de déterminer la structure formée après cinq minutes de réaction, différentes analyses ont été réalisées. Le composé obtenu présente une très faible solubilité dans les solvants organiques classiques. Il a donc été impossible d'obtenir un spectre RMN de qualité. La spectrométrie de

masse a montré la formation d'un complexe de zinc, avec un pic correspondant à l'ion moléculaire  $[\text{MC7-TAD-N}_4\text{-Zn}]^+$ , ce qui confirme la coordination du métal par le ligand.

Le spectre UV-visible obtenu présente une grande différence avec celui du ligand, un effet bathochrome de 36 nm est observé (Figure 77). Le spectre d'absorption obtenu présente un léger épaulement à  $\lambda = 520$  nm et la longueur d'onde d'absorption maximale est de 543 nm (contre 546 nm dans le cas du complexe  $\text{ML}_2$ ), ce qui prouve que le mode de coordination est différent.

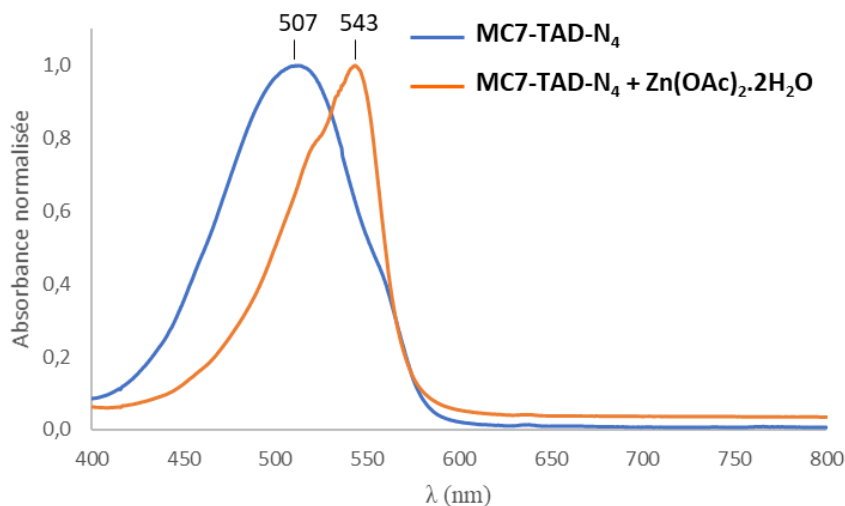


Figure 77 - Spectres d'absorbance UV-vis de **MC7-TAD-N<sub>4</sub>** et du complexe de zinc obtenu

Le composé a été cristallisé par diffusion lente d'hexane dans une solution concentrée dans la pyridine. La structure élucidée après analyse par diffraction des rayons X présente l'atome de zinc dans un environnement tétraédrique déformé avec des distances azote<sub>DPM</sub>-zinc de 1,98 et 2,06 Å (Figure 78). Le solvant de cristallisation, situé dans la sphère de coordination, a conduit à la formation de **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)Py**.

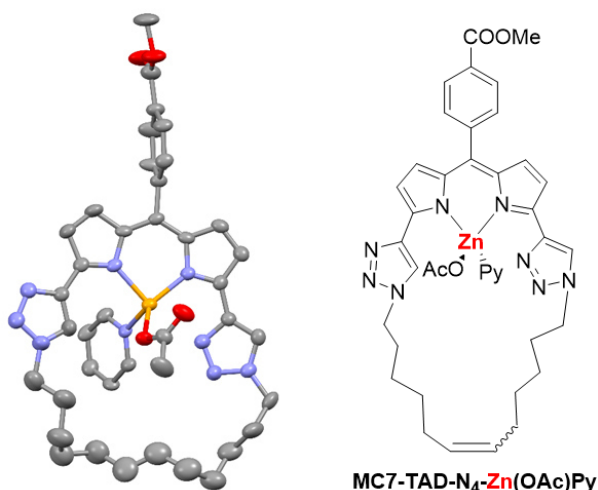


Figure 78 - Structure cristalline obtenue pour le complexe **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)Py** – les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

L'environnement tétraédrique autour du zinc est favorable, avec la coordination du zinc par l'acétate et par l'atome d'azote de la pyridine (solvant). Cette observation prouve à nouveau que

la pyridine est un meilleur ligand que le triazole. D'autres essais de cristallisation ont été menés dans des solvants non coordinants, mais n'ont pas conduit à la formation de cristaux suffisamment gros pour être analysés.

En s'appuyant sur les travaux d'Aukauloo *et coll.*, il est possible d'émettre l'hypothèse que la structure du complexe est en géométrie pyramidale en solution (Figure 79), mais sensible à l'environnement extérieur et notamment aux éléments coordinants.

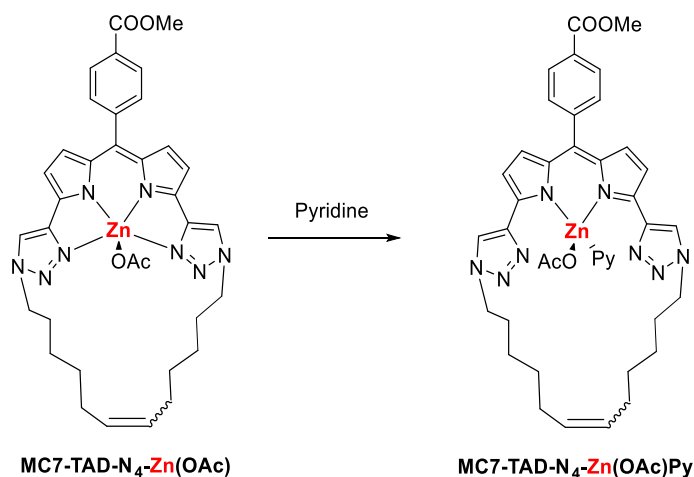


Figure 79 - Structure hypothétique du complexe formé en solution et la structure obtenue en présence de pyridine

Le complexe ML **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)** a été ensuite utilisé comme catalyseur pour la réaction de carbonatation d'époxyde. En effet, le mode de coordination permet un accès au métal plutôt aisé, et la présence de ligand labile sur le zinc permet la complexation par une autre espèce et ainsi potentiellement la catalyse d'une réaction chimique. Le complexe ML<sub>2</sub> **(C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** est plus encombré, sans présence de ligand labile autour du métal. L'activité catalytique de ces deux espèces a été étudiée dans la réaction de carbonatation afin de comparer l'influence de la sphère de coordination.

## 2. Catalyse de la réaction de carbonatation

Ces dernières années, la réaction de carbonatation des époxydes a été largement décrite dans la littérature. En effet, le contexte environnemental conduit de nombreux chimistes à envisager de nouvelles voies de recyclage des gaz à effet de serre, notamment le CO<sub>2</sub>. A ces fins, l'activité des complexes synthétisés a été étudiée dans cette réaction.

Dans un premier temps un état de l'art sur la catalyse de réaction de carbonatation sera décrit. Ensuite, les résultats obtenus et l'exemplification seront détaillés.



## 2.1. Etat de l'art sur la catalyse de la réaction de carbonatation

Les carbonates sont utilisés dans des applications diverses. Ce sont généralement des solvants non toxiques,<sup>150</sup> mais ils peuvent également être utilisés comme électrolytes dans les batteries au lithium,<sup>151</sup> et également dans la synthèse de polymères. Dans ce dernier cas, les carbonates cycliques peuvent être les précurseurs des polycarbonates,<sup>152</sup> mais présentent de plus en plus d'attraits dans la synthèse de polyuréthanes appelés NIPU (*Non-Isocyanate PolyUréthane*). Aujourd'hui, les polyuréthanes sont formés à partir d'isocyanates toxiques.<sup>153</sup>

Les carbonates cycliques peuvent être obtenus par réaction de carbonatation d'époxyde. Une compétition existe entre la formation du carbonate voulu et la polymérisation en chaîne (Schéma 70).

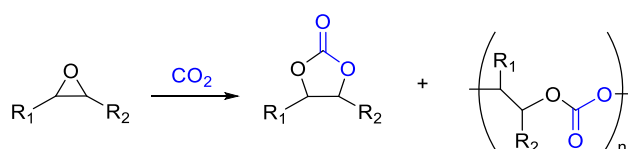


Schéma 70 - Réaction de carbonatation d'époxyde

Depuis plusieurs années, de nombreux chercheurs ont développé des systèmes catalytiques, certains se montrent relativement efficaces pour cette réaction. Quelques exemples seront présentés dans cette partie.

La plupart du temps, les systèmes catalytiques utilisés sont composés d'une base de Lewis (**LB**) qui joue alors le rôle de nucléophile pour ouvrir le cycle époxyde. Parfois un co-catalyseur est également utilisé tel qu'un acide de Lewis (**LA**), composé d'un ou plusieurs métaux, qui permet d'activer l'époxyde.<sup>154</sup> Le mécanisme classique proposé dans la littérature est décrit dans le Schéma 71.<sup>155</sup> Dans un premier temps, l'acide de Lewis se coordine à l'oxygène de l'époxyde conduisant au complexe **(1)**. La base de Lewis (**LB**) peut ensuite jouer son rôle de nucléophile et attaquer la position en  $\alpha$  de l'oxygène pour conduire à l'intermédiaire **(2)**. L'oxygène attaque ensuite le carbone du  $\text{CO}_2$  pour former le carbonate ouvert **(3)**. Le cycle est formé par substitution nucléophile intramoléculaire (voie **a**)). Il est également possible que l'oxygène du carbonate attaque le carbone d'un deuxième époxyde pour former la molécule **(4)** qui peut à nouveau attaquer le carbone du  $\text{CO}_2$  (voie **b**)) conduisant à l'allongement d'une chaîne polymère. En fonction des conditions, des catalyseurs et solvants utilisés, la voie **a**) ou la voie **b**) sera favorisée.

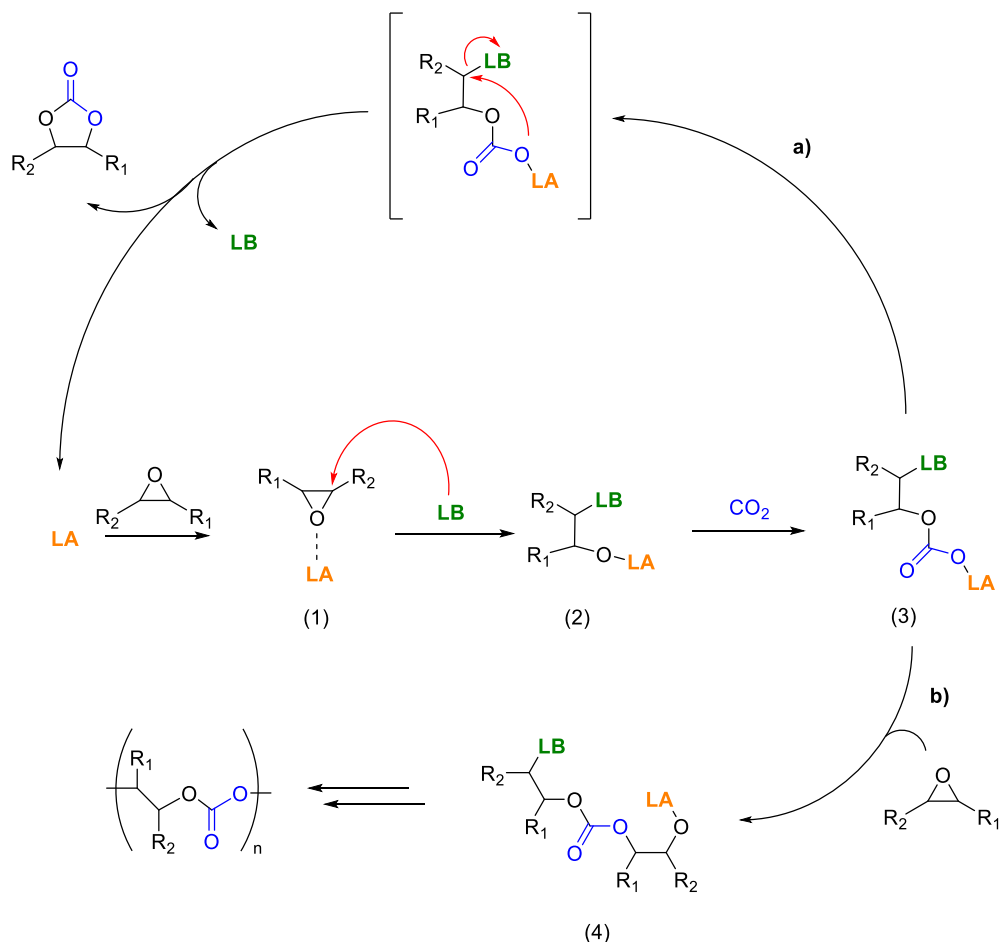


Schéma 71 - Mécanisme réactionnel général de la réaction de carbonatation catalysée par un acide de Lewis et une base de Lewis

De nombreux exemples mettant en jeu un halogénure d'ammonium quaternaire comme base de Lewis sont décrits dans la littérature. Dans ce cas, l'ammonium joue également un rôle dans la catalyse, comme l'ont décrit North et Pasquale en 2009.<sup>156</sup> Les auteurs ont montré que l'amine correspondante est libérée dans le milieu réactionnel par interconversion, permettant la formation d'une entité R<sub>3</sub>N-CO<sub>2</sub> (identifiée par GC-MS) dont le carbone est plus électrophile que celui du gaz. L'ammonium peut donc également jouer un rôle dans la catalyse de cette réaction.

D'autres catalyseurs basiques sont également couramment utilisés en dehors des halogénures d'ammonium, comme par exemple les halogénures d'imidazolium pouvant être des liquides ioniques,<sup>157,158</sup> les halogénures de phosphine-iminium,<sup>159</sup> ou encore des bases organiques comme la DMAP (Figure 80).<sup>160</sup>

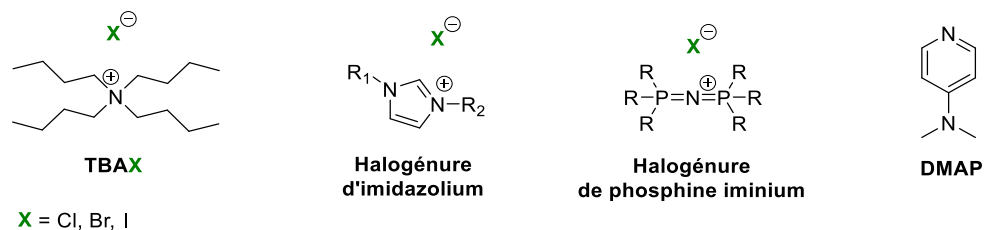


Figure 80 - Organocatalyseurs les plus utilisés dans la réaction de carbonatation

Dans le cas de l'utilisation de ces catalyseurs sans co-catalyseur, c'est le produit cyclique qui est observé. En effet, sans la présence d'un acide de Lewis pouvant stabiliser la chaîne polycarbonate, le polymère ne se forme pas. Cependant, le défaut de ces catalyseurs réside en deux points : la nécessité de chauffer au-delà de 80 °C et la difficulté de la séparation. La distillation des carbonates cycliques est difficile, car ils présentent de hauts points d'ébullition.<sup>154,161</sup>

De plus en plus de groupes de recherche étudient donc la possibilité de développer des catalyseurs organiques séparables du carbonate cyclique.

A titre d'exemple, très récemment, Grollier *et al.* ont proposé un dérivé d'halogénure d'imidazolium supporté sur polyéthylène (Schéma 72).<sup>162</sup> Le catalyseur est un solide sous forme de poudre à température ambiante, qui devient liquide à la température de réaction. Le milieu est donc homogène à 100 °C. Après refroidissement du milieu réactionnel, la filtration du catalyseur permet d'isoler le carbonate souhaité avec un rendement très élevé.

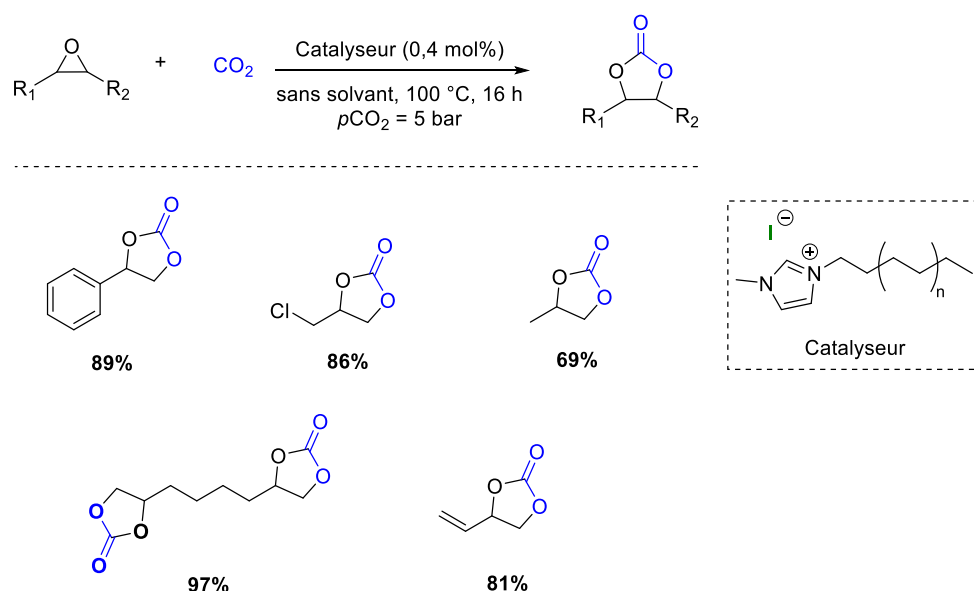


Schéma 72 - Formation de carbonates cycliques catalysée par un halogénure d'imidazolium supporté - Les rendements indiqués sont des rendements isolés

Le plus souvent, ces catalyseurs sont accompagnés d'un acide de Lewis co-catalyseur afin d'augmenter la cinétique réactionnelle. Pour cela, ce sont souvent des complexes métalliques qui sont utilisés. Beaucoup de métaux ont été étudiés tels que le nickel,<sup>163</sup> l'aluminium,<sup>164</sup> le cobalt,<sup>165,166</sup> le chrome,<sup>167</sup> le fer,<sup>168</sup> ou le zinc. Les complexes de ce dernier ont connu ces dernières années un essor grâce à l'attrait de la réaction de carbonatation.

De nombreux complexes ont été étudiés. Les ligands sont souvent azotés comme en témoignent les exemples présentés en Figure 81.<sup>169,170,171</sup> Les complexes présentent des géométries différentes telles que tétraédrique ou plan carré et peuvent être neutres ou cationiques. C'est réellement l'accès facile au métal et son caractère acide de Lewis qui régit son efficacité.

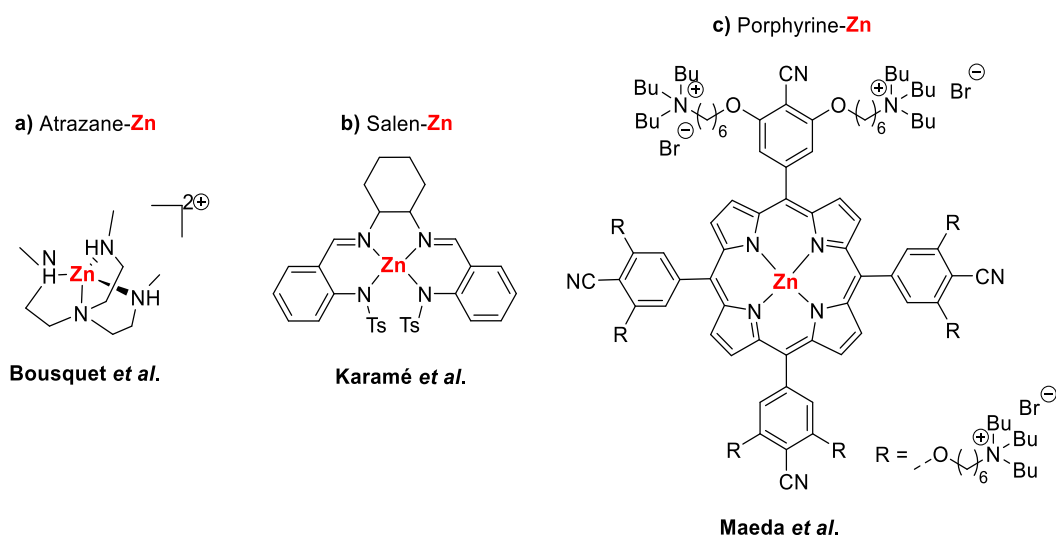


Figure 81 - Quelques exemples de complexes de zinc efficaces dans la catalyse de la réaction de carbonatation

Les conditions réactionnelles pour la synthèse de carbonates cycliques utilisant ces catalyseurs et la comparaison des résultats ont été détaillées dans le Tableau 11.

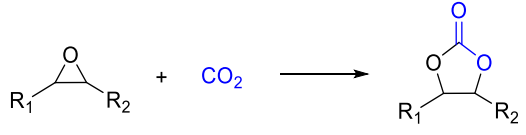
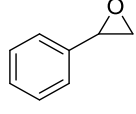
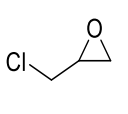
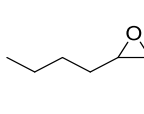
			
Complexe [Zn]			
a) Atrazane-Zn	75%	75%	79%
b) Salen-Zn	100%	16%	10%
c) Porphyrine-Zn	98%	95%	93%

Tableau 11 – Comparaison des résultats obtenus dans différentes conditions. Conditions réactionnelles : a) Atrazane-Zn 0,25 mol%, TBAI 0,4 mol%, CO<sub>2</sub> 10 bar, 110 °C, 3 h ; b) Salen-Zn 0,03 mol%, TBAI 0,03 mol%, CO<sub>2</sub> 10 bar, 120 °C, 18 h ; c) Porphyrine-Zn 0,005 mol%, CO<sub>2</sub> 17 bar, 120 °C, 5-12 h - Les rendements indiqués sont des rendements dosés.

Il est notable que les charges catalytiques sont extrêmement faibles dans ces trois exemples, étant inférieures à 0,5 mol% que ce soit pour le complexe ou la base de Lewis. Pour les complexes **a)** et **b)** (Figure 81), l'utilisation de TBAI est indispensable pour la formation du carbonate. Dans le cas **c)** (Figure 81), l'halogénure d'ammonium quaternaire est présent sur la molécule, donnant un ratio 8/1 entre la base de Lewis et le métal. Dans les trois cas, la réaction est menée sous pression minimale de 10 bar en CO<sub>2</sub>, ce qui implique l'utilisation de réacteurs sous pression. La température de réaction optimisée dans chaque cas est proche, entre 110 et 120 °C, ce qui montre qu'une énergie d'activation conséquente est nécessaire. Enfin la durée de réaction varie de quelques heures à 18 heures pour conduire à la formation des carbonates souhaités.

Par comparaison des trois systèmes dans la synthèse de trois carbonates, le catalyseur utilisé par Maeda *et al.* est le plus efficace (Figure 81, **c)**). Il mène aux composés d'intérêt avec des

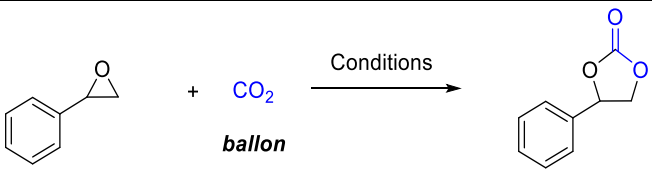
rendements supérieurs à 90% dans tous les cas. Le système **a)** proposé par Bousquet *et al.* montre une activité catalytique assez reproductible d'un substrat à un autre, avec des rendements de l'ordre de 75%. Enfin le système **b)**, décrit par Karamé *et al.* est celui qui présente les résultats les moins reproductibles, avec une dépendance au substrat très importante. Certains composés sont formés avec un rendement quantitatif alors que ceux fonctionnalisés ne sont obtenus qu'avec des rendements de l'ordre de 10-20%. La présence de groupements tosyles sur la molécule ne permettent peut-être pas un accès facile aux substrats fonctionnalisés ou présentant des groupements encombrants alors que dans le cas de la porphyrine, le caractère plan de la molécule permet d'accéder facilement au substrat.

Le complexe de zinc ML **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)** formé précédemment devrait présenter de bons atouts pour la catalyse de la réaction de carbonatation. En effet, le caractère plan de la molécule rappelle celui trouvé dans les porphyrines et la présence de l'acétate labile sur le métal, pouvant facilement être substitués par l'oxygène de l'époxyde, en font un très bon candidat pour la catalyse.

## 2.2. Catalyse

### 2.2.1. Optimisation des conditions

Les composés précédemment formés ont été mis en présence d'oxyde de styrène, accompagné de TBAI (1 mol%) comme base de Lewis sous pression atmosphérique de CO<sub>2</sub>. Différentes conditions de températures, charges catalytiques et temps de réactions ont été étudiées et sont récapitulées dans le Tableau 12.



Entrée	Complexe	Charge	TBAI	Temp.	Solvant	Durée	Rendement
1	-	-	-	100 °C	-	4,5 h	0% <sup>b</sup>
2	-	-	1 mol%	100 °C	-	4,5 h	34% <sup>a</sup>
3	<b>MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)</b>	1 mol%	-	100 °C	-	4,5 h	0% <sup>b</sup>
4	<b>MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)</b>	1 mol%	1 mol%	100 °C	-	4,5 h	83% <sup>a</sup>
5	<b>MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)</b>	1 mol%	1 mol%	100 °C	DMF	4,5 h	29% <sup>a</sup>
6	<b>(C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn</b>	1 mol%	1 mol%	100 °C	-	4,5 h	31% <sup>b</sup>
7	<b>MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)</b>	1 mol%	1 mol%	100 °C	-	24 h	>99% <sup>a</sup>
8	<b>MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)</b>	1 mol%	1 mol%	80 °C	-	4,5 h	83% <sup>a</sup>
9	<b>MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)</b>	1 mol%	1 mol%	40 °C	-	4,5 h	<5% <sup>b</sup>
10	<b>MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)</b>	0,1 mol%	1 mol%	100 °C	-	4,5 h	70% <sup>a</sup>
11	<b>MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)</b>	0,1 mol%	1 mol%	100 °C	-	24 h	95% <sup>a</sup>
12	<b>MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)</b>	0,1 mol%	1 mol%	100 °C	-	30 h	91% <sup>a</sup>
13	<b>MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)</b>	0,05 mol%	1 mol%	100 °C	-	4,5 h	66% <sup>a</sup>
14	<b>MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)</b>	0,05 mol%	1 mol%	100 °C	-	24 h	62% <sup>a</sup>

Tableau 12 - Optimisation des conditions de la réaction de carbonatation d'époxyde catalysée par les complexes de zinc - les rendements indiqués sont des rendements dosés (<sup>a</sup> par RMN <sup>1</sup>H, <sup>b</sup> par GC-MS)

Le test blanc (**entrée 1**) a montré que dans nos conditions, la réaction de carbonatation n'a pas lieu sans catalyseur après 4,5 heures à 100 °C. Avec l'usage seul de TBAI (**entrée 2**), le carbonate est formé à la hauteur de 34%, ce qui témoigne d'une cinétique lente. Le complexe de zinc **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)** à lui seul (**entrée 3**) ne permet pas de réaliser la transformation malgré la présence de l'ion iodure et nécessite la présence de la base de Lewis comme co-catalyseur. En effet, dans les mêmes conditions de pression et température, avec l'ajout d'une quantité catalytique de 1 mol% en TBAI, la transformation a lieu et le carbonate est formé à hauteur de 83% (**entrée 4**). Un essai a été réalisé en solution dans le DMF (**entrée 5**), solvant connu pour solubiliser le CO<sub>2</sub>. L'effet de dilution du milieu réactionnel a eu un impact négatif sur la cinétique de la réaction avec un rendement de 29% en carbonate cyclique après 4,5 heures de réaction, ce qui est largement inférieur à ce qui était observé sans solvant. Pour connaître l'influence de la géométrie et de l'encombrement dans la catalyse de cette réaction, un essai avec le complexe de zinc ML<sub>2</sub> **(C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** a été réalisé (**entrée 6**). Le rendement de 31%, proche de celui observé dans le cas de l'utilisation du TBAI seul, semble indiquer que le complexe **(C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** ne présente aucune activité. Ceci démontre que l'environnement du métal est un paramètre clé dans

la catalyse de cette réaction. En reprenant l'**entrée 4** comme référence, différents paramètres ont été modifiés. Le temps de réaction est un paramètre influant, puisque le carbonate est obtenu de façon quantitative après 24 heures de chauffage à 100 °C pour une charge catalytique de 1 mol% (**entrée 7**). L'effet de la température a été ensuite étudié. A 80 °C (**entrée 8**), l'activité du catalyseur **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)** reste la même qu'à 100 °C, avec un rendement en carbonate de 83% après 4,5 heures de chauffage. A une température plus basse telle que 40 °C, l'activité catalytique observée est nulle (**entrée 9**) témoignant d'un besoin énergétique important de la réaction. La charge catalytique en complexe a été étudiée par la suite. Avec l'utilisation de 0,1 mol% de complexe **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)**, le carbonate cyclique est obtenu avec 70% de rendement en 4,5 heures, 95% après 24 heures et sans meilleure évolution après 30 heures (**entrées 10, 11 et 12**) ce qui est seulement très légèrement inférieur à ce qui était observé avec 1 mol% de catalyseur. En diminuant encore la charge catalytique, à la hauteur de 0,05 mol%, un rendement de 66% a été obtenu en carbonate cyclique après 4,5 heures à 100 °C, sans évolution après 24 heures (**entrée 13 et 14**).

L'oxyde de styrène a une température d'ébullition de 194 °C, il n'est donc pas problématique de réaliser la synthèse du carbonate correspondant dans un système ouvert à la température de 100 °C. Cependant, de nombreux époxydes ont des températures d'ébullition faibles (inférieures à 50 °C). Il a donc dû être nécessaire d'envisager une seconde voie d'accès aux carbonates cycliques. Pour cela, l'utilisation d'un autoclave avec une pression de CO<sub>2</sub> définie a été mise en place. Les différents essais réalisés ont été résumés dans le Tableau 13.

Entrée	Substrat	<b>MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)</b>	TBAI	Pression en CO <sub>2</sub>	Rendement
1	Oxyde de styrène	-	-	10 bar	19%
2	Oxyde de styrène	-	1 mol%	10 bar	89%
3	Oxyde de styrène	0,01 mol%	1 mol%	10 bar	91%
4	Oxyde de cyclohexène	-	1 mol%	10 bar	4%
5	Oxyde de cyclohexène	0,1 mol%	1 mol%	10 bar	30%
6	Oxyde de cyclohexène	0,1 mol%	1 mol%	20 bar	44%

Tableau 13 - Optimisation des conditions de la réaction de carbonatation d'époxyde catalysée par **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)** sous pression de CO<sub>2</sub> – les rendements indiqués sont des rendements dosés par RMN <sup>1</sup>H

Il est intéressant de noter que sans catalyseur, l'oxyde de styrène peut être transformé en carbonate cyclique à la hauteur de 19% après 4,5 heures de réaction à 100 °C sous une pression de 10 bar (**entrée 1**). Avec l'ajout de 1 mol% de TBAI (**entrée 2**), le carbonate cyclique est obtenu avec 89% de rendement (contre 34% pour une pression atmosphérique en CO<sub>2</sub>). L'ajout du

complexe **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)** n'a guère d'influence sur cette transformation car le composé est obtenu avec un rendement similaire (**entrée 3**). Du fait de la position benzylique de l'époxyde, il semblerait que l'oxyde de styrène ne soit pas un bon candidat pour définir les meilleures conditions sous pression. L'époxyde de cyclohexène a donc été choisi pour réaliser l'optimisation des conditions, car il s'agit d'un époxyde aliphatique doublement substitué et donc plus difficile à transformer en carbonate. Avec l'utilisation uniquement de la base de Lewis comme catalyseur, le carbonate n'est observé qu'à la hauteur de 4% après 4,5 heures de réaction à 100 °C sous 10 bar de CO<sub>2</sub> (**entrée 4**). L'ajout du catalyseur **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)** avec une charge de 0,1 mol% a permis l'amélioration de la cinétique de la réaction. Le composé d'intérêt a été observé à la hauteur de 30% (**entrée 5**). Enfin, l'augmentation de la pression de gaz à 20 bar a été étudiée. Le carbonate cyclique a été formé dans ces conditions avec 44% de rendement.

Deux types de conditions ont donc été sélectionnés pour l'exemplification en fonction de la nature de l'époxyde (Schéma 73) :

- Les époxydes à haut point d'ébullition ont été mis en présence de catalyseur (1 mol% de TBAI et 1 mol% de **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)**), sans solvant, avec un ballon de CO<sub>2</sub> en balayage en début de réaction avant d'être fermé hermétiquement. Le milieu réactionnel est chauffé à 100 °C pendant 24 heures (**voie A**) (Figure 82).

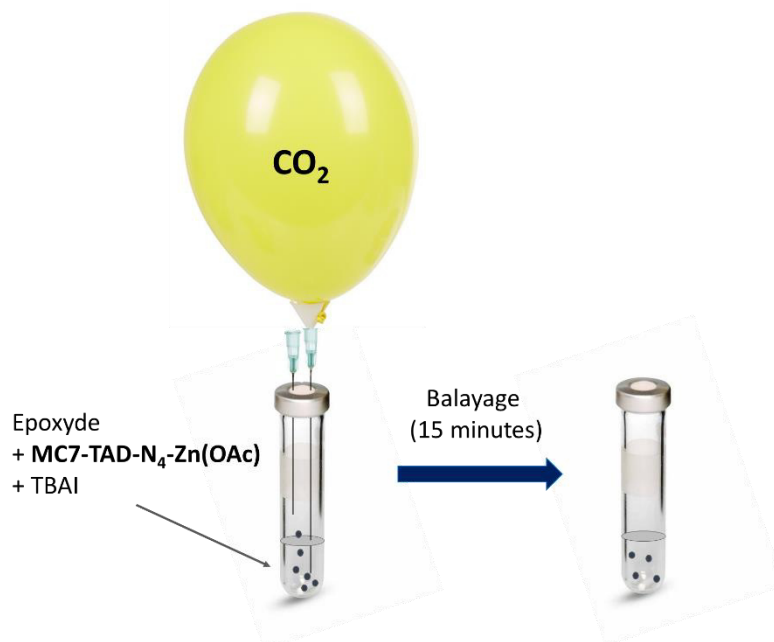


Figure 82 - Montage en balayage pour la voie A

- Les époxydes à faible point d'ébullition et ceux présentant une faible conversion dans les premières conditions ont été mis en présence de catalyseur (0,1 mol% de **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)** et 1 mol% de TBAI), sans solvant, et chauffés à 100 °C pendant 4,5 heures sous une pression de 10 bar (**voie B**).



## TAD-Zn : un environnement modulable pour des applications variées

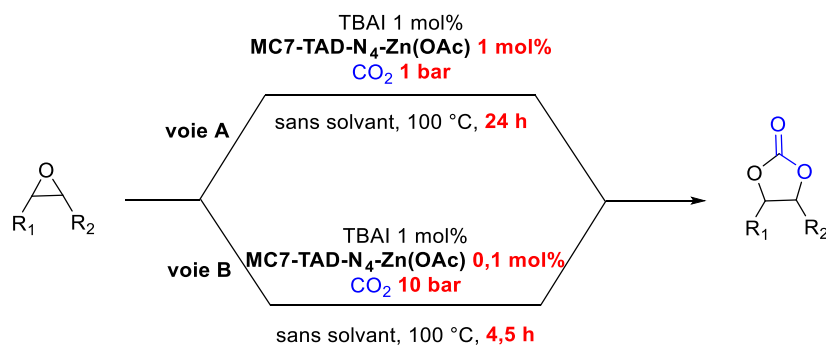


Schéma 73 - Voies d'accès optimisées aux carbonates cycliques utilisant **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)** comme catalyseur

### 2.2.2. Exemplification et limitations

Afin de montrer la possibilité d'appliquer notre méthodologie sur différents substrats, plusieurs époxydes ont été sélectionnés. Ainsi, des composés mono-substitués, disubstitués et encombrés ont été choisis pour conduire aux carbonates cycliques correspondants (Schéma 74).

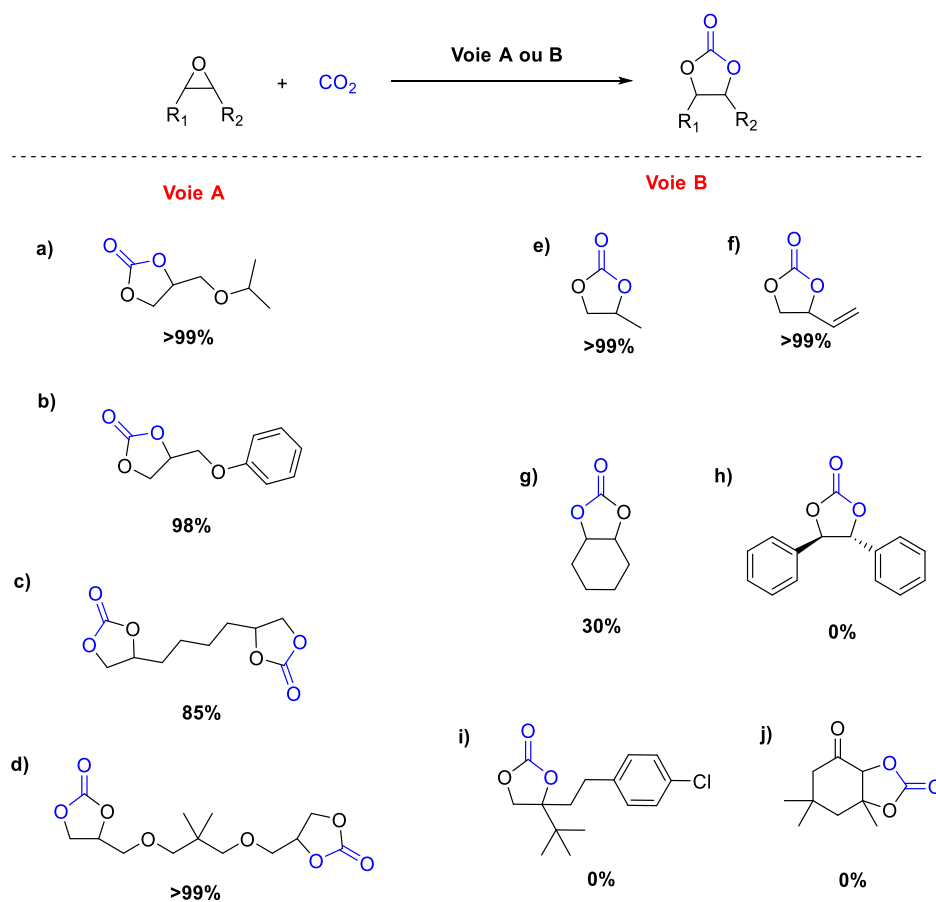


Schéma 74 - Exemplification des méthodologies développées – Les rendements indiqués sont des rendements déterminés par RMN <sup>1</sup>H

Les époxydes terminaux à haut point d'ébullition ont été convertis en carbonates par la **voie A**, avec des rendements très élevés, supérieurs à 85% (**a** – **d**)). Dans le cas des bis-époxydes, les

carbonates correspondant peuvent être des précurseurs dans la synthèse de NIPU, et sont donc très intéressants. Dans les deux exemples proposés (**c**) et (**d**)), les composés mono-carbonates ne sont pas observés, et les composés bis-carbonates sont formés avec 85% et quantitativement, respectivement. Les composés à faible température d'ébullition ont été transformés en carbonate cyclique selon les conditions de la **voie B**, le méthylcarbonate et le vinylcarbonate ont été formés quantitativement. Enfin, des époxydes disubstitués ont été mis en jeu dans la réaction selon les conditions de la **voie A** sans observation de conversion, puis selon les conditions de la **voie B**. Ainsi, l'époxyde de cyclohexène a été converti à hauteur de 30% comme présenté dans le Tableau 13. L'époxyde de *trans*-stilbène n'a quant à lui pas été converti. Enfin, des composés plus encombrés ont été étudiés (**i**) et (**j**)), mais n'ont pas du tout présenté de conversion selon les conditions optimisées précédemment. Il est possible dans ces cas que l'époxyde soit plus difficilement accessible, et que son ouverture soit moins aisée. Il aurait pu être envisagé d'utiliser un nucléophile plus fort comme catalyseur afin de permettre l'ouverture du cycle, cependant les essais n'ont pas pu être réalisés par manque de temps.

Par comparaison avec les résultats de la littérature sur des systèmes similaires (halogénure d'ammonium/complexe de zinc), l'activité du complexe **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)** semble comparable mais le système a besoin d'une charge catalytique plus importante. En effet, les TON observés pour l'exemplification sont compris entre 85 et 990. Par exemple dans l'exemple proposé par Karamé *et al.* avec le composé SALEN-Zn, les TON sont compris entre 300 et 3000 mais les réactions nécessitent 10 bar de pression en CO<sub>2</sub>. Cependant, les rendements obtenus dans notre cas pour les époxydes terminaux sont plus élevés et reproductibles. Il est également intéressant de remarquer que la limitation principale est similaire : la conversion d'époxyde disubstituée est très difficile. Le réel avantage du système **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)**/TBAI est la possibilité de travailler sous pression atmosphérique de CO<sub>2</sub>, à température relativement modérée de 100 °C.

Par ailleurs, les conditions de la **voie A** et celles de la **voie B** ont été appliquées sur le diméthylloxétane (Schéma 75). La tension de cycle d'un oxétane est proche de celle d'un époxyde (26,8 kcal/mol pour l'époxyde et 25,2 kcal/mol pour l'oxétane).<sup>172</sup> La formation de carbonates cycliques à 6 chaînons est aujourd'hui un enjeu intéressant dans la synthèse de polymères et les voies de synthèse existantes sont peu viables économiquement. La synthèse de ces composés par la carbonatation a été étudiée dans la littérature, mais fait intervenir des métaux toxiques tels que l'étain, le chrome ou le vanadium.<sup>173</sup> Malheureusement, aucune des conditions mises au point n'a pu conduire à la conversion en carbonate.

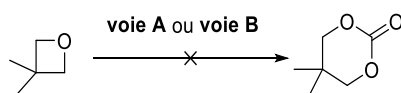


Schéma 75 – Echec de la formation d'un carbonate cyclique à six chaînons à partir de l'oxétane par les **voies A et B**

Le complexe ML **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)** a montré une activité catalytique intéressante dans la réaction de carbonatation d'époxyde. Sa limitation principale à ce jour est l'impossibilité de séparer le composé d'intérêt du catalyseur de manière simple. Seule la purification sur colonne de chromatographie a été étudiée, mais il serait plus intéressant de pouvoir séparer le catalyseur afin de le recycler. La position *para* du cycle aromatique étant substituée par un ester, nous avons la possibilité de supporter le catalyseur afin de tester son activité.

L'encombrement et l'environnement du métal (présence de ligands labiles) sont des éléments clé dans la catalyse de la carbonatation d'époxyde, puisque le complexe **(C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** ne présente aucune activité dans les conditions testées. Afin de valoriser le complexe ML<sub>2</sub>, la formation d'un [2]-caténane a été envisagée.

### 3. Valorisation du complexe ML<sub>2</sub>

Le complexe ML<sub>2</sub>, de par sa géométrie très intéressante, a été utilisé comme motif pour l'accession à des structures supramoléculaires de type [2]-caténane, qui ont ensuite permis l'obtention de composés BODIPYs. Dans un premier temps, un état de l'art sur les caténanes et les BODIPYs macrocycliques sera donc développé. Ensuite, les résultats dans la synthèse du caténane seront présentés. Pour finir les applications en chimioluminescence seront détaillées.

#### 3.1. Etat de l'art sur les caténanes et les BODIPYs macrocycliques

##### 3.1.1. Les caténanes : voies d'accès et DPM

Les caténanes sont des architectures supramoléculaires constituées d'au moins deux entités cycliques mécaniquement verrouillées l'une dans l'autre, sans avoir de liaisons covalentes entre les deux comme les maillons d'une chaîne (Figure 83). La nomenclature est relativement simple, le nombre de cycles imbriqués est indiqué entre crochets.



Figure 83 - Illustration d'un [2]-caténane

Différentes méthodologies ont été développées pour accéder à ce type de composés. La plus connue est une voie de synthèse courte intégrant la formation d'un métallocomplexe qui sert alors de motif rapprochant deux fonctions chimiques dans l'espace (effet *template*) proposée par J.P. Sauvage et C. Dietrich-Buchecker en 1983.<sup>174</sup> Cette découverte a valu le Prix Nobel en 2016 à J.P.

Sauvage. Les premiers exemples consistaient en la formation d'un complexe de cuivre hétéroleptique (Schéma 76). Le premier ligand était un macrocycle préformé et le deuxième un dérivé de phénanthroline fonctionnalisé par des alcools.

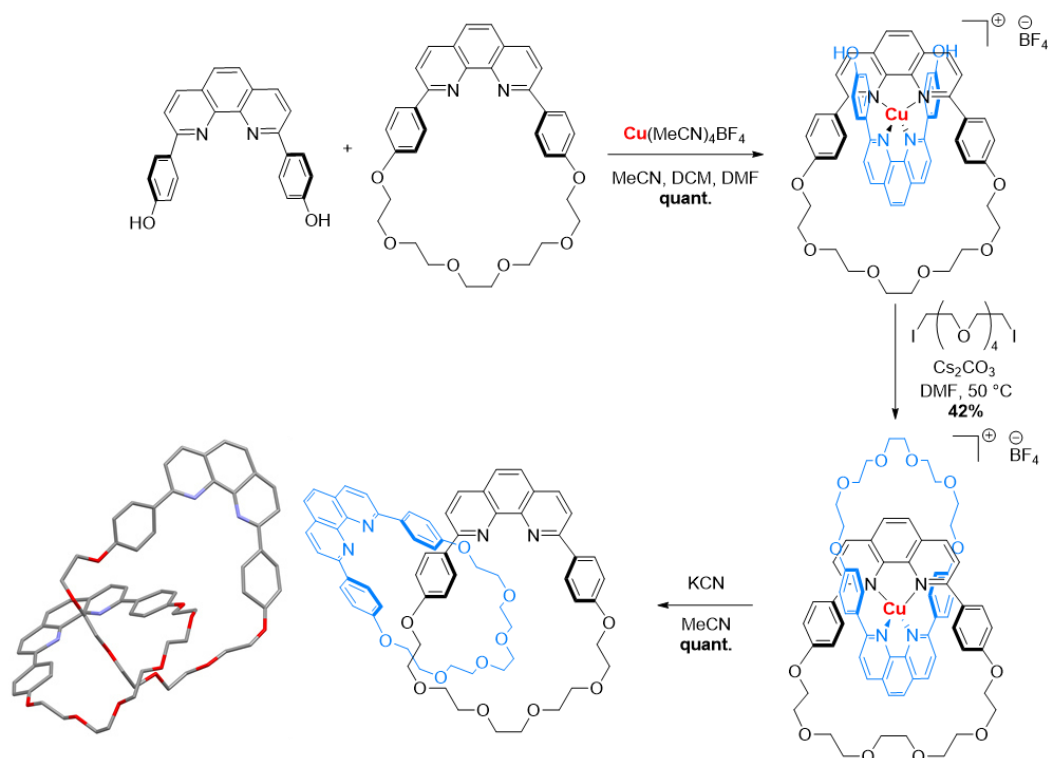


Schéma 76 - Première stratégie de synthèse de caténane proposée par Sauvage et Dietrich-Buchecker en 1983 - les atomes d'hydrogène de la structure cristalline ont été omis pour plus de clarté

Après fermeture du deuxième cycle par réaction de macrocyclisation de Williamson, le caténane sous forme de complexe de cuivre est formé avec un rendement de 42%. Enfin, la démétallation quantitative conduit au [2]-caténane correspondant. La structure cristalline prouve le verrouillage mécanique des deux cycles.<sup>175</sup>

Afin d'améliorer le rendement global de la formation du caténane, Sauvage, Grubbs *et coll.* ont proposé une nouvelle méthodologie de synthèse en 1997 et 1999.<sup>176,177</sup> La réaction de Williamson était l'étape limitante de la synthèse, les auteurs ont donc développé une voie d'accès plus simple, intégrant la fermeture de cycle par métathèse des oléfines (Schéma 77).

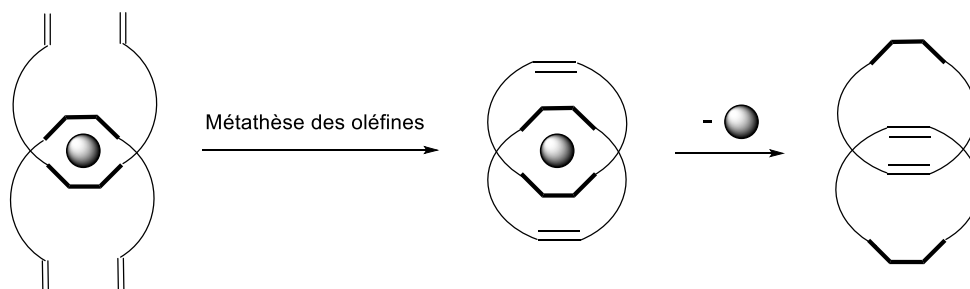


Schéma 77 - Méthodologie de synthèse proposée par Sauvage, Grubbs *et coll.*

Le rendement obtenu par les auteurs sur un complexe similaire à celui présenté précédemment est alors de 90%. C'est aujourd'hui cette technique qui est généralement utilisée dans la formation de [2]-caténanes. De nombreux exemples de caténanes sont décrits dans la littérature.<sup>178</sup> Cependant, seuls les complexes de dipyrrométhènes seront présentés.

En 2017, Nisanci *et al.* ont proposé la synthèse d'un [2]-catenane à partir d'un complexe DPM-cuivre, en se basant sur la méthodologie proposée par Sauvage et Grubbs (Schéma 78).<sup>179</sup>

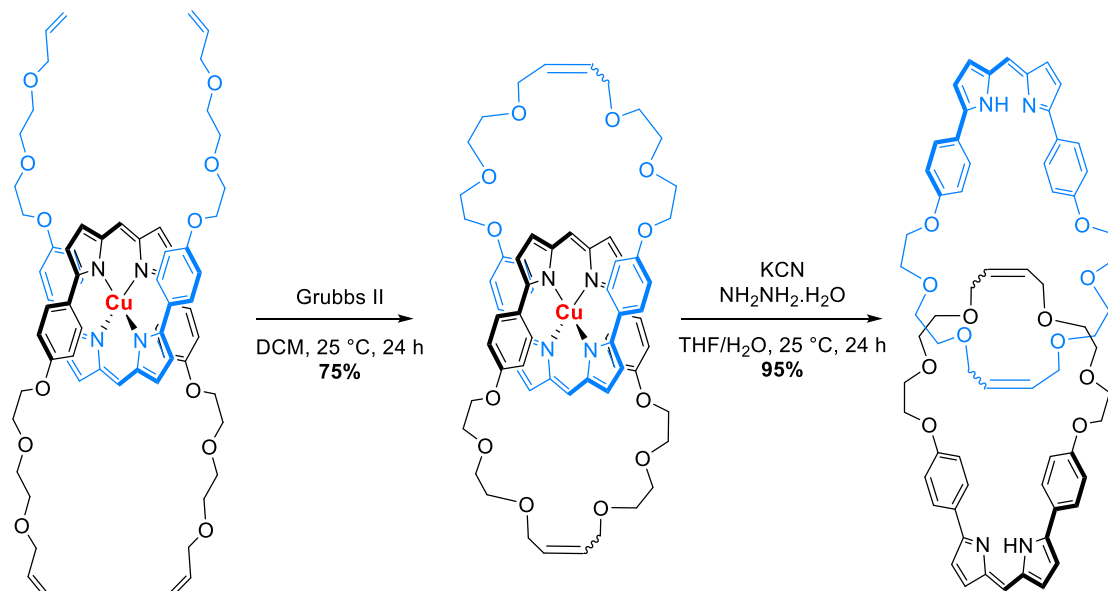


Schéma 78 - Synthèse d'un [2]-catenane à base de dipyrrométhène

Après une double fermeture de cycle par métathèse des oléfines dans le dichlorométhane à température ambiante, le complexe de cuivre cyclique a été obtenu avec un rendement de 75%. Après abstraction de l'atome de cuivre par addition de cyanure de potassium en présence d'hydrazine, le composé [2]-catenane est isolé avec 95% de rendement. C'est aujourd'hui le seul exemple à notre connaissance de catenane issus de complexe de DPM.

Les auteurs ont par la suite étudié les propriétés de fluorescence du composé BODIPY correspondant. Ces propriétés seront présentées dans le prochain paragraphe.

### 3.1.2. Les BODIPYs dans les édifices macrocycliques

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les BODIPYs sont des fluorophores très intéressants. Compte tenu des antécédents du laboratoire, nous avons décidé de nous intéresser aux composés BODIPYs macrocycliques et caténanes. Un court rappel sur le principe de la fluorescence a été décrit en annexes.

### 3.1.2.1. Les BODIPYs macrocycliques

Il existe de nombreux BODIPYs dans la littérature, mais peu d'exemples de ligands macrocycliques existent. Quelques travaux décrits dans la littérature sont présentés ici.

En 2017, Sakida *et al.* ont proposé la synthèse d'oligomères à base de BODIPYs (Schéma 79).<sup>180</sup> Le dimère et le trimère ont été obtenus par homocouplage de Sila-Glaser catalysé au cuivre. Les propriétés luminescentes de ces composés sont très intéressantes.

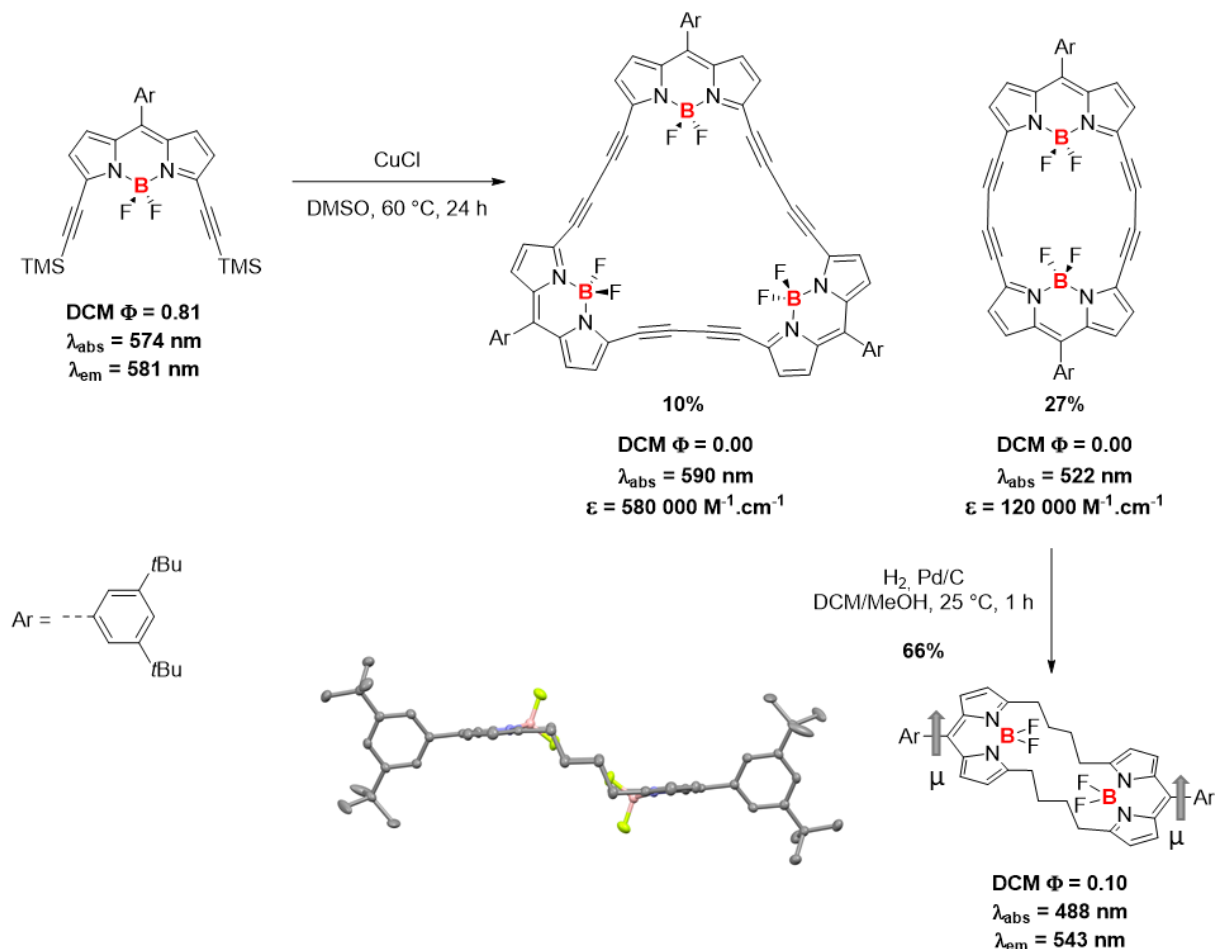


Schéma 79 - Synthèse d'oligomères à base de BODIPYs et leurs propriétés luminescentes - Sur la structure cristalline, les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

Le BODIPY bis-triméthylsilylacétylène est fluorescent avec un rendement quantique élevé (81% dans le DCM). Les deux oligomères obtenus ne sont pas fluorescents dans le dichlorométhane, et présentent des coefficients d'absorption molaires très élevés ( $580\,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour le trimère, et  $120\,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour le dimère). Cette observation est considérée par les auteurs comme une conséquence du rapprochement des niveaux d'énergie HOMO et LUMO dû à la conjugaison du macrocycle conduisant ainsi à une augmentation de la relaxation non-radiative. Après hydrogénation catalytique sur le composé dimère, un composé macrocyclique composé de deux entités BODIPYs non conjuguées est obtenu. Cette molécule présente une

longueur d'onde d'absorption plus basse, ce qui correspond à une augmentation de la différence d'énergie entre les niveaux HOMO-LUMO. Dans ce cas, la fluorescence est retrouvée mais avec un rendement quantique faible de 10%. Un épaulement est observé sur le spectre d'absorption, ce qui peut correspondre à un couplage excitonique entre les deux chromophores. En effet, la structure cristalline montre un parallélisme quasi-parfait entre les deux groupements BODIPYs, induisant l'existence de deux moments dipolaires parallèles.

Récemment, les mêmes auteurs ont décrit la formation de macrocycles contenant jusqu'à cinq dipyrrométhènes qui ont pu ensuite être convertis en BODIPYs.<sup>181</sup> Les propriétés de fluorescence associées à ces composés ont été étudiées. Les composés présentent des rendements quantiques élevés (entre 59% et 91%). Il est intéressant de noter qu'à partir de trois BODIPYs, les longueurs d'onde d'absorption et d'émission sont plus courtes, témoignant d'une déstabilisation énergétique. Par ailleurs, les clichés de diffractions des rayons X sur mono-cristal ont montré que la forme plane du trimère n'est plus retrouvée dans le tétramère et le pentamère pouvant expliquer la modification des propriétés optiques.

En 2013, Yu *et al.* ont proposé une série de composés macrocycliques contenant un BODIPY et ont évalué les propriétés luminescentes dans différentes conditions (Figure 84).<sup>182</sup>

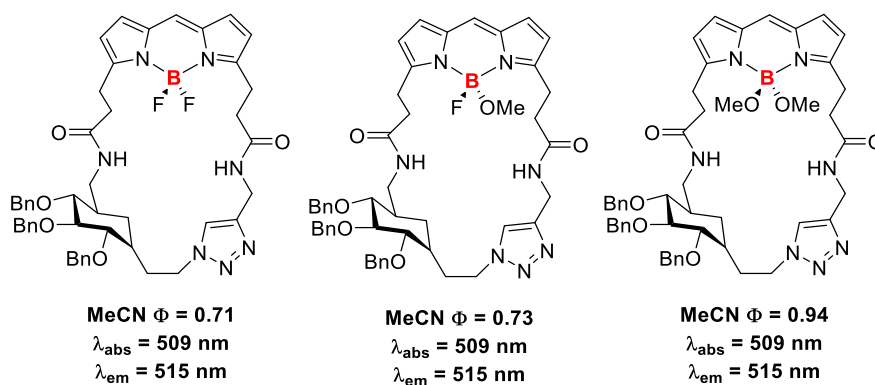


Figure 84 - Famille de BODIPYs macrocycliques développés par Yu *et al.*

Les auteurs ont ainsi étudié la substitution sur l'atome de bore, et ont observé qu'il n'y avait pas de différences de longueur d'onde entre chaque composé. Cependant, le fait de substituer les deux atomes de fluor par deux groupements méthoxy a permis d'augmenter grandement le rendement quantique. Cette conséquence est largement connue dans le cas des BODIPYs.<sup>53</sup> A partir de ces composés, la reconnaissance de différents anions a été étudiée, avec une différence dans la fluorescence en fonction des ions en solution. Cependant, l'analyse de fluorescence du complexe de bore dans sa forme ouverte n'est pas décrite dans cet article.

Le caténane présenté précédemment obtenu par Nisanci *et al.* a été également étudié dans des applications BODIPYs (Figure 85).<sup>179</sup>

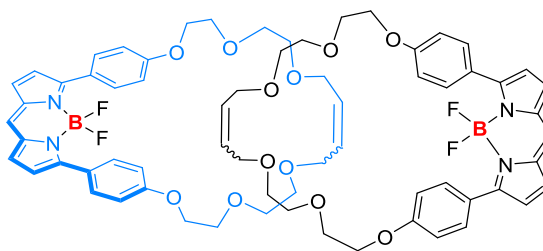


Figure 85 - BODIPY-[2]-catenane proposé par Nisanci et al.

Ce composé a montré de bonnes propriétés de fluorescence dans le toluène avec un rendement quantique de 61% et un temps de vie de 7,95 ns. Cependant, ces caractéristiques sont très dépendantes de la polarité de solvant. En effet, dans le DCM, le rendement quantique n'est plus que de 6% et le temps de vie de 1,6 ns. Les auteurs n'ont pas comparé les propriétés du BODIPY macrocyclique, de la forme ouverte et du caténane afin de savoir si cette propriété était intrinsèque au caténane.

La littérature présente donc peu de résultats décrivant l'existence de BODIPYs macrocycliques. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude comparant les formes ouverte, cyclique et caténane de BODIPY. C'est pour cela que les composés **MC-TAD-N<sub>4</sub>**, et **(TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** ont été étudiés dans un premier temps dans la synthèse d'un nouveau [2]-caténane puis dans des applications BODIPYs. L'ensemble de ces résultats sera présenté ci-dessous.

## 3.2. Résultats

### 3.2.1. Synthèse d'un [2]-caténane

Afin de fermer doublement les cycles par effet *template* du complexe, il est important de savoir si les chaînes sont assez longues pour cela. Dans le cas de **(C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn**, la structure obtenue après DRX montre que ce complexe ne peut pas conduire à la formation du [2]-caténane, du fait de la trop courte longueur de chaîne (Figure 86).

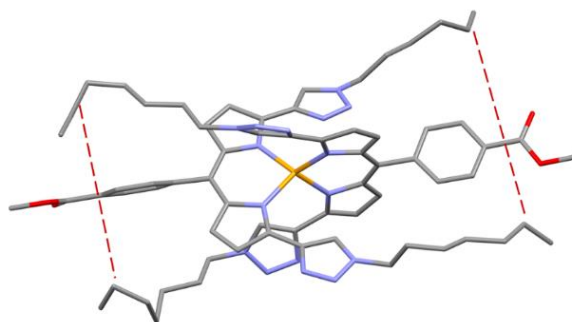


Figure 86 - Structure cristalline de **(C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** - les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté, les liaisons devant être formées sont marquées par des traits en pointillés



Nisanci *et al.* avaient formé le dipyrrométhène [2]-caténane à partir de chaînes à 10 atomes.<sup>179</sup> Ainsi, une chaîne plus longue, composée de onze atomes de carbone, dont la synthèse du DPM a été réalisée selon la voie d'accès détaillée précédemment (Schéma 80), a donc été choisie pour la valorisation du complexe  $ML_2$ . Le rendement obtenu sur trois étapes est de 26%, ce qui est comparable à ce qui était obtenu avec les autres chaînes. Le macrocycle **MC11-TAD-N<sub>4</sub>** formé après réaction de métathèse a été isolé après purification avec un rendement de 73%. La formation du complexe de zinc **(C11-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** a été réalisée dans les conditions précédemment décrites. Le complexe a été isolé avec 79% de rendement après purification par précipitation.

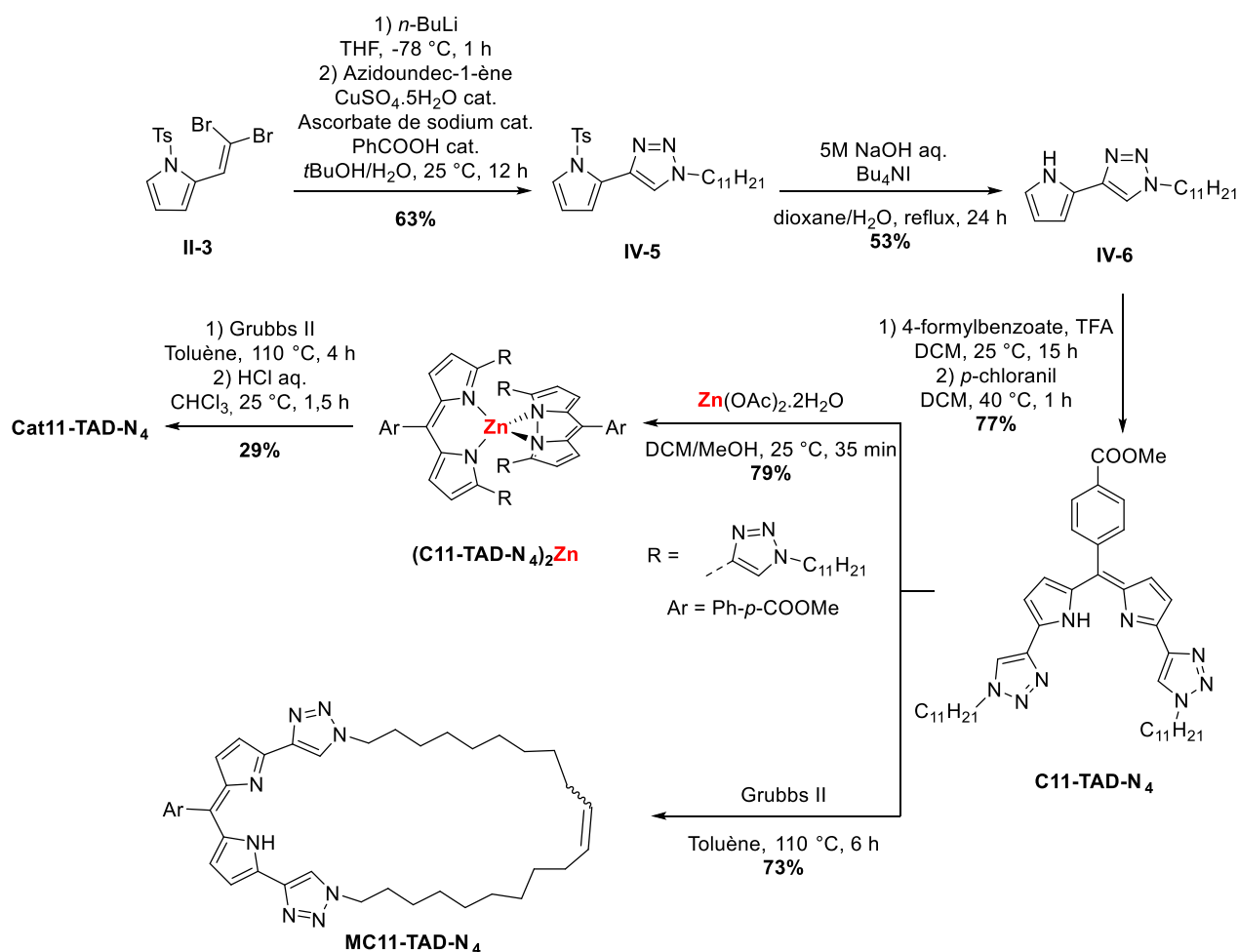


Schéma 80 - Formation des composés en chaîne undec-1-ène

Ce nouveau complexe **(C11-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** a été placé dans des conditions de métathèse similaires à celles développée pour les composés macrocycliques (Grubbs II 20 mol%, toluène, 110 °C, 4 h). Après démétallation par acidification du milieu dans le chloroforme, le caténane **Cat11-TAD-N<sub>4</sub>** (Figure 87) a pu être purifié par chromatographie sur gel de silice et isolé avec 29% de rendement. De même que pour les composés macrocycliques, un mélange d'isomères *Z/E*, *Z/Z*, *E/E* est obtenu. Il n'a pas été possible de déterminer l'espèce majoritaire, mais le ratio des

espèces a pu être mesuré approximativement sur le spectre RMN  $^1\text{H}$ , de l'ordre de 20:20:60, avec une espèce largement majoritaire comme c'était le cas avec la formation des macrocycles.

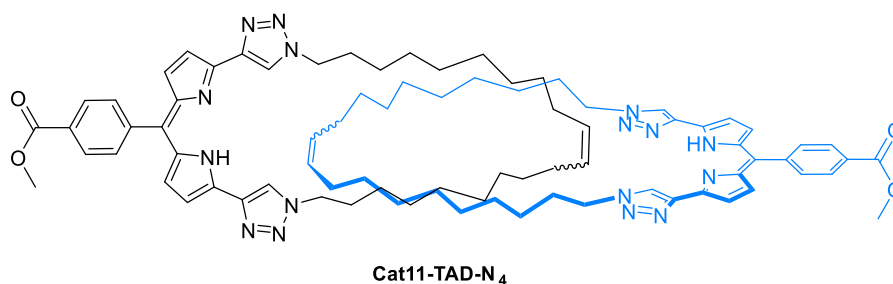


Figure 87 - Structure du caténane obtenu

### 3.2.2. Synthèse et caractérisation des fluorophores

Les BODIPYs ont été formés dans les conditions classiques déjà utilisées dans notre équipe.<sup>4</sup> Ainsi les composés **C11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>**, **MC11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>**, et **Cat11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>** ont été synthétisés avec 81%, 81% et 43% de rendement, respectivement (Schéma 81). La baisse de rendement observée sur la complexation du [2]-caténane peut être expliquée par la difficulté de la purification sur gel de silice. En effet, le composé présente une affinité importante avec la silice malgré la polarité de l'éluant utilisé (Cyclohexane/acétate d'éthyle jusqu'à acétate d'éthyle 100%). Les trois composés ont été caractérisés par RMN, et ont montré la présence d'un triplet avec une constante de couplage  $J_{CF} \approx 10$  Hz en RMN  $^{13}\text{C}$  pour l'atome de carbone du triazole ( $\delta = 125$  ppm), correspondant à l'interaction C---F. Ce phénomène d'interaction entre le triazole et le difluorure de bore avait été décrit par Dr. Charles Guérin durant sa thèse, et contribue à l'intensité de la fluorescence observée pour cette famille de molécules. En effet, l'interaction rigidifie la molécule, et empêche ainsi des mouvements pouvant réduire les émissions radiatives. Les composés ont également été caractérisés par HRMS, UV-vis et en fluorescence.

## TAD-Zn : un environnement modulable pour des applications variées

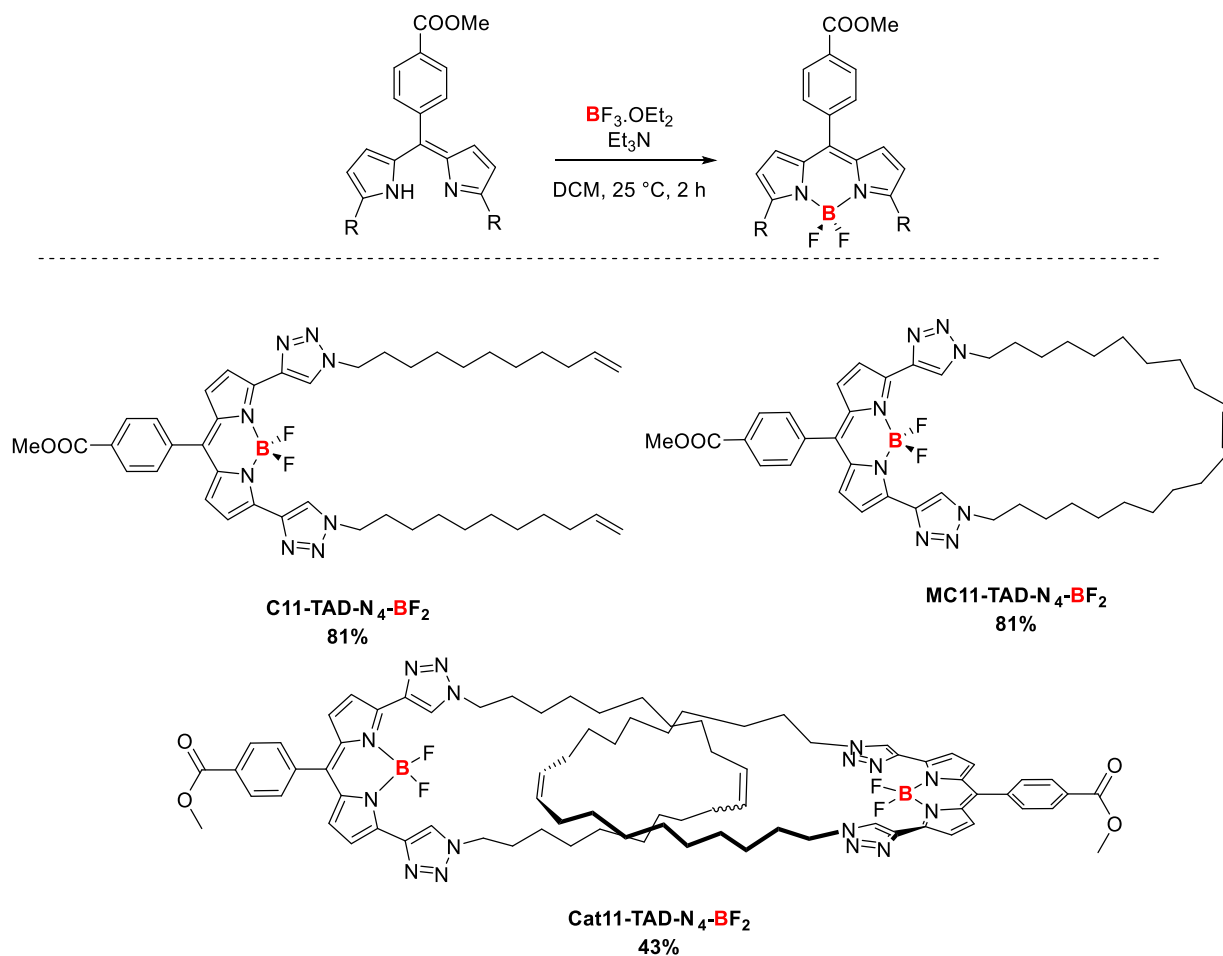


Schéma 81 - Formation des BODIPYs issus de la famille TAD

Les analyses de fluorescence associées à ces composés ont été réalisées en collaboration avec les Dr. Olivier Maury et Sylvain David (ENS de Lyon). Les spectres d'absorption et d'émission, les rendements quantiques et les temps de demi-vie ont été mesurés et les données sont compilées dans le Tableau 14.

Composé	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\phi$	$\tau$ (ns)	$k_r$ (10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{nr}$ (10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>C11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub></b> (DCM)	588	61000	608	>0,99	6,1	162	1,6
<b>MC11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub></b> (DCM)	588	115000	608	0,87	6,0	145	21,7
<b>Cat11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub></b> (DCM)	588	166000	608	0,12	4,8 (70%) 0,9 (30%)	33	244
<b>Cat11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub></b> (Toluène)	592	201000	609	>0,99	8,4	118	11,9

Tableau 14 - Propriétés optiques des BODIPYs - Référence pour le rendement quantique : crésyl violet ( $\phi = 0,54$  dans le méthanol),  $\tau$  a été mesuré après excitation par une NanoLED à  $\lambda = 570$  nm

Les trois composés ont été analysés dans le dichlorométhane et présentent des propriétés optiques assez proches. En effet, les longueurs d'onde d'absorption et d'émission sont les mêmes. Cependant, les autres paramètres optiques sont complètement différents.

Le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  est multiplié par deux avec la fermeture de cycle. Il augmente à nouveau avec le caténane, ce qui était attendu puisque la molécule est composée de deux chromophores. Le coefficient d'extinction molaire est dépendant du solvant, avec une meilleure absorption dans le toluène. Par ailleurs, la valeur de rendement quantique, dans le DCM, proche de 100% dans le cas de **C11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>** chute avec la fermeture de cycle. Dans le cas du caténane, la différence est très importante, avec une valeur de rendement quantique proche de 10%. Lors des mesures, des précautions ont été prises, en vérifiant plusieurs fois la propreté de la cuve afin de ne pas avoir d'impureté pouvant influencer la fluorescence ; la pureté du composé a été validée par analyse RMN. Le calcul des constantes de vitesse de relaxation radiative et non radiative montre que dans le cas du caténane, la relaxation non radiative est beaucoup plus rapide. La faible luminescence dans le DCM d'un caténane-BODIPY avait déjà été décrit par Nisanci *et al.*. C'est pour cela que de nouvelles analyses ont été réalisées dans le toluène.<sup>179</sup> A l'œil nu, il est déjà possible de voir que la fluorescence est beaucoup plus intense dans ce solvant (Figure 88). Après les mesures de fluorescence, le rendement quantique a été à nouveau calculé et apparaît quantitatif dans le toluène.

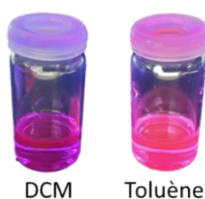


Figure 88 - **Cat11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>** dans le DCM et dans le toluène sous irradiation UV

L'importance du phénomène de relaxation (fluorescence, croisement inter-système...) est déterminée par les niveaux d'énergie des états excités. Ainsi, les interactions extérieures peuvent modifier le rendement quantique en jouant sur la position des niveaux. A ce jour, les raisons de la baisse du rendement quantique dans le dichlorométhane sont hypothétiques. Il est envisageable qu'une interaction entre les deux cœurs BODIPY ait lieu en solution. En effet, les rendements quantiques et temps de demi-vie sont liés aux constantes de vitesse radiative et non radiative. Or, les spectres d'absorbance et d'émission ne sont pas différents des autres composés étudiés, il est envisageable que des phénomènes supplémentaires viennent influencer la constante de vitesse non radiative. Dans le dichlorométhane qui ne présente pas de système  $\pi$  et qui ne peut donc pas créer d'interactions  $\pi$  avec la molécule, il peut y avoir un rapprochement dans l'espace des deux fluorophores par interaction  $\pi$ . Les relaxations non émissives peuvent être ainsi favorisées, comme c'est souvent le cas dans le dichlorométhane. La nature du solvant (viscosité, polarité...) peut induire une polarisabilité près du fluorophore et créer des transferts de charges.

Le fait d'avoir deux fluorophores proches dans l'espace peut être également comparé à une concentration localement élevée. Il est connu que si l'empilement des BODIPYs est linéaire à haute concentration, le composé n'est plus fluorescent.<sup>53</sup> Dans le cas du toluène, molécule aromatique, il est possible que le solvant s'intercale entre les groupements BODIPYs, empêchant le transfert électronique entre les deux (Figure 89). Des interactions avec le solvant, pouvant favoriser ou défavoriser la fluorescence d'une molécule sont décrites dans la littérature, avec par exemple, des liaisons hydrogènes ou des interactions  $\pi$ .<sup>183,184</sup>

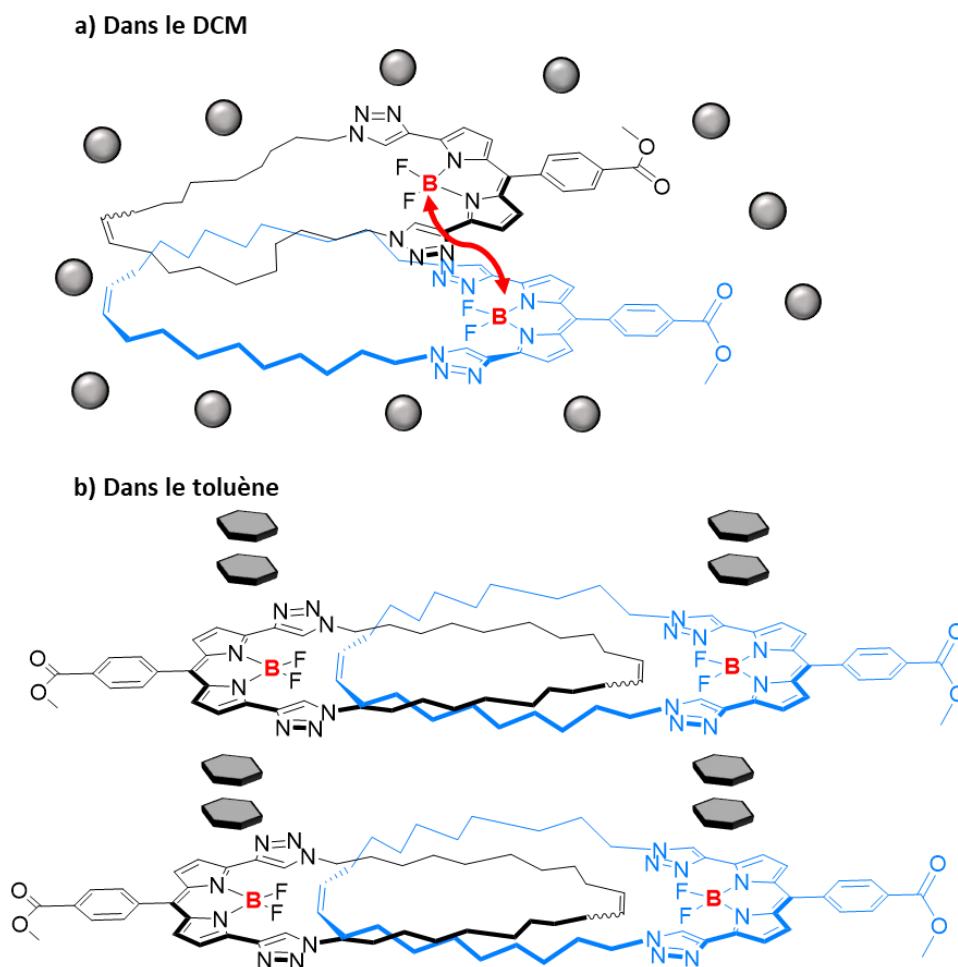


Figure 89 - Hypothèses **a)** d'interactions entre les deux cœurs BODIPY dans le dichlorométhane, **b)** d'interaction avec le toluène – le DCM a été symbolisé par des sphères, le toluène par des hexagones et l'interaction par une double flèche

L'ensemble de ces résultats montrent donc bien qu'il existe une différence d'un point de vue électronique entre le BODIPY ouvert, le BODIPY macrocyclique et le BODIPY-[2]-caténane. Afin de mieux comprendre les mécanismes d'extinction de la fluorescence dans le cas du [2]-caténane dans le dichlorométhane, il serait judicieux de mettre en œuvre une étude théorique, qui n'a malheureusement pas été réalisée durant ces travaux.

#### 4. Conclusion du chapitre

A travers ce chapitre, la synthèse de différents complexes de zinc a été proposée. Un résumé des résultats est proposé sur le Schéma 82. Le premier objectif était la synthèse d'un complexe innovant DPM-Zn en ratio 1/1. Le groupement cyclopentyle présent sur le ligand **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** n'est pas suffisamment encombrant pour empêcher l'accès à un deuxième ligand lors de la complexation à l'atome de zinc. Une nouvelle stratégie a donc été mise au point afin d'accéder au complexe de type ML. Ainsi, à partir des ligands **C7-TAD-N<sub>4</sub>** et **C11-TAD-N<sub>4</sub>**, des ligands macrocycliques ont été formés par métathèse des oléfines puis deux complexes ont été isolés. La coordination espérée autour du métal (tétra-aza sur le modèle proposé par Aukauloo *et coll.*) n'a pas été obtenue. En effet, si le complexe se forme lors de la réaction, il semble être instable et le métal se coordine alors à un autre élément extérieur (contre-ion, solvant) pour conduire à la formation d'un complexe tétraédrique stable.

L'activité catalytique des complexes ML et ML<sub>2</sub> a été ensuite étudiée dans la réaction de carbonatation d'époxyde. Le complexe encombré **(C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn**, ne possédant pas de ligand labile sur le centre métallique, n'a présenté aucune activité dans les conditions réactionnelles testées. Le complexe **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)**, de type ML, a quant à lui montré une activité catalytique satisfaisante, permettant l'accès à divers carbonates dans de bonnes conversions. Des limitations liées à l'utilisation de ce catalyseur existent cependant. En effet, il n'a pas été possible de convertir les époxydes encombrés ou disubstitués. De plus, il est difficile d'isoler le composé formé. Il est actuellement à l'étude au laboratoire de créer une version supportée de ce catalyseur afin de pouvoir comparer l'activité en milieu hétérogène et d'envisager ainsi un recyclage après isolement du produit d'intérêt.

Enfin, la valorisation du complexe ML<sub>2</sub> a été étudiée à travers la formation d'une entité supramoléculaire. La formation du [2]-caténane **Cat11-TAD-N<sub>4</sub>** a été mise au point à partir des conditions établies pour la fermeture de cycle par métathèse. Les complexes de bore issus du [2]-caténane, du macrocycle obtenu par métathèse et de la forme ouverte ont ensuite été étudiés pour leurs propriétés de luminescence. Il a été alors mis en avant que la proximité des deux fluorophores dans un solvant polaire créait une extinction de fluorescence, et aussi que les propriétés électroniques des cœurs BODIPY sont modifiées entre le macrocycle et le [2]-caténane.

**TAD-Zn : un environnement modulable pour des applications variées**

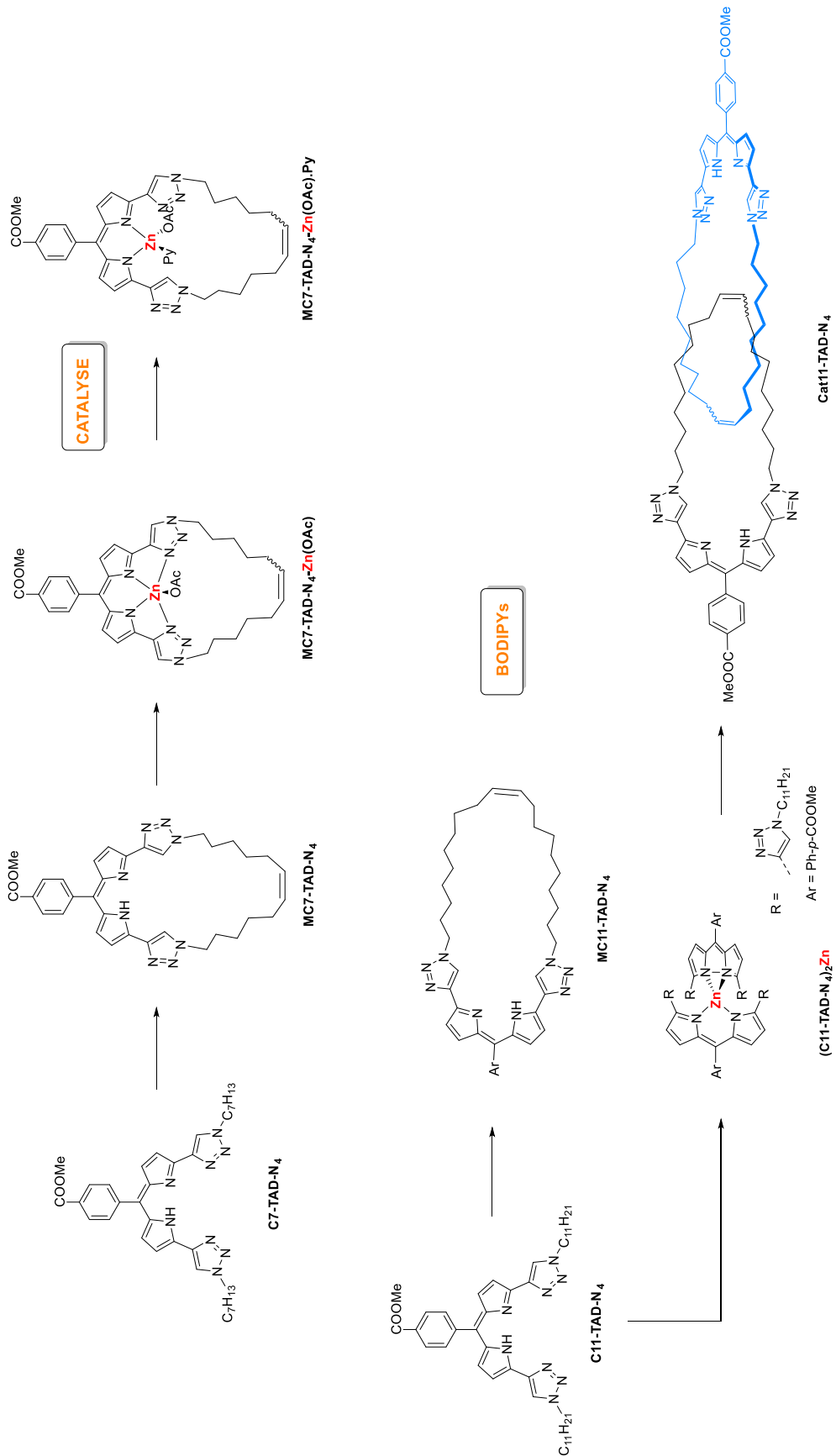


Schéma 82 - Résumés des résultats obtenus durant le projet

---

*Conclusion Générale &  
Perspectives*

---



## Chapitre V. Conclusion générale et perspectives

Au cours de ma thèse, plusieurs complexes issus des ligands **TAD-N<sub>4</sub>** et **TAD-N<sub>3</sub>C** ont été synthétisés, caractérisés et ont conduit à l'élaboration de nouveaux systèmes destinés à des applications diverses. Un résumé schématique des résultats est présenté ci-dessous.

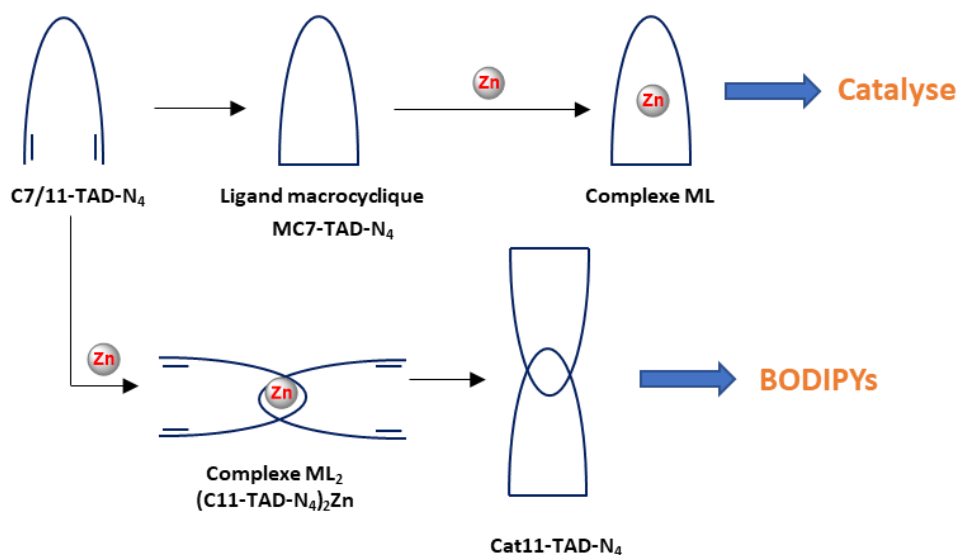
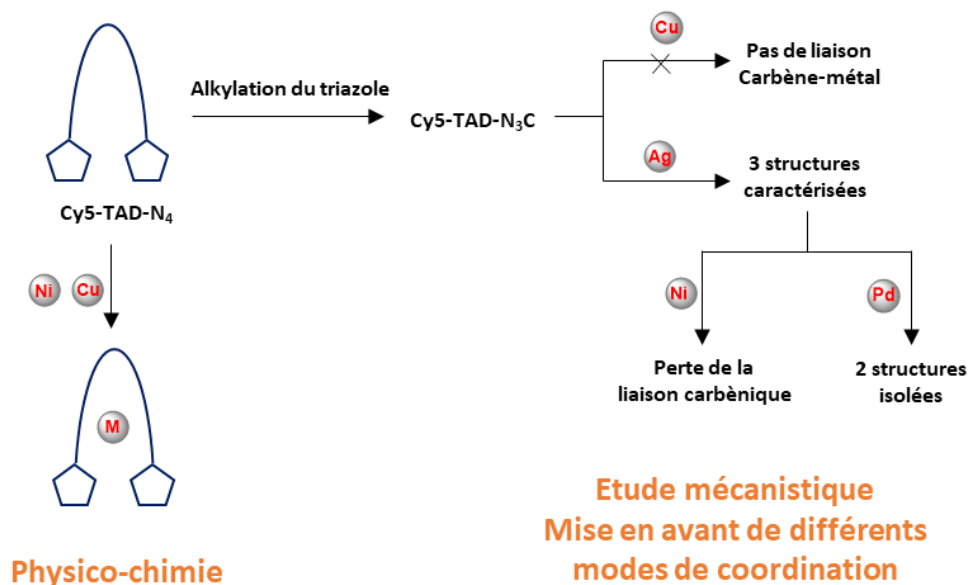


Schéma 83 - Résumé de l'ensemble des résultats - les molécules ont été symbolisées pour plus de clarté

Tout d'abord, les complexes **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)** et **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)** ont été étudiés. D'un point de vue structural, les complexes présentent des structures en géométrie plan carré avec des distances inter-métal courtes. Les analyses par mobilité ionique ont montré que les deux

complexes présentait des structures proches, et ont donc corroboré les résultats obtenus par diffractions des RX et par RPE.

Les analyses électrochimiques ont suscité de nombreuses questions, tant au niveau du ligand que des complexes. Dans le cas du ligand, l'obtention de l'espèce protonée en oxydation a été expliquée par un phénomène d'abstraction d'hydrogène du solvant par l'espèce radicalaire issue de l'oxydation mono-électronique. Dans le cas du complexe de nickel, le questionnement sur la localisation de la réduction mono-électronique (ligand vs. métal) a pu être expliqué en partie par le phénomène d'association/dissociation d'un cinquième ligand en solution. Ceci a été appuyé par des calculs théoriques sur la densité de spin pour conclure sur le fait que l'état d'oxydation I du nickel n'était pas accessible dans les conditions de mesure.

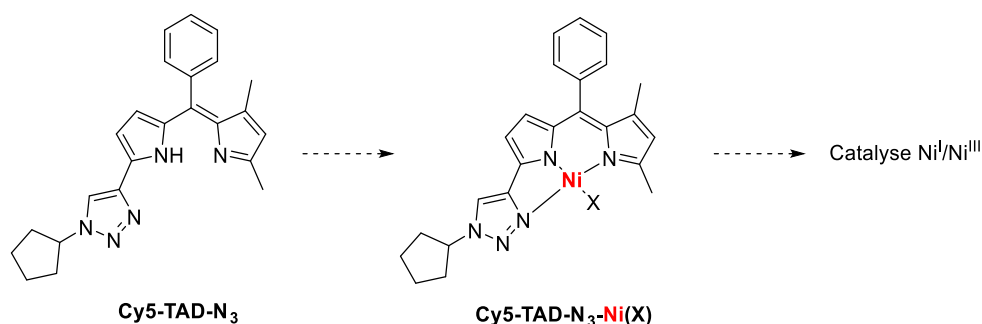
Afin d'évaluer l'importance de l'environnement du métal, le composé **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** a été alkylé pour conduire au triazolylidène correspondant. Les métallations du ligand **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** ont été envisagées de différentes manières. Par métallation directe, et malgré de nombreux essais, le complexe de cuivre (I) n'a pas été isolé. La structure obtenue hypothétiquement dans le cas du cuivre (II) est une espèce oxydée au niveau du triazolylidène. Suite à ces échecs, la transmétallation du complexe d'argent a été envisagée. La complexation à l'argent a conduit à l'obtention de différentes structures, et à l'élaboration d'un mécanisme de complexation en fonction du nombre d'équivalents en sel d'argent. Une structure originale DPM-Ag avec une liaison argentophile a été obtenue et caractérisée par différentes techniques. Enfin, les transmétallations au nickel et au palladium ont été mise en œuvre. La complexation au nickel n'a pas permis d'obtenir la liaison carbène-métal. Dans le cas du palladium, deux structures ont été proposées, en fonction du nombre d'équivalents en sel d'argent utilisé. De ce fait, un complexe triaza-carbène-Pd **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd(Cl)** a été isolé et entièrement caractérisé. Le triazolure de palladium **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd**, avec le métal dans un environnement N<sub>2</sub>C<sub>2</sub> a été observé, mais n'a pas présenté une stabilité suffisante pour être isolé dans les conditions possibles au laboratoire.

Enfin, les complexes de zinc ont été étudiés. L'évolution du ligand d'origine vers une version macrocyclique a permis d'obtenir un complexe DPM-Zn original, actif en catalyse de carbonatation d'époxyde. Les époxydes monosubstitués ont pu être convertis en carbonates cycliques avec de très hauts rendements avec l'utilisation de CO<sub>2</sub> à pression atmosphérique. Le complexe ML<sub>2</sub> obtenu avec la forme ouverte n'a pas montré d'activité catalytique sur la réaction modèle.

Ce complexe ML<sub>2</sub> a ensuite été utilisé comme modèle pour bloquer la conformation des deux ligands et ainsi former le [2]-caténane par métathèse des oléfines. Les BODIPYs correspondants aux ligands ouvert, macrocyclique et [2]-caténane ont ensuite été synthétisés afin de comparer les propriétés de luminescence de chacun. Il s'est avéré que les trois composés présentent les mêmes bandes d'absorption et d'émission. Cependant, une chute du rendement quantique dans le DCM a

été observée dans le cas du BODIPY-[2]-caténane. Ce phénomène non observé dans le toluène a été attribué à une interaction entre les deux fluorophores dans les solvants ne permettant pas de les éloigner suffisamment.

La synthèse du complexe **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni** a été réalisée mais n'a pas permis de développer des applications pouvant le valoriser telle que la catalyse. Un nouveau ligand TAD, aux propriétés de chélation différentes, sous forme de ligand pince **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>** peut être envisagé afin de complexer l'atome de nickel (Schéma 84). La mono-substitution du cœur dipyrrométhène pourrait alors permettre au métal d'être coordonné par un ligand X extérieur tel qu'un contre-ion halogénure. En présence d'une base comme la triéthylamine, l'halogénure pourrait être éliminé et conduire au nickel I. Le complexe entrerait alors dans un cycle catalytique Ni<sup>I</sup>/Ni<sup>III</sup>. La catalyse de réactions de couplage pourrait donc être étudiée.



*Schéma 84 - Proposition d'un nouveau complexe de nickel pouvant être actif en catalyse*

Pour réaliser la synthèse du ligand pince, plusieurs voies d'accès peuvent être envisagées. Les plus pertinentes dans notre cas, dans un premier temps, impliquent l'utilisation de la brique pyrrolique pré-fonctionnée **II-5** selon la synthèse développée précédemment (Schéma 85). Quelques résultats préliminaires ont déjà été obtenus.

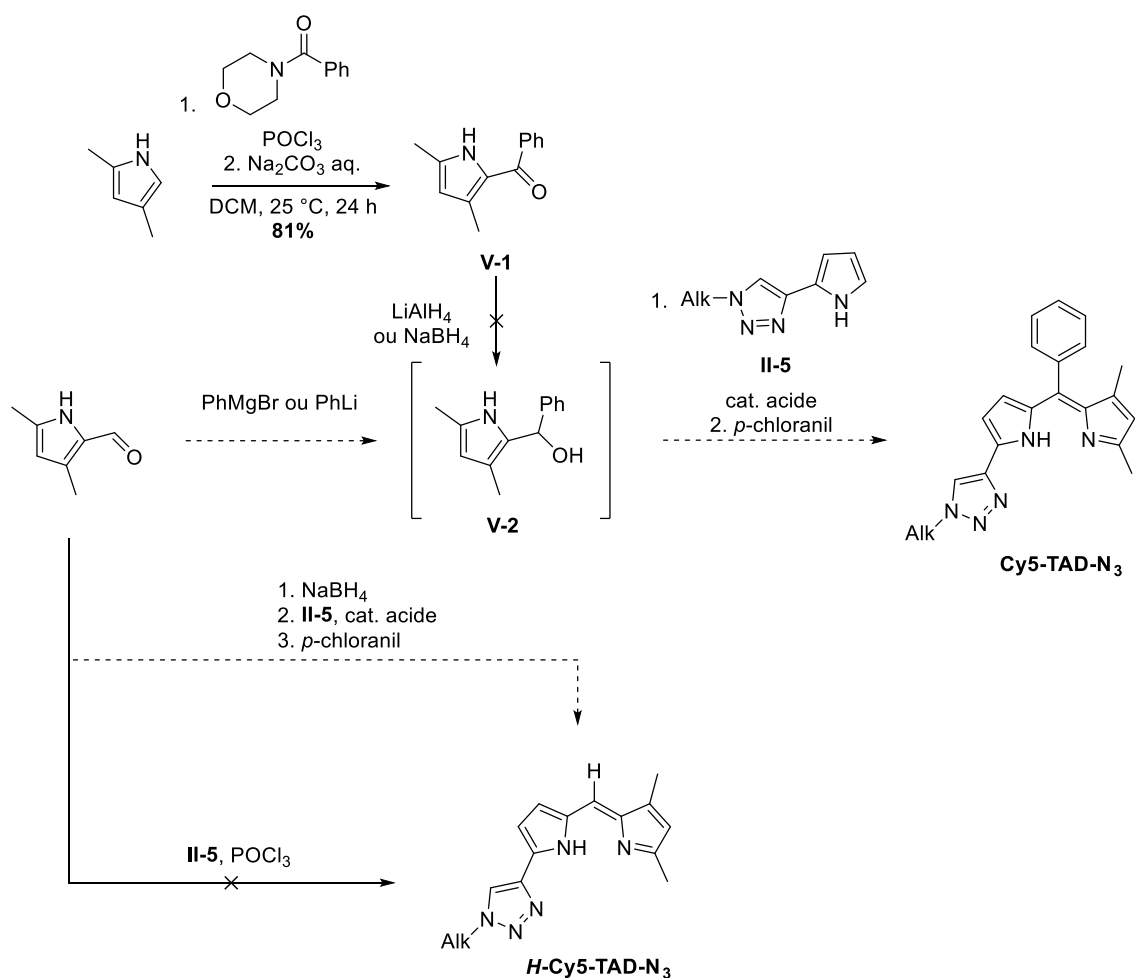


Schéma 85 - Voies d'accès envisagées pour la synthèse de **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>**

La réaction de Vilsmeier-Haack sur le 2,4-diméthylpyrrole a conduit à la formation de la cétone intermédiaire **V-1** après purification sur gel de silice avec 81% de rendement. La réduction par des hydrures tels que  $\text{LiAlH}_4$  et  $\text{NaBH}_4$  a ensuite été testée mais n'a pas permis la formation de l'alcool **V-2**. Les alcools dérivés de carbinols ne sont pas des composés stables, et la formation de benzaldéhyde et d'alcool benzylique a été observée par GC-MS pendant la réaction. La deuxième voie envisageable pour former l'alcool **V-2** est une addition nucléophile sur le 2-formyl-3,5-diméthylpyrrole. L'alcool pourrait être ensuite mis en présence du composé pyrrole-triazole en milieu acide pour réaliser la condensation en dipyrrométhane avant de l'oxyder en DPM. Une autre possibilité consiste en la formation du DPM libre en position *méso*. Pour cela, l'aldéhyde pourrait être réduit en alcool primaire, puis par catalyse acide et oxydation, **H-Cy5-TAD-N<sub>3</sub>** serait obtenu. Une autre voie d'accès a été étudiée afin de former le composé libre en *méso* avec la condensation de **II-5** sur le 1-formyl-2,5-diméthylpyrrole catalysée par  $\text{POCl}_3$  mais n'a pas encore présenté de résultats concluants.

Par ailleurs, la synthèse en cinq étapes d'un BODIPY mono-triazole est décrite dans la littérature.<sup>15</sup> Elle inclut des couplages catalysés par des métaux de transition après la formation du DPM. Il est impossible de réaliser cette synthèse sans la protection du cœur dipyrrométhène

sous forme de BODIPY, ce qui implique une étape supplémentaire de déprotection, qui peut être réalisée dans différentes conditions telles que l'irradiation micro-ondes ou l'ajout d'acide.<sup>185,186</sup> Cette voie pourrait donc être également envisagée.

La création d'architectures de type MOFs pourrait constituer une autre voie de valorisation des ligands et complexes obtenus. En effet, la présence de triazole, du cœur dipyrrométhène et de la possibilité de fonctionnaliser le noyau aromatique peut donner à ce ligand des atouts intéressants dans la formation de nouvelles architectures macromoléculaires.

Les composés DPM décrits dans cette thèse possèdent un ester méthylique en position *para* du noyau aromatique. Ce composé a été saponifié en milieu basique pour conduire à l'acide correspondant de façon quantitative (Schéma 86).

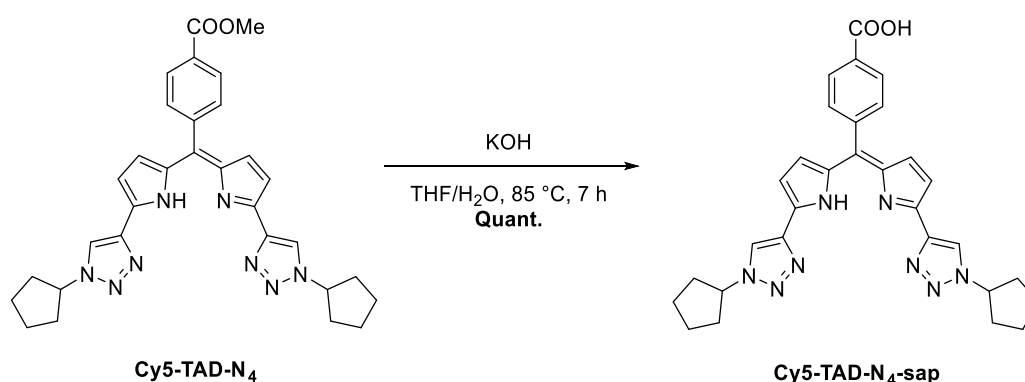
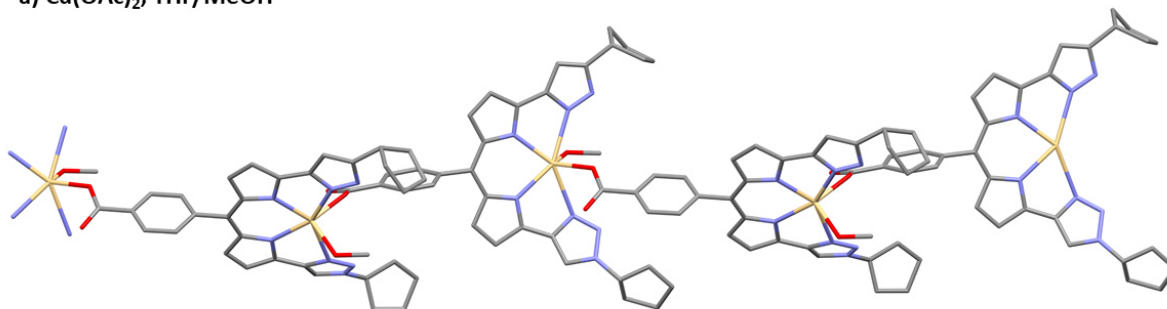


Schéma 86 - Saponification de **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>**

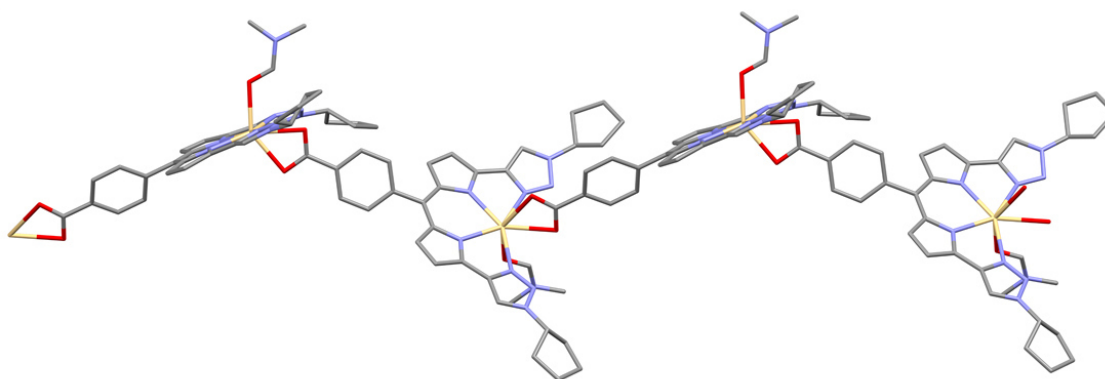
Ainsi, des tests préliminaires, obtenus en collaboration avec le Dr. Stéphane Baudron (Université de Strasbourg), ont déjà conduit à des structures originales.

A ce jour, seuls des polymères de coordination linéaires ont été formés, malgré les différentes conditions de formation étudiées et les différents métaux testés. Quelques structures sont proposées en Figure 90. L'utilisation de l'acétate de cadmium dans des conditions de solvants THF/Méthanol et DMF/Méthanol a conduit à la formation de polymères de coordination linéaires. Dans les deux cas, le solvant joue un rôle dans la coordination. Dans le cas **a**), c'est le méthanol qui joue le rôle de sixième ligand, conduisant à un environnement octaédrique déformé autour du métal. Dans le cas **b**), c'est le DMF qui coordine le cadmium, ce qui permet l'obtention d'un polymère linéaire de forme différente. Enfin, dans le cas de l'atome de cuivre, différentes conditions ont été testées, et c'est la structure **c**) qui est obtenue à chaque fois. Le métal est pentacoordiné grâce aux quatre atomes d'azote du ligand, et au carboxylate d'un autre ligand, conduisant ainsi à la formation d'un polymère linéaire.

a)  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ , THF/MeOH



b)  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ , DMF/MeOH



c)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , DMF/MeOH

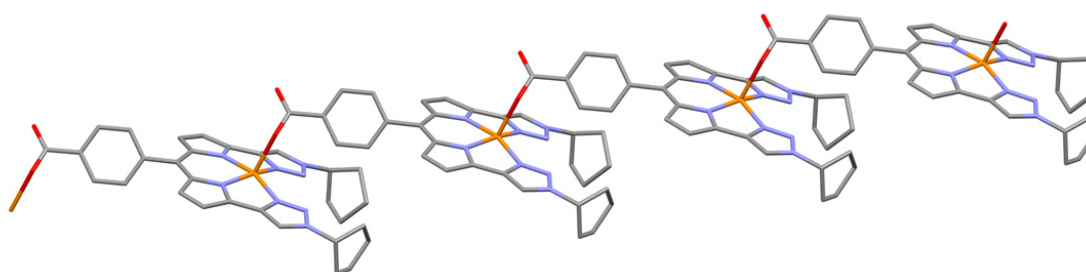


Figure 90 - Premiers résultats dans l'étude de la formation d'architectures – les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

D'autres conditions seront testées, notamment avec l'utilisation du complexe de zinc préformé, qui permet d'avoir les azotes du triazole libres et qui pourrait ainsi amener à construire une architecture en trois dimensions (Figure 91).

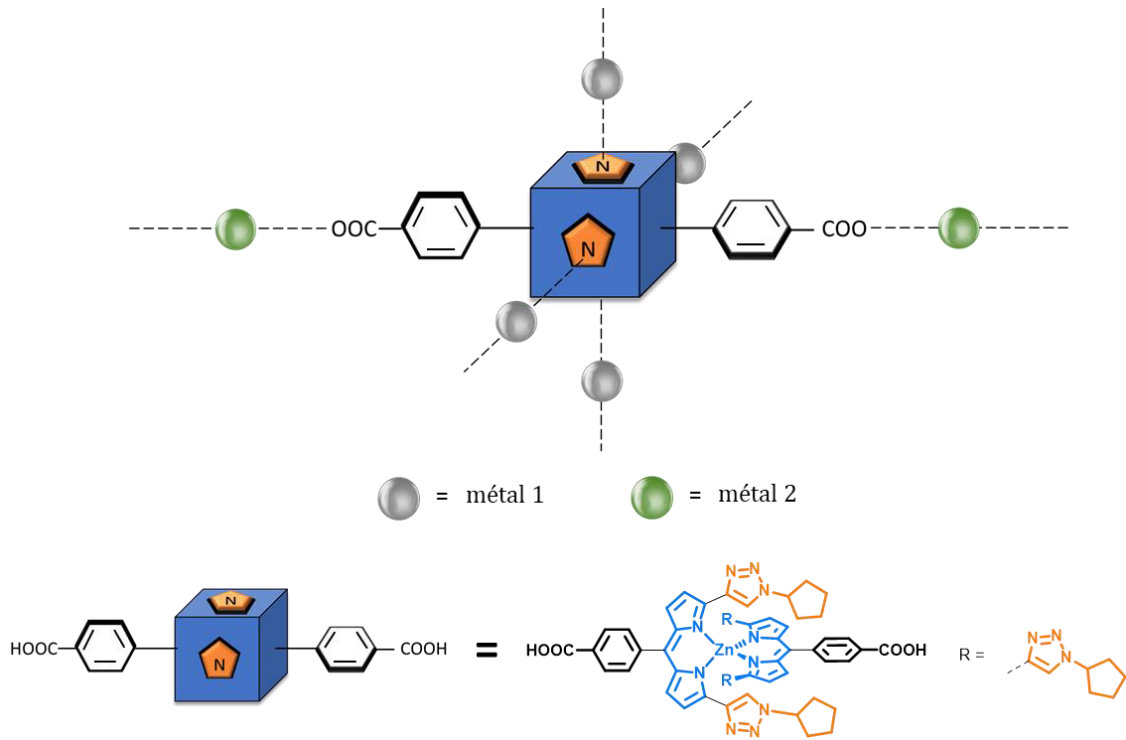


Figure 91 - Possibilité de construction d'un réseau tridimensionnel à partir du complexe de zinc  $ML_2$

L'ensemble de ces résultats préliminaires permettra la poursuite du projet au laboratoire, et en collaboration avec des groupes de recherche extérieurs.

---

*Partie Expérimentale*

---



## Partie expérimentale

### 1. General informations

Atom numbering was chosen arbitrarily in order to attribute NMR peaks.

#### Solvents and products

All reactions requiring inert conditions were performed under argon atmosphere using Schlenk techniques. Anhydrous solvents were purchased from Acros®, and other reagents and solvents were obtained from commercial suppliers (Aldrich®, Acros® or Fisher Scientific) and used without purification. All reactions requiring a sealed tube were performed in an Ace Pressure Tube purchased from Sigma-Aldrich®.

#### Thin Layer Chromatography

Analytical TLC was performed on ready-made plates coated with silica gel on aluminum (Merck 60 F<sub>254</sub>). Products were visualized by ultraviolet light. Flash chromatography was performed using silica gel (60 Å, particle size 40-63 µm).

#### Melting points

Melting points were measured on a Büchi Melting Point B540 apparatus and are uncorrected.

#### Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

NMR spectra were recorded on a Bruker ALS-300, AV-400 or AV-500 spectrometer from the *Centre Commun de RMN* of Lyon University with a QNP probe in CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> or CD<sub>3</sub>CO. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B and <sup>19</sup>F chemical shifts are reported in parts per million (ppm) downfield to tetramethylsilane using the residual solvent signal as internal standard. Proton (<sup>1</sup>H) NMR information is given in the following format: multiplicity (s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; m, multiplet; br, broad signal), coupling constant (*J*) in hertz (Hz), number of protons.

#### Mass spectrometry (MS)

Mass spectra were recorded with a Spectrometer MicroTof-Q Bruker from the *Centre Commun de Spectrométrie de Masse* of Lyon University for organic compounds and Cu, Ni, Zn complexes, and from the *Institut Lumière Matière* for Ag and Pd complexes.

#### Photophysical analyses

UV-Visible spectra were recorded on a Shimadzu UVmini-1240 spectrometer.

The luminescence spectra were measured using a Horiba-JobinYvon Fluorolog-3® spectrofluorimeter, equipped with a three slit double grating monochromator for excitation and single grating iHR monochromator for emission with dispersions of 2.1 nm/mm (1200 grooves/mm) from the *Laboratoire de Chimie* of ENS-Lyon. The steady-state luminescence was excited by unpolarized light from a 450 W xenon CW lamp and detected at an angle of 90° for diluted solution measurements by a R928 detector (400-845 nm). Spectra were corrected for both excitation-source light-intensity variation and emission spectral responses. Fluorescence lifetime was measured using TC-SPC Horiba apparatus; with Ludox in distilled water to determine the instrumental response function used for deconvolution. Excitation was performed using NanoLEDs. Luminescence quantum yields  $\phi$  were measured in diluted solutions with an absorbance lower than 0.1 using the following equation\*:

$$\frac{\phi_x}{\phi_r} = \frac{A_r(\lambda)}{A_x(\lambda)} \cdot \frac{n_x^2}{n_r^2} \cdot \frac{D_x}{D_r}$$

Excitation of reference and sample compounds was performed at the same wavelength.

### **Electron Paramagnetic Resonance (EPR)**

EPR experiments were carried out at nitrogen and helium temperatures using a Bruker EMX spectrometer operating at X-band with standard cavity (ER4102T) from the *Laboratoire de Chimie* of ENS-Lyon.

### **X-Ray Diffraction (XRD)**

The diffraction intensities were collected on a Gemini kappa-geometry diffractometer (Rigaku OD, 2018) equipped with an Atlas CCD detector and using Mo radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) from the *Centre de Diffraction Henri Longchambon* in Lyon. CCDC contains the supplementary crystallographic data for this article. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre.

### **Ion Mobility**

Ion mobility measurements were performed on a homemade tandem drift tube combined with a time-of-flight mass spectrometer (Maxis-Brüker) described in detail elsewhere. The metal complexes were injected directly by electrospray using a syringe pump ( $120 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) and analysed in positive mode. Briefly, the ions were injected by packets in a 79 cm drift tube filled with a buffer gas (He) at a pressure of 4.8 Torr and temperature of 298 K. Drift voltages are applied across the drift tubes and produce uniform electric fields. The ions are finally conveyed to

---

\* A: absorbance at the excitation wavelength ( $\lambda$ ); n: refractive index; D: Integrated luminescence intensity. "r" and "x" stand for reference and sample.

a time-of-flight mass spectrometer. Arrival time distributions (ATDs) are recorded for various drift voltages (between 150 and 500V) to deduce the collision cross-sections (CCS) with the Mason-Schamp equation\* :<sup>187</sup>

$$K = \frac{\sqrt{18\pi}}{16} \times \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{m}} \times \frac{ze}{\sqrt{k_B T}} \times \frac{1}{\Omega} \times \frac{1}{\rho}$$

### **GC-MS**

GC-MS analyses were performed on a Shimadzu QP2010-SE GC-MS apparatus, equipped with a column Phenomenex ZB5HT (L = 30 m,  $\varnothing$  = 0.25 mm, thickness = 0.25  $\mu$ m). The sample was injected automatically ( $T^{\circ}_{inj}$  = 250 °C, split 50). The column flow was 1.2 mL/min, with helium as gas carrier (pressure : 82.8 kPa). The method was set as follow : 90 °C – 1 min ; 8 °C/min to 220 °C ; 40 °C/min to 300 °C. The MS detection (EI, ion source : T = 200 °C) was recorded from 40 m/z to 500 m/z.

### **HPLC**

HPLC analyses were performed on a Shimadzu LC-6A equipped with a UV-visible detector set to 500 nm and a column Zorbax SB-CN. The sample was injected manually (5  $\mu$ L). The eluent was water/acetonitrile 1/1 in a flow rate of 1 mL/min.

### **Electrochemistry**

Commercially available acetonitrile (Acros Organics, extra-dry with molecular sieves, water < 0.005%), DMF (Sigma-Aldrich, extra-dry with molecular sieves, water < 0.01%) and DCM (Acros, 99.99% extra dry) were used as received. TBAP (Fluka puriss.) was purchased and dried before use (60 °C under vacuum for 24 h).

Cyclic voltammetry (CV) and voltammetry with rotating disc electrodes (RDE) were recorded using a SP300 Biologic potentiostat. Analytical studies were conducted under an argon atmosphere (glove box) in a standard one-compartment, three electrodes electrochemical cell. TBAP was used as supporting electrolyte (0.1 M). An automatic ohmic drop compensation procedure was systematically performed when using cyclic voltammetry. Vitreous carbon ( $\varnothing$  = 3 mm).

Spectroelectrochemical measurements were carried out at room temperature under an argon atmosphere (glove box) in a standard one-compartment, three-electrodes electrochemical cell with a Biologic SP300 potentiostat coupled to an MCS 500 or MCS 601 UV-NIR Zeiss spectrophotometer using 1 or 10 mm all-quartz Helma immersion probes.

---

\* K: ion mobility; M: neutral molecule mass; m: ion mass; z: charge state; e: ion charge;  $k_B$ : Boltzmann constant; T: temperature;  $\Omega$ : CCS;  $\rho$ : pressure.

Electrolyses were conducted at room temperature using platinum plates (10 cm<sup>2</sup>) working electrodes and a large piece of carbon felt as a counter-electrode isolated from the electrolytic solution through an ionic bridge. Ag/AgNO<sub>3</sub> (CH instruments, 10<sup>-2</sup> M + TBAP 0.1 M in acetonitrile) was used as a reference electrode.

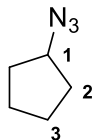
### **DFT calculations**

The computational study was performed with ORCA 4.2<sup>188</sup> program package implementing the Density Functional Theory (DFT). Geometries of the complexes and ligand models, where cyclopentanyl and acetate substituents were replaced with protons, were optimized in the gas phase on basis of experimental X-ray structures, using BP86<sup>189,190</sup> functional and Def2-TZVP<sup>191</sup> polarized basis set for all atoms. The Resolution of Identity (RI) approximation using the def2/J<sup>192</sup> auxiliary basis set was employed to speed up the calculations. Grid4 integration grids and tight SCF convergence criteria were required. Figures of the structures and mapped orbitals were generated using the ChemCraft graphical program. High Performance Computing resources were provided by GENCI-CINES (Grant A0070810977).

## 2. Synthesis of ligands

### 2.1. Cy5-TAD-N<sub>4</sub>

#### Synthesis and characterization of azidocyclopentane



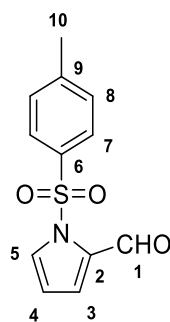
Sodium azide (1.44 g, 22.1 mmol, 1.1 eq.) was dissolved in DMSO (45 mL). Bromocyclopentane (2.2 mL, 20.1 mmol, 1.0 eq.) was added to the suspension and the mixture was stirred overnight at room temperature. Water (90 mL) was added and the mixture was extracted twice with diethylether (150 mL). The organic layer was washed with water three times (200 mL) before being dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was carefully distilled-off under vacuum to afford azidocyclopentane as a yellowish oil (1.34 g, 12.1 mmol, 60%).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 1.59-1.84 (m, 8H, *H*<sub>2</sub>, *H*<sub>3</sub>), 3.89-3.96 (m, 1H, *H*<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 23.6 (*C*<sub>3</sub>); 32.2 (*C*<sub>2</sub>); 63.1 (*C*<sub>1</sub>).

Spectroscopic data were in agreement with previous literature report.<sup>193</sup>

## Synthesis and characterization of 1-tosylpyrrol-2-carbaldehyde II-2



II-2

Pyrrole-2-carbaldehyde (10.0 g, 105 mmol, 1.0 eq.) was added portionwise to a stirred suspension of sodium hydride (5.15 g, 60% dispersion in oil washed three times with pentane, 129 mmol, 1.25 eq.) in 250 mL anhydrous THF under inert atmosphere. After 15 min of stirring at room temperature, a solution of tosylchloride (21.6 g, 113 mmol, 1.10 eq.) in 70 mL anhydrous THF was added dropwise and the resulting grey mixture was stirred overnight. Water (150 mL) was added to dissolve the precipitate and the mixture turned brown. The mixture was extracted twice with dichloromethane (300 mL + 200 mL). The organic layer was washed with saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> (200 mL), NH<sub>4</sub>Cl (200 mL) and brine (200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under vacuum to afford the tosylated compound **II-2** as a brown solid (23.2 g, 94 mmol, 90%). The product is pure enough to be used for the next step.

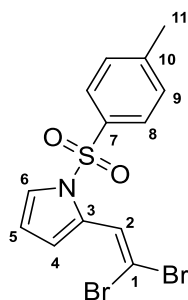
**mp:** 92 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 2.42 (s, 3H, *H*<sub>10</sub>), 6.40 (dd, *J* = 3.3 – 3.3 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.16 (dd, *J* = 3.3 – 1.7 Hz, 1H, *H*<sub>3</sub>), 7.31 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, *H*<sub>8</sub>), 7.62 (dd, *J* = 3.3 – 1.7 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 7.80 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 2H, *H*<sub>7</sub>), 9.98 (s, 1H, *H*<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 21.8 (*C*<sub>10</sub>), 112.5 (*C*<sub>4</sub>), 124.6 (*C*<sub>3</sub>), 127.6 (2 x *C*<sub>8</sub>), 129.6 (*C*<sub>5</sub>), 130.3 (2 x *C*<sub>7</sub>), 133.6 (*C*<sub>2</sub>), 135.4 (*C*<sub>6</sub>), 146.1 (*C*<sub>9</sub>), 179.1 (*C*<sub>1</sub>).

Spectroscopic data were in agreement with previous literature report.<sup>194</sup>

## Synthesis and characterization of 2-(2,2-dibromovinyl)-1-tosylpyrrole II-3



II-3

A solution of  $\text{CBr}_4$  (12.0 g, 36 mmol, 2.0 eq.) in dichloromethane (40 mL) was cooled down to  $0^\circ\text{C}$  and treated with  $\text{PPh}_3$  (18.9 g, 72 mmol, 4.0 eq.) in dichloromethane (40 mL). The orange mixture was stirred 30 min at  $0^\circ\text{C}$ , then cooled down to  $-78^\circ\text{C}$ . **II-2** (4.5 g, 18 mmol, 1.0 eq.) in dichloromethane (40 mL) was added dropwise. After stirring 10 min at  $-78^\circ\text{C}$ , the mixture was allowed to warm up and was stirred for 3 h at  $0^\circ\text{C}$ . Triphenylphosphine oxide and black impurities precipitated by addition of diethylether (300 mL) were filtered through a Celite® plug and rinsed with diethylether (70 mL). The orange solution was partially evaporated, then the phase was washed twice with water (2 x 100 mL) and brine (2 x 100 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  et concentrated under vacuum. Column chromatography (silica gel, cyclohexane/EtOAc 4/1) afforded **II-3** as a crystallized white solid (5.2 g, 13 mmol, 72%).

**Rf:** 0,77 (cyclohexane/ethylacetate 4/1).

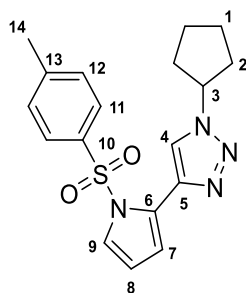
**mp:**  $87^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm):** 2.42 (s, 3H,  $H_{11}$ ), 6.32 (dd,  $J = 3.5 - 3.5$  Hz, 1H,  $H_5$ ), 6.88 (ddd,  $J = 3.6 - 1.6 - 0.9$  Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.30 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H,  $H_9$ ), 7.37 (dd,  $J = 3.3 - 1.6$  Hz, 1H,  $H_6$ ), 7.68 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H,  $H_8$ ), 7.87 (d,  $J = 0.9$  Hz, 1H,  $H_2$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm):** 21.7 ( $C_{11}$ ), 90.4 ( $C_1$ ), 112.3 ( $C_5$ ), 116.9 ( $C_4$ ), 123.7 ( $C_6$ ), 126.3 ( $C_2$ ), 127.0 ( $C_8$ ), 129.3 ( $C_3$ ), 130.1 ( $C_9$ ), 135.5 ( $C_7$ ), 145.4 ( $C_{10}$ ).

Spectroscopic data were in agreement with previous literature report.<sup>194</sup>

## Synthesis and characterization of 2-(1'-cyclopentyl-1',2',3'-triazole)-1-tosylpyrrole II-5



II-5

A solution of **II-2** (5.5 g, 13.6 mmol, 1.0 eq.) in anhydrous THF (60 mL) was cooled down to -78°C. *n*BuLi (12.6 mL, 2.4 M in hexane, 29.9 mmol, 2.2 eq.) was then added dropwise over 10 min. The resulting solution was stirred for 4 hours at -78°C. The mixture was allowed to warm to 0°C and was quenched by a quick addition of saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (50 mL). Diethylether was added (50 mL), the organic layer was washed with saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl solution (2 x 50 mL), water (2 x 50 mL), brine (2 x 50 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. To this crude alkyne **II-3** were added *t*-BuOH (6 mL) and water (10 mL). CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (42 mg, 0.15 mmol, 2 mol%), sodium ascorbate (67 mg, 0.34 mmol, 0.3 mol%) and PhCOOH (198 mg, 1.6 mmol, 12mol%) were added to the suspension. Finally, azidocyclopentane (1.94 g, 17.5 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise. The solution was stirred for 18 h at 25 °C and the reaction was followed by TLC (Cyclohexane/ethylacetate 7/3). AcOEt (50mL) was added, after that the organic layer was washed three times with water (50 mL each time). The organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The dark residue was then purified on silica gel using cyclohexane/ethylacetate 4/1 as eluent. The pure compound was obtained as a brown oil (3.21 g, 9.0 mmol, 66% over two steps).

**Rf:** 0.44 (cyclohexane/ethylacetate 7/3).

**mp:** 88 °C

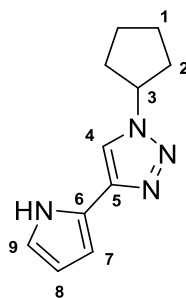
**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),** δ (ppm): 1.85 – 1.89 (m, 2H, *H*<sub>1</sub>), 1.89 – 1.99 (m, 2H, *H*<sub>1</sub>), 2.06 – 2.14 (m, 2H, *H*<sub>2</sub>), 2.26 – 2.35 (m, 2H, *H*<sub>2</sub>), 2.33 (s, 3H, *H*<sub>14</sub>), 4.99 (tt, *J* = 6.2 – 6.1 Hz, 1H, *H*<sub>3</sub>), 6.35 (dd, *J* = 3.0 Hz – 3.0 Hz, 1H, *H*<sub>8</sub>), 6.63 (dd, *J* = 3.4 Hz – 1.7 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 7.16 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, *H*<sub>12</sub>), 7.37 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>), 7.43 (dd, *J* = 3.3 – 1.8 Hz, 1H, *H*<sub>9</sub>), 7.92 (s, 1H, *H*<sub>4</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),** δ (ppm): 21.6 (*C*<sub>14</sub>), 24.1 (*C*<sub>1</sub>), 33.5 (*C*<sub>2</sub>), 62.0 (*C*<sub>3</sub>), 112.5 (*C*<sub>8</sub>), 117.1 (*C*<sub>7</sub>), 122.8 (*C*<sub>4</sub>), 124.5 (*C*<sub>9</sub>), 125.2 (*C*<sub>6</sub>), 126.9 (*C*<sub>11</sub>), 129.8 (*C*<sub>12</sub>), 135.3 (*C*<sub>13</sub>), 138.0 (*C*<sub>5</sub>), 145.1 (*C*<sub>10</sub>).

**HRMS (ESI+):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S: 357.1380; Found: 357.1379.



## Synthesis and characterization of 2-(1'-cyclopentyl-1',2',3'-triazole)-1H-pyrrole II-6



II-6

To a solution of **II-5** (1.19 g, 3.3 mmol, 1.0 eq.) in 1,4-dioxane (15 mL) were added NaOH 5N (24 mL, 5M in water, 120 mmol, 36 eq.) and tetrabutylammonium bromide (50 mg, 0.2 mmol, 5 mol%). The biphasic solution was heated at reflux for 24 hours with vigorously stirring. After completion of the reaction, the mixture was diluted by addition of diethyl ether (50 mL) and water (50 mL). The organic layer was collected, washed twice with saturated solution of NaHCO<sub>3</sub> (50 mL), brine (50 mL) and concentrated under vacuum. The oily residue was precipitated by addition of pentane and the suspension was concentrated to dryness to afford **II-6** after precipitation with pentane (0.59 g, 2.9 mmol, 88%).

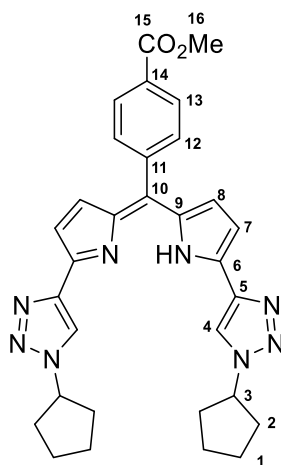
**mp:** 180 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 1.73 – 1.80 (m, 2H, H<sub>1</sub>), 1.87 – 1.97 (m, 2H, H<sub>1</sub>), 2.04 – 2.14 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 2.24 – 2.36 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 4.96 (tt, *J* = 6.3 Hz – 6.0 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 6.25 (ddd, *J* = 2.7 – 2.7 – 2.7 Hz, 1H, H<sub>8</sub>), 6.39 (ddd, *J* = 3.5 Hz – 2.7 Hz – 1.4 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 6.88 (ddd, *J* = 2.7 Hz – 2.7 Hz – 1.4 Hz, 1H, H<sub>9</sub>), 7.61 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 10.21 (br s, 1H, NH).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 24.1 (C<sub>1</sub>), 33.4 (C<sub>2</sub>), 61.9 (C<sub>3</sub>), 105.6 (C<sub>7</sub>), 109.2 (C<sub>8</sub>), 116.5 (C<sub>4</sub>), 118.8 (C<sub>9</sub>), 122.8 (C<sub>6</sub>), 141.7 (C<sub>5</sub>).

**HRMS (ESI+):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>: 203.1291; Found: 203.1292.

**Synthesis and characterization of 1,9-(1'-cyclopentane-1',2',3'-triazole)-5-*p*-methylbenzoate-dipyrrin Cy5-TAD-N<sub>4</sub>**



**Cy5-TAD-N<sub>4</sub>**

Under inert atmosphere, to a solution of compound **II-6** (100 mg, 0.5 mmol, 1.0 eq.) and methyl 4-formylbenzoate (45 mg, 0.3 mmol, 0.55 eq.) in anhydrous dichloromethane (6 mL), TFA (1  $\mu$ L, 0.01 mmol, 2 mol%) was added. The reaction was monitored by TLC (dichloromethane / MeOH 98/2). And after completion of the reaction, *p*-chloranil (73 mg, 0.3 mmol, 0.6 eq.) was added and then the mixture was heated at reflux for 1 hour. After the oxidation completion, dichloromethane (25 mL) was added, and the organic layer was washed with saturated aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (3 x 25 mL), and then water (3 x 25 mL). After drying over MgSO<sub>4</sub> and concentration under vacuum, the crude was purified by chromatography of silica gel, using a mixture of dichloromethane/MeOH 98/2 as eluent. **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** was isolated as a bright red solid (101 mg, 0.2 mmol, 74%).

**Rf:** 0.50 (DCM/MeOH 98/2)

**mp:** 204 °C.

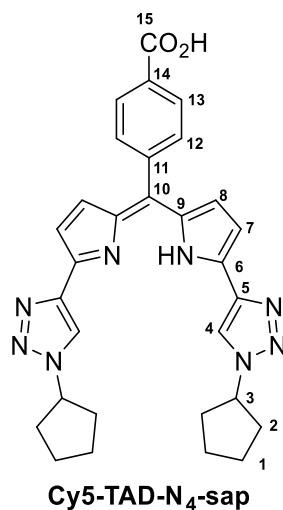
**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 1.71 – 1.85 (m, 4H, *H*<sub>1</sub>), 1.92 – 2.02 (m, 4H, *H*<sub>1</sub>), 2.08 – 2.19 (m, 4H, *H*<sub>2</sub>), 2.24 – 2.36 (m, 4H, *H*<sub>2</sub>), 3.95 (s, 3H, *H*<sub>16</sub>), 5.01 (tt, *J* = 6.2 – 6.1 Hz, 2H, *H*<sub>3</sub>), 6.58 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, *H*<sub>8</sub>), 6.82 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, *H*<sub>7</sub>), 7.60 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, *H*<sub>12</sub>), 8.11 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, *H*<sub>13</sub>), 8.14 (s, 2H, *H*<sub>4</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 24.2 (*C*<sub>1</sub>), 33.6 (*C*<sub>2</sub>), 52.4 (*C*<sub>16</sub>), 62.1 (*C*<sub>3</sub>), 116.1 (*C*<sub>7</sub>), 120.5 (*C*<sub>4</sub>), 129.0 (*C*<sub>13</sub>, *C*<sub>8</sub>), 130.5 (*C*<sub>14</sub>), 130.9 (*C*<sub>12</sub>), 137.8 (*C*<sub>11</sub>), 141.1 (*C*<sub>6</sub>), 141.7 (*C*<sub>10</sub>), 142.3 (*C*<sub>5</sub>), 146.3 (*C*<sub>9</sub>), 166.7 (*C*<sub>15</sub>).

**HRMS (ESI+):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>: 549.2721; Found: 549.2713.

**$\lambda_{\max}$  (DCM)** = 507 nm;  $\epsilon$  = 45000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

**Synthesis and characterization of 1,9-(1'-cyclopentane-1',2',3'-triazole)-dipyrriin-5-benzoic acid Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-sap**



To **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** (500 mg, 0.91 mmol, 1.0 eq.) in a mixture THF/H<sub>2</sub>O (50 mL of each), was added aqueous KOH (4%, 3.8 mL, 2.7 mmol, 3.0 eq.). The mixture was heated at reflux. After completion of the reaction, HCl was added (1M, 100 mL). After one extraction with DCM (100 mL), the organic phase was washed twice with saturated NaHCO<sub>3</sub> (100 mL each time) then with water (100 mL). The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated to dryness to afford **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-sap** as a red powder (488 mg, 0.91 mmol, quant.).

**mp:** 290.9 – 291.5 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>), δ (ppm):** 1.70 – 1.78 (m, 4H, *H*<sub>1</sub>), 1.85 – 1.92 (m, 4H, *H*<sub>1</sub>), 2.02 – 2.10 (m, 4H, *H*<sub>2</sub>), 2.22 – 2.31 (m, 4H, *H*<sub>2</sub>), 5.09 (tt, *J* = 6.4 – 6.4 Hz, 2H, *H*<sub>3</sub>), 6.62 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, *H*<sub>7</sub>), 6.90 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, *H*<sub>8</sub>), 7.65 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, *H*<sub>12</sub>), 8.09 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, *H*<sub>13</sub>), 8.72 (s, 2H, *H*<sub>4</sub>), 13.4 (br s, 1H, OH)

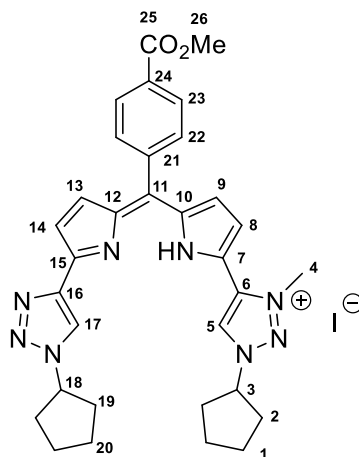
**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>), δ (ppm):** 23.7 (*C*<sub>1</sub>), 32.9 (*C*<sub>2</sub>), 61.4 (*C*<sub>3</sub>), 116.5 (*C*<sub>8</sub>), 121.9 (*C*<sub>4</sub>), 128.9 (*C*<sub>13</sub>), 129.3 (*C*<sub>7</sub>), 130.8 (*C*<sub>12</sub>), 131.5 (*C*<sub>11</sub>), 138.0 (*C*<sub>10</sub>), 140.3 (*C*<sub>9</sub>), 140.6 (*C*<sub>14</sub>), 141.1 (*C*<sub>5</sub>), 146.3 (*C*<sub>6</sub>), 167.0 (*C*<sub>15</sub>).

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>: 535.2564; Found: 535.2548.

**λ<sub>max</sub> (DMSO)** = 512 nm; ε = 31000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

2.2. Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C

**Synthesis and characterization of 1-(1'-cyclopentane-1',2',3'-triazole)-9-(1''-cyclopentane-1'',2'',3''-triazolium iodide)-5-*p*-methylbenzoate-dipyrrin Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C**



**Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C**

In a sealed tube, under inert atmosphere, was dissolved **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** (147 mg, 0.27 mmol, 1.0 eq.) in toluene (5 mL) and iodomethane (3.5 mL, 56 mmol, 207 eq.). The mixture was heated at 65 °C during 24 h. Then, the medium was evaporated to dryness to give a dark residue. A few mL of toluene were added and the suspension was filtered. The solid was washed with toluene (2 x 10 mL), then collected by dissolution in DCM. The solvent was evaporated to give the pure triazolium salt as a purple solid (170 mg, 0.25 mmol, 92%).

**mp** : 253.5 – 254.7 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**, δ (ppm): 1.75 – 1.85 (m, 4H, *H*<sub>20</sub> or *H*<sub>1</sub>), 1.94 – 2.06 (m, 4H, *H*<sub>1</sub> or *H*<sub>20</sub>), 2.15 – 2.23 (m, 4H, *H*<sub>19</sub> or *H*<sub>2</sub>), 2.28 – 2.37 (m, 2H, *H*<sub>2</sub> or *H*<sub>19</sub>), 2.40 – 2.49 (m, 2H, *H*<sub>2</sub> or *H*<sub>19</sub>), 4.02 (s, 3H, *H*<sub>26</sub>), 4.62 (s, 3H, *H*<sub>4</sub>), 5.06 (tt, *J* = 7.2 – 7.2 Hz, 1H, *H*<sub>18</sub>), 5.51 (tt, *J* = 7.2 – 7.1 Hz, 1H, *H*<sub>3</sub>), 6.32 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H, *H*<sub>9</sub>), 6.53 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H, *H*<sub>13</sub>), 6.56 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H, *H*<sub>8</sub>), 6.88 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H, *H*<sub>14</sub>), 7.73 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, *H*<sub>22</sub>), 8.23 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, *H*<sub>23</sub>), 9.05 (s, 1H, *H*<sub>17</sub>), 10.42 (s, 1H, *H*<sub>5</sub>).

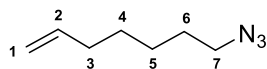
**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**, δ (ppm): 24.1 (*C*<sub>1</sub> or *C*<sub>20</sub>), 24.2 (*C*<sub>1</sub> or *C*<sub>20</sub>), 33.5 (*C*<sub>2</sub>, *C*<sub>19</sub>), 42.7 (*C*<sub>4</sub>), 52.5 (*C*<sub>26</sub>), 62.4 (*C*<sub>18</sub>), 66.4 (*C*<sub>3</sub>), 112.8 (*C*<sub>14</sub>), 121.8 (*C*<sub>8</sub>), 124.2 (*C*<sub>17</sub>), 127.9 (*C*<sub>9</sub>), 129.3 (*C*<sub>23</sub>), 130.1 (*C*<sub>5</sub>), 130.9 (*C*<sub>22</sub>), 131.5 (*C*<sub>11</sub>), 132.8 (*C*<sub>7</sub>), 133.6 (*C*<sub>13</sub>), 136.8 (*C*<sub>6</sub>), 138.1 (*C*<sub>16</sub>), 139.0 (*C*<sub>10</sub>), 140.4 (*C*<sub>24</sub>), 143.6 (*C*<sub>21</sub>), 146.8 (*C*<sub>15</sub>), 147.6 (*C*<sub>12</sub>), 166.5 (*C*<sub>25</sub>).

**HRMS (ESI+)**: [*M*]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>: 563.2877; Found: 563.2863.

**λ<sub>max</sub> (DCM)** = 534 nm; ε = 75000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

2.3. C7-TAD-N<sub>4</sub> and MC7-TAD-N<sub>4</sub>

## Synthesis and characterization of 7-azidohept-1-ene



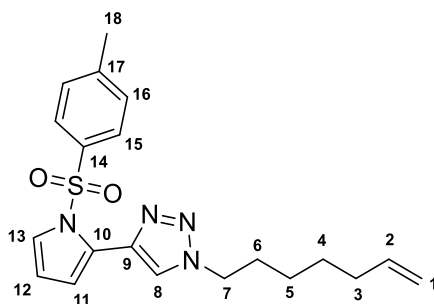
To sodium azide (6.06 g, 96.2 mmol, 1.1 eq.) was added DMSO (200 mL) and 7-bromohept-1-ene (15.0 g, 84.7 mmol, 1.0 eq.). The suspension was stirred at 25 °C during 16 h. Water was added (400 mL) resulting in a strong exotherm. The phase was extracted with diethylether (200 mL). The organic phase was then washed twice with water (2 x 200 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and carefully concentrated to afford 7-azidohept-1-ene as a yellowish oil (9.94 g, 71.4 mmol, 84%).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 1.37-1.44 (m, 4H, *H*<sub>4</sub>, *H*<sub>5</sub>); 1.61 (tt, *J* = 7.0 – 7.0 Hz, 2H, *H*<sub>6</sub>); 2.06 (br dt, *J* = 6.7 – 6.7 Hz, 2H, *H*<sub>3</sub>); 3.26 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>7</sub>); 4.95 (ddt, *J* = 10.2 – 2.0 – 1.2 Hz, 1H, *H*<sub>1</sub>); 5.00 (dtd, *J* = 16.9 – 2.0 – 2.0 Hz, 1H, *H*<sub>1</sub>); 5.80 (ddt, *J* = 16.9 – 10.2 – 6.7 Hz, 1H, *H*<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 26.3 (*C*<sub>5</sub>), 28.5 (*C*<sub>6</sub>), 28.8 (*C*<sub>4</sub>), 33.7 (*C*<sub>3</sub>), 51.5 (*C*<sub>7</sub>), 114.7 (*C*<sub>1</sub>), 138.7 (*C*<sub>2</sub>).

Spectroscopic data were in agreement with previous literature report.<sup>81</sup>

## Synthesis and characterization of 2-(1'-heptene-1',2',3'-triazole)-1-tosylpyrrole IV-3



IV-3

A solution of **II-3** (43 g, 106 mmol, 1.0 eq.) in anhydrous THF (460 mL) was cooled down to  $-78^{\circ}\text{C}$ . *n*BuLi (101 mL, 2.3 M in hexanes, 233 mmol, 2.2 eq.) was then added dropwise over 45 min. The resulting solution was stirred for 1 hour at  $-78^{\circ}\text{C}$ . The mixture was allowed to warm to  $0^{\circ}\text{C}$  and was quenched by a quick addition of saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (400 mL). Diethylether was added (500 mL), the organic layer was washed with saturated aqueous  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution (2 x 300 mL), water (2 x 300 mL), brine (2 x 300 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. To this crude alkyne were added *t*-BuOH (35 mL) and water (70 mL).  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1.32 g, 5.3 mmol, 5mol%), sodium ascorbate (4.20 g, 21 mmol, 20mol%) and  $\text{PhCOOH}$  (1.29 g, 11 mmol, 10mol%) were added to the suspension. Finally, 11-azidohept-1-ene (13 g, 93 mmol, 0.9 eq.) was added dropwise. The solution was stirred for 18 h at  $25^{\circ}\text{C}$  and the reaction was followed by TLC (Cyclohexane/ethylacetate 4/1). Ethylacetate (100 mL) was added, after that the organic layer was washed three times with water (100 mL each time). The organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$  and evaporated to dryness. The dark residue was then purified on silica gel using cyclohexane/ethylacetate 7/3 as eluent. The pure compound was obtained as a brown oil (24.3 g, 63 mmol, 60%).

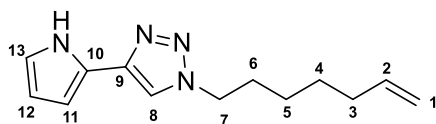
Rf: 0.40 (cyclohexane/ethylacetate 7/3)

**$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**,  $\delta$  (ppm): 1.35 – 1.51 (m, 4H,  $H_4, H_5$ ), 1.97 (tt,  $J = 7.4 \text{ Hz} - 7.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_6$ ), 2.07 (br dt,  $J = 7.0 \text{ Hz} - 7.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_3$ ), 2.33 (s, 3H,  $H_{18}$ ), 4.41 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_7$ ), 4.95 (ddt,  $J = 10.3 \text{ Hz} - 2.0 \text{ Hz} - 1.2 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_1$ ), 5.00 (ddt,  $J = 17.1 \text{ Hz} - 1.9 \text{ Hz} - 1.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_1$ ), 5.79 (ddt,  $J = 17.1 - 10.3 - 6.7 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_2$ ), 6.36 (dd,  $J = 3.4 \text{ Hz} - 3.4 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_{12}$ ), 6.66 (dd,  $J = 3.4 \text{ Hz} - 1.7 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_{11}$ ), 7.15 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_{16}$ ), 7.39 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_{15}$ ), 7.43 (dd,  $J = 3.4 \text{ Hz} - 1.7 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_{13}$ ), 7.91 (s, 1H,  $H_8$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**,  $\delta$  (ppm): 21.6 ( $C_{18}$ ), 25.9 ( $C_5$ ), 28.2 ( $C_4$ ), 30.2 ( $C_6$ ), 33.5 ( $C_3$ ), 50.4 ( $C_7$ ), 112.6 ( $C_{12}$ ), 114.8 ( $C_1$ ), 117.4 ( $C_{11}$ ), 124.1 ( $C_{13}$ ), 124.7 ( $C_8$ ), 125.1 ( $C_{10}$ ), 126.8 ( $C_{15} \times 2$ ), 129.8 ( $C_{16} \times 2$ ), 135.3 ( $C_{17}$ ), 138.2 ( $C_9$ ), 138.3 ( $C_2$ ), 145.2 ( $C_{14}$ ).

**HRMS (ESI $^+$ )**:  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ : 385.1693; Found: 385.1691.

## Synthesis and characterization of 2-(1'-heptene-1',2',3'-triazole)-1H-pyrrole IV-4



IV-4

To **IV-3** (24.3 g, 63 mmol, 1.00 eq.) was added 1,4-dioxane (225 mL), 5M aqueous NaOH (455 mL, 2.28 mol, 36 eq.) and TBAB (1.01 g, 3.2 mmol, 0.05 eq.). The mixture was heated at reflux for 20 h. The reaction was followed by TLC (cyclohexane/ethylacetate 4/1). After cooling to room temperature, diethylether (250 mL) and saturated NaHCO<sub>3</sub> (250 mL) were added. After washing twice with saturated NaHCO<sub>3</sub> (250 mL each) and once with water (250 mL), the organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. The pure compound was obtained as a brown powder (11.8 g, 51 mmol, 81%).

**Rf:** 0.21 (cyclohexane/ethylacetate 4/1)

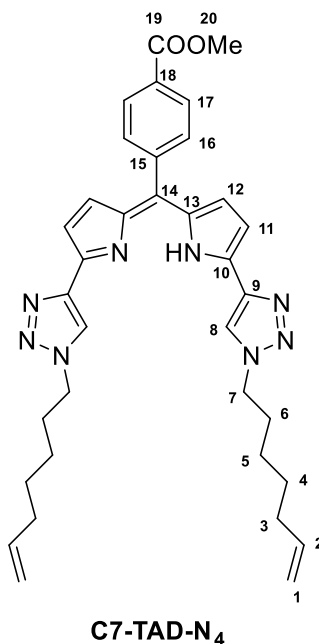
**mp:** 84 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 1.32 – 1.48 (m, 4H, *H*<sub>4</sub>, *H*<sub>5</sub>), 1.94 (tt, *J* = 7.4 – 7.4 Hz, 2H, *H*<sub>6</sub>), 2.05 (br dt, *J* = 7.0 Hz – 7.0 Hz, 2H, *H*<sub>3</sub>), 4.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, *H*<sub>7</sub>), 4.95 (ddt, *J* = 10.2 Hz – 2.2 Hz – 1.2 Hz, 1H, *H*<sub>1</sub>), 5.00 (dtd, *J* = 17.2 Hz – 3.6 Hz – 1.6 Hz, 1H, *H*<sub>1</sub>), 5.77 (ddt, *J* = 17.2 Hz – 10.2 Hz – 6.7 Hz, 1H, *H*<sub>2</sub>), 6.26 (ddd, *J* = 2.6 Hz – 2.6 Hz – 2.6 Hz, 1H, *H*<sub>12</sub>), 6.39 (ddd, *J* = 3.7 Hz – 2.6 Hz – 1.5 Hz, 1H, *H*<sub>11</sub>), 6.89 (ddd, *J* = 3.7 Hz – 2.6 Hz – 2.6 Hz, 2H, *H*<sub>13</sub>), 7.60 (s, 1H, *H*<sub>8</sub>), 9.73 (br s, 1H, NH).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 25.9 (*C*<sub>5</sub>), 28.2 (*C*<sub>4</sub>), 30.1 (*C*<sub>6</sub>), 33.4 (*C*<sub>3</sub>), 50.4 (*C*<sub>7</sub>), 105.9 (*C*<sub>11</sub>), 109.4 (*C*<sub>12</sub>), 114.8 (*C*<sub>1</sub>), 117.8 (*C*<sub>8</sub>), 118.8 (*C*<sub>13</sub>), 122.5 (*C*<sub>10</sub>), 138.3 (*C*<sub>2</sub>), 141.7 (*C*<sub>9</sub>).

**HRMS (ESI+):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>: 231.1604; Found: 231.1605.

**Synthesis and characterization of 1,9-(1'-heptene-1',2',3'-triazole)-5-p-methylbenzoate-dipyrrin C7-TAD-N<sub>4</sub>**



**IV-4** (11.8 g, 51 mmol, 1.0 eq.) and 4-formylbenzoate (5.05 g, 30.7 mmol, 0.6 eq.) were dissolved in DCM (130 mL) under argon atmosphere. TFA (168  $\mu$ L, 2.6 mmol, 5 mol%) was added. The dark mixture was stirred overnight at room temperature. The reaction was followed by TLC (DCM/MeOH 95/5) and after 20 hours, *p*-chloranil (7.6 g, 30.7 mmol, 0.6 eq.) was added. The reaction media was stirred at reflux for 1 h. DCM (200 mL) was added, the organic phase was washed three times with saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> (3 x 300 mL), then dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The purple residue was chromatographed on silicagel (DCM to DCM/MeOH 98/2) to afford the dipyrromethene as a red powder (6.8 g, 11.2 mmol, 44%).

**Rf:** 0.60 (DCM/MeOH 98/2)

**mp:** 196.1 – 196.9 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 1.37 – 1.52 (m, 8H, *H*<sub>4</sub>, *H*<sub>5</sub>), 2.01 (tt, *J* = 7.3 – 7.3 Hz, 4H, *H*<sub>6</sub>), 2.07 (br dt, *J* = 7.1 – 7.1 Hz, 4H, *H*<sub>3</sub>), 3.98 (s, 3H, *H*<sub>20</sub>), 4.46 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, *H*<sub>7</sub>), 4.95 (ddt, *J* = 10.2 – 2.2 – 1.2 Hz, 2H, *H*<sub>1</sub>), 5.00 (ddt, *J* = 17.1 – 3.6 – 1.6 Hz, 2H, *H*<sub>1</sub>), 5.78 (ddt, *J* = 17.1 – 10.2 – 6.7 Hz, 2H, *H*<sub>2</sub>), 6.61 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H, *H*<sub>12</sub>), 6.87 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>), 7.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, *H*<sub>16</sub>), 8.11 (s, 2H, *H*<sub>8</sub>), 8.13 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, *H*<sub>17</sub>).

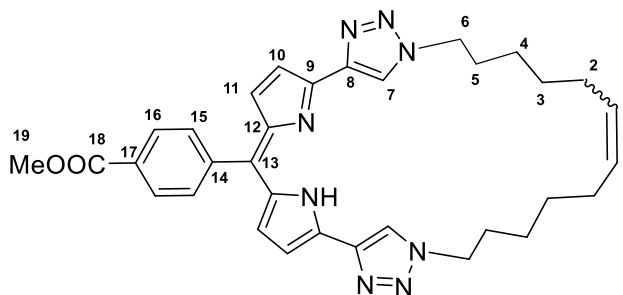
**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 25.9 (*C*<sub>4</sub> or *C*<sub>5</sub>), 28.2 (*C*<sub>4</sub> or *C*<sub>5</sub>), 30.1 (*C*<sub>6</sub>), 33.4 (*C*<sub>3</sub>), 50.5 (*C*<sub>7</sub>), 52.3 (*C*<sub>20</sub>), 114.7 (*C*<sub>1</sub>), 116.3 (*C*<sub>11</sub>), 121.8 (*C*<sub>8</sub>), 129.0 (*C*<sub>17</sub>), 129.4 (*C*<sub>12</sub>), 130.5 (*C*<sub>18</sub>), 130.9 (*C*<sub>16</sub>), 138.1 (*C*<sub>15</sub>), 138.3 (*C*<sub>2</sub>), 140.9 (*C*<sub>10</sub>), 141.7 (*C*<sub>14</sub>), 142.3 (*C*<sub>9</sub>), 146.3 (*C*<sub>13</sub>), 166.6 (*C*<sub>19</sub>).

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>35</sub>H<sub>41</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>: 605.334; Found: 605.3346.

**$\lambda_{\max}$  (DCM)** = 504 nm;  $\epsilon$  = 23000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.



**Synthesis and characterization of 1,9-(dodec-6-ene-1',2',3'-triazole-macrocycle)-5-p-methylbenzoate-dipyrin MC7-TAD-N<sub>4</sub>**



**MC7-TAD-N<sub>4</sub>**

To a solution of **C7-TAD-N<sub>4</sub>** (202 mg, 0.334 mmol, 1.0 eq.) in dry toluene (340 mL, 1mM), was added Grubbs II catalyst (19.4 mg, 0.023 mmol, 10 mol%). The mixture was heated at reflux during 4 hours. After the completion of the reaction (monitored by TLC cyclohexane/ethylacetate 1/1), the mixture was evaporated to dryness. The dark residue was purified on a plug of silicagel (cyclohexane/ethylacetate 1/1). A dark red powder was obtained (166 mg, 0.288 mmol, 86%) in a mixture *Z:E* or *E:Z* 88:12 (HPLC, ACN/H<sub>2</sub>O 1/1).

Dark violet plate-shaped crystals were obtained from the slow diffusion of hexane into a high concentrated solution of **MC7-TAD-N<sub>4</sub>** in DCM. The crystal structure was registered on CCDC: 1971866. See **X-ray Structures part** for more informations.

**Rf:** 0.3 (cyclohexane/ethylacetate 1/1).

**mp:** 237 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 1.26 – 1.33 (m, 4H, *H*<sub>4</sub>), 1.35 – 1.43 (m, 4H, *H*<sub>3</sub>), 1.98 – 2.04 (m, 8H, *H*<sub>2</sub>, *H*<sub>5</sub>), 3.97 (s, 3H, *H*<sub>19</sub>), 4.42 – 4.48 (m, 4H, *H*<sub>6</sub>), 5.32 – 5.41 (m, 2H, *H*<sub>1</sub>), 6.63 (d, *J* = 4.2 Hz, 1.4H, *H*<sub>11maj</sub>), 6.64 (d, *J* = 4.2 Hz, 0.6H, *H*<sub>11min</sub>), 6.83 (d, *J* = 4.2 Hz, 0.6H, *H*<sub>10maj</sub>), 6.84 (d, *J* = 4.2 Hz, 1.4H, *H*<sub>10min</sub>), 7.62 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, *H*<sub>15</sub>), 8.13 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, *H*<sub>16</sub>), 8.14 (s, 1.4H, *H*<sub>7maj</sub>), 8.17 (s, 0.6H, *H*<sub>7min</sub>).

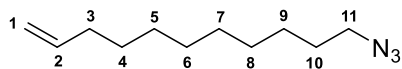
**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 25.0 (*C*<sub>4min</sub> or *C*<sub>3min</sub>), 26.1 (*C*<sub>2min</sub> or *C*<sub>5min</sub>), 26.9 (*C*<sub>2min</sub> or *C*<sub>5min</sub>), 28.2 (*C*<sub>3maj</sub>), 28.8 (*C*<sub>4min</sub> or *C*<sub>3min</sub>), 29.8 (*C*<sub>5maj</sub>), 31.9 (*C*<sub>2maj</sub>), 50.0 (*C*<sub>6maj</sub>), 50.4 (*C*<sub>6min</sub>), 52.3 (*C*<sub>19</sub>), 116.0 (*C*<sub>10</sub>), 121.4 (*C*<sub>7min</sub>), 121.9 (*C*<sub>7maj</sub>), 129.0 (*C*<sub>16</sub>), 129.1 (*C*<sub>11</sub>), 129.9 (*C*<sub>1min</sub>), 130.2 (*C*<sub>1maj</sub>), 130.6 (*C*<sub>15min</sub>), 130.9 (*C*<sub>15maj</sub>), 138.1 (*C*<sub>14min</sub>), 138.1 (*C*<sub>14maj</sub>), 141.1 (*C*<sub>9</sub>), 141.5 (*C*<sub>17min</sub>), 141.6 (*C*<sub>17maj</sub>), 142.5 (*C*<sub>13</sub>), 142.8 (*C*<sub>8</sub>), 146.2 (*C*<sub>12min</sub>), 146.2 (*C*<sub>12maj</sub>), 166.7 (*C*<sub>18</sub>).

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** [M]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>: 577.3034; Found: 577.3033.

**λ<sub>max</sub> (DCM)** = 512 nm; ε = 26000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

2.4. C11-TAD-N<sub>4</sub>, MC11-TAD-N<sub>4</sub> and Cat11-TAD-N<sub>4</sub>

## Synthesis and characterization of 11-azidoundec-1-ene



Sodium azide (1.53 g, 23.6 mmol, 1.1 eq.) was dissolved in DMSO (45 mL). 11-bromoundec-1-ene (4.70 mL, 21.4 mmol, 1.0 eq.) was added to the mixture and stirred overnight at room temperature. Water (90 mL) was added and the mixture was extracted twice with diethylether (2 x 100 mL). The organic layer was washed with water three times (3 x 100 mL) then dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was carefully distilled-off under vacuum to afford the desired azide as an orange liquid (4.14 g, 21.2 mmol, 99%).

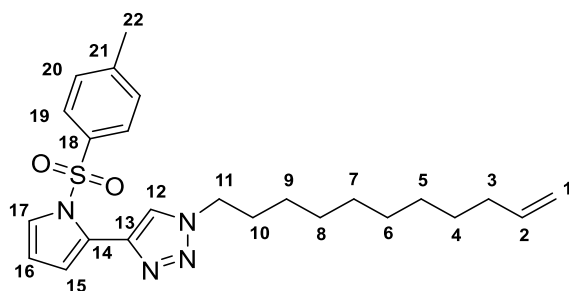
**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 1.23 – 1.32 (m, 8H, *H*<sub>5</sub>, *H*<sub>6</sub>, *H*<sub>7</sub>, *H*<sub>8</sub>), 1.33 – 1.42 (m, 4H, *H*<sub>4</sub>, *H*<sub>9</sub>), 1.59 (tt, *J* = 7.0 – 7.0 Hz, 2H, *H*<sub>10</sub>), 2.03 (br dt, *J* = 6.8 – 6.8 Hz, 2H, *H*<sub>3</sub>), 3.24 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>), 4.92 (ddt, *J* = 10.2 – 2.3 – 1.2 Hz, 1H, *H*<sub>1</sub>), 4.98 (dtd, *J* = 17.0 – 2.3 – 2.3 Hz, 1H, *H*<sub>1</sub>), 5.80 (ddt, *J* = 17.0 – 10.2 – 6.8 Hz, 1H, *H*<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 26.7 (*C*<sub>9</sub>), 28.8 (*C*<sub>4</sub>), 28.9 (*C*<sub>alk</sub>), 29.1 (*C*<sub>alk</sub>), 29.1 (*C*<sub>alk</sub>), 29.4 (*C*<sub>alk</sub>), 29.5 (*C*<sub>alk</sub>), 33.8 (*C*<sub>3</sub>), 51.5 (*C*<sub>11</sub>), 114.1 (*C*<sub>1</sub>), 139.1 (*C*<sub>2</sub>).

*C*<sub>alk</sub> = *C*<sub>5</sub> or *C*<sub>6</sub> or *C*<sub>7</sub> or *C*<sub>8</sub> or *C*<sub>10</sub>

Spectroscopic data were in agreement with previous literature report.<sup>195</sup>

## Synthesis and characterization of 2-(1'-undecene-1',2',3'-triazole)-1-tosylpyrrole IV-5



IV-6

A solution of **II-3** (5.00 g, 12.3 mmol, 1.0 eq.) in anhydrous THF (55 mL) was cooled down to  $-78^{\circ}\text{C}$ . *n*BuLi (17.3 mL, 1.57 M in hexanes, 27.1 mmol, 2.2 eq.) was then added dropwise over 20 min. The resulting solution was stirred for 4 hours at  $-78^{\circ}\text{C}$ . The mixture was allowed to warm to  $0^{\circ}\text{C}$  and was quenched by a quick addition of saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (50 mL). Diethylether was added (50 mL), the organic layer was washed with saturated aqueous  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution (2 x 50 mL), water (2 x 50 mL), brine (2 x 50 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. To this crude alkyne were added *t*-BuOH (4 mL) and water (8 mL).  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (154 mg, 0.6 mmol, 5 mol%), sodium ascorbate (489 mg, 2.5 mmol, 20 mol%) and  $\text{PhCOOH}$  (151 mg, 1.2 mmol, 10 mol%) were added to the suspension. Finally, 11-azidoundec-1-ene (2.65 g, 13.6 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise. The solution was stirred for 18 h at  $25^{\circ}\text{C}$  and the reaction was followed by TLC (Cyclohexane/ethylacetate 4/1). Ethylacetate (20 mL) was added, after that the organic layer was washed three times with water (20 mL each time). The organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$  and evaporated to dryness. The dark residue was then purified on silica gel using cyclohexane/ethylacetate 4/1 as eluent. The pure compound was obtained as a brown oil (3.41 g, 7.7 mmol, 63%).

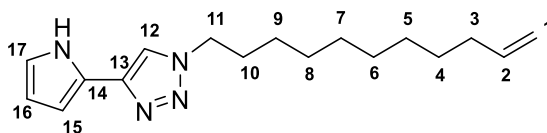
**Rf:** 0.3 (cyclohexane/ethylacetate 4/1).

**$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm):** 1.26 – 1.32 (m, 6H,  $H_4, H_5, H_6$ ), 1.33 – 1.40 (m, 6H,  $H_7, H_8, H_9$ ), 1.91 – 1.96 (m, 2H,  $H_{10}$ ), 2.03 (br dt,  $J = 7.0 \text{ Hz} - 6.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_3$ ), 2.33 (s, 3H,  $H_{22}$ ), 4.40 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_{11}$ ), 4.92 (ddt,  $J = 10.2 \text{ Hz} - 2.1 \text{ Hz} - 1.2 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_1$ ), 4.98 (ddt,  $J = 17.0 \text{ Hz} - 1.8 \text{ Hz} - 1.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_1$ ), 5.79 (ddt,  $J = 17.0 \text{ Hz} - 10.2 \text{ Hz} - 6.7 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_2$ ), 6.35 (dd,  $J = 3.4 \text{ Hz} - 3.4 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_{16}$ ), 6.64 (dd,  $J = 3.4 \text{ Hz} - 1.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_{15}$ ), 7.14 (d,  $J = 8.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_{20}$ ), 7.37 (d,  $J = 8.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_{19}$ ), 7.42 (dd,  $J = 3.4 - 1.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_{17}$ ), 7.90 (s, 1H,  $H_{12}$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm):** 21.6 ( $C_{22}$ ), 26.4 ( $C_7$  or  $C_8$  or  $C_9$ ), 28.9 ( $C_7$  or  $C_8$  or  $C_9$ ), 29.0 ( $C_4$  or  $C_5$  or  $C_6$ ), 29.1 ( $C_7$  or  $C_8$  or  $C_9$ ), 29.4 ( $C_4$  or  $C_5$  or  $C_6$ ), 29.4 ( $C_4$  or  $C_5$  or  $C_6$ ), 30.4 ( $C_{10}$ ), 33.8 ( $C_3$ ), 50.4 ( $C_{11}$ ), 112.6 ( $C_{16}$ ), 114.2 ( $C_1$ ), 117.2 ( $C_{15}$ ), 124.1 ( $C_{17}$ ), 124.5 ( $C_{12}$ ), 125.3 ( $C_{14}$ ), 126.8 ( $C_{19}$ ), 129.8 ( $C_{20}$ ), 135.4 ( $C_{21}$ ), 138.2 ( $C_{13}$ ), 139.1 ( $C_2$ ), 145.1 ( $C_{18}$ ).

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ : 441.2319 ; Found: 441.2314.

## Synthesis and characterization of 2-(1'-undecene-1',2',3'-triazole)-1H-pyrrole IV-6



IV-7

To **IV-5** (3.40 g, 7.72 mmol, 1.0 eq.) was added 1,4-dioxane (50 mL), 5M aqueous NaOH (56 mL, 278 mmol, 36 eq.) and TBAB (126 mg, 0.396 mmol, 0.05 eq.). The mixture was heated at reflux for 20 h. The reaction was followed by TLC (cyclohexane/ethylacetate 4/1). After cooling to room temperature, diethylether (100 mL) and saturated NaHCO<sub>3</sub> (100 mL) were added. After washing three times with saturated NaHCO<sub>3</sub> (100 mL each), the organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated to dryness. The pure compound was obtained as a brown powder (1.18 g, 4.12 mmol, 53%).

**Rf:** 0.31 (cyclohexane/ethylacetate 4/1)

**mp:** 91 °C.

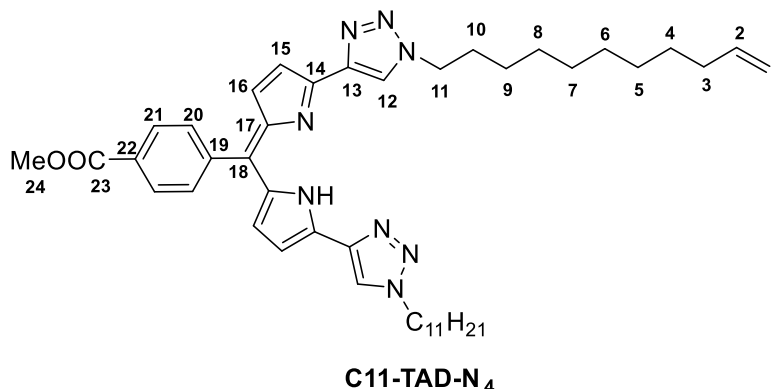
**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 1.23 – 1.29 (m, 6H, *H*<sub>4</sub>, *H*<sub>5</sub>, *H*<sub>6</sub>), 1.33 – 1.41 (m, 6H, *H*<sub>7</sub>, *H*<sub>8</sub>, *H*<sub>9</sub>), 1.92 (tt, *J* = 7.1 – 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>10</sub>), 2.03 (br dt, *J* = 7.9 – 6.7, 2H, *H*<sub>3</sub>), 4.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>), 4.92 (ddt, *J* = 10.2 – 2.3 – 1.2 Hz, 1H, *H*<sub>1</sub>), 4.98 (dtd, *J* = 17.2 – 1.8 – 1.8 Hz, 1H, *H*<sub>1</sub>), 5.80 (ddt, *J* = 16.9 – 10.3 – 6.7 Hz, 1H, *H*<sub>2</sub>), 6.25 (dd, *J* = 2.6 – 2.6 Hz, 1H, *H*<sub>16</sub>), 6.37 – 6.39 (m, 1H, *H*<sub>15</sub>), 6.86 (ddd, *J* = 2.6 – 2.6 – 1.5 Hz, 1H, *H*<sub>17</sub>), 7.58 (s, 1H, *H*<sub>12</sub>), 9.37 (br s, 1H, NH).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 26.5 (*C*<sub>9</sub>), 28.9 (*C*<sub>alk</sub>), 29.0 (*C*<sub>alk</sub>), 29.0 (*C*<sub>alk</sub>), 29.3 (*C*<sub>alk</sub>), 29.3 (*C*<sub>alk</sub>), 30.3 (*C*<sub>10</sub>), 33.8 (*C*<sub>3</sub>), 50.4 (*C*<sub>11</sub>), 105.6 (*C*<sub>15</sub>), 109.4 (*C*<sub>16</sub>), 114.2 (*C*<sub>1</sub>), 117.7 (*C*<sub>12</sub>), 118.4 (*C*<sub>17</sub>), 122.9 (*C*<sub>14</sub>), 139.2 (*C*<sub>2</sub>), 141.7 (*C*<sub>13</sub>).

*C*<sub>alk</sub> = *C*<sub>4</sub> or *C*<sub>5</sub> or *C*<sub>6</sub> or *C*<sub>7</sub> or *C*<sub>8</sub>.

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>: 287.2230 ; Found: 287.2223.

**Synthesis and characterization of 1,9-(1'-undecene-1',2',3'-triazole)-5-*p*-methylbenzoate-dipyrrin C11-TAD-N<sub>4</sub>**



**IV-7** (300 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq.) and 4-formylbenzoate (109 mg, 0.66 mmol, 0.7 eq.) were dissolved in DCM (10 mL) under argon atmosphere. TFA (3  $\mu$ L, 0.05 mmol, 5 mol%) was added. The dark mixture was stirred overnight at room temperature. The reaction was followed by TLC (DCM/MeOH 95/5) and after 20 hours, *p*-chloranil (162 mg, 0.66 mmol, 0.7 eq.) was added then the reaction media was stirred at reflux for 1 h. DCM (20 mL) was added, the organic phase was washed three times with saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub>, then dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The purple residue was chromatographed on silicagel (DCM to DCM/MeOH 98/2) to afford the dipyrromethene as a red powder (288 mg, 0.4 mmol, 77%).

**Rf:** 0.33 (DCM/MeOH 98/2).

**mp:** 160 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 1.12 – 1.28 (m, 12H, *H*<sub>4</sub>, *H*<sub>5</sub>, *H*<sub>6</sub>), 1.29 – 1.43 (m, 12 H, *H*<sub>7</sub>, *H*<sub>8</sub>, *H*<sub>9</sub>), 1.92 – 2.01 (m, 8H, *H*<sub>3</sub>, *H*<sub>10</sub>), 3.94 (s, 3H, *H*<sub>24</sub>), 4.40 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, *H*<sub>11</sub>), 4.88 (ddt, *J* = 10.1 – 0.8 – 0.8 Hz) 4.94 (ddt, *J* = 17.1 – 1.6 – 1.6 Hz, 2H, *H*<sub>1</sub>), 5.75 (dt, *J* = 17.0 – 10.3 – 6.7 Hz, 2H, *H*<sub>2</sub>), 6.56 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, *H*<sub>15</sub>), 6.82 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H, *H*<sub>16</sub>), 7.58 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, *H*<sub>20</sub>), 8.10 (s, 2H, *H*<sub>12</sub>), 8.11 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, *H*<sub>21</sub>).

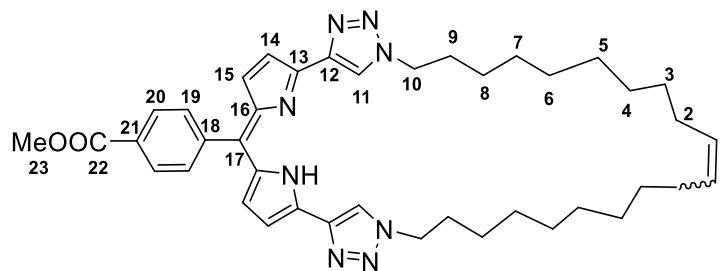
**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 26.5 (*C*<sub>Alk</sub>), 28.9 (*C*<sub>Alk</sub>), 29.0 (*C*<sub>Alk</sub>), 29.1 (*C*<sub>Alk</sub>), 29.3 (2 *C*<sub>Alk</sub>), 30.3 (*C*<sub>10</sub>), 33.8 (*C*<sub>3</sub>), 50.6 (*C*<sub>11</sub>), 52.3 (*C*<sub>24</sub>), 114.2 (*C*<sub>1</sub>), 116.3 (*C*<sub>16</sub>), 121.7 (*C*<sub>21</sub> or *C*<sub>12</sub>), 129.0 (*C*<sub>21</sub> or *C*<sub>12</sub>), 129.1 (*C*<sub>15</sub>), 130.5 (*C*<sub>22</sub>), 130.9 (*C*<sub>20</sub>), 137.9 (*C*<sub>19</sub>), 139.1 (*C*<sub>2</sub>), 141.2 (*C*<sub>14</sub>), 141.8 (*C*<sub>18</sub>), 142.5 (*C*<sub>13</sub>), 146.3 (*C*<sub>17</sub>), 166.7 (*C*<sub>23</sub>).

*C*<sub>Alk</sub> = *C*<sub>4</sub> or *C*<sub>5</sub> or *C*<sub>6</sub> or *C*<sub>7</sub> or *C*<sub>8</sub> or *C*<sub>9</sub>

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>43</sub>H<sub>57</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>: 717.4599; Found: 717.4597.

**$\lambda_{\max}$  (DCM)** = 504 nm;  $\epsilon$  = 25000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

**Synthesis and characterization of 1,9-(eicos-10-ene-1',2',3'-triazole-macrocycle)-5-p-methylbenzoate-dipyrrin MC11-TAD-N<sub>4</sub>**



**MC11-TAD-N<sub>4</sub>**

To **C11-TAD-N<sub>4</sub>** (102.4 mg, 0.14 mmol, 1.0 eq.) in anhydrous toluene (130 mL) was added Grubbs II (12.2 mg, 0.014 mmol, 10 mol%). The red mixture was heated at 110 °C during 6 hours, and the reaction followed by TLC (cyclohexane/ethylacetate 1/1). The toluene was evaporated and the dark residue was chromatographed on silica (cyclohexane/ethylacetate 1/1). A bright red powder was obtained (70.4 mg, 0.10 mmol, 73%) in a 72:28 isomer ratio.

**Rf:** 0.5 (cyclohexane/ethylacetate 1/1).

**mp:** 189.4 - 190.1 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 1.22 - 1.34 (m, 16H, *H<sub>alk</sub>*), 1.36 - 1.43 (m, 8H, *H<sub>alk</sub>*), 1.95 - 2.05 (m, 8H, *H<sub>2</sub>*, *H<sub>9</sub>*), 3.98 (s, 3H, *H<sub>23</sub>*), 4.46 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, *H<sub>10</sub>*), 5.31 - 5.37 (m, 2H, *H<sub>1</sub>*), 6.61 (d, *J* = 4.3 Hz, 1.4 H, *H<sub>15maj</sub>*), 6.61 (d, *J* = 4.3 Hz, 0.6 H, *H<sub>15min</sub>*), 6.84 (d, *J* = 4.3 Hz, 0.6H, *H<sub>14 min</sub>*), 6.85 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, *H<sub>14 maj</sub>*), 7.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, *H<sub>19</sub>*), 8.10 (s, 1.4 H, *H<sub>11maj</sub>*), 8.11 (s, 0.6 H, *H<sub>11min</sub>*), 8.13 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, *H<sub>20</sub>*).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 26.4 (*C<sub>alk min</sub>*), 26.4 (*C<sub>alk maj</sub>*), 26.9 (*C<sub>alk min</sub>*), 28.2(*C<sub>alk maj</sub>*), 28.8 (*C<sub>alk maj</sub>*), 29.0 (*C<sub>alk min</sub>*), 29.1(*C<sub>alk min</sub>*), 29.1 (*C<sub>alk maj</sub>*), 29.2 (*C<sub>alk min</sub>*), 29.5 (*C<sub>alk maj</sub>*), 30.2 (*C<sub>alk min</sub>*), 30.3 (*C<sub>9</sub>* or *C<sub>2</sub>*), 32.2(*C<sub>9</sub>* or *C<sub>2</sub>*), 50.6 (*C<sub>10min</sub>*), 50.7 (*C<sub>10maj</sub>*), 52.3 (*C<sub>23</sub>*), 116.3 (*C<sub>14</sub>*), 121.6 (*C<sub>11min</sub>*), 121.7 (*C<sub>11maj</sub>*), 129.0 (*C<sub>20</sub>*), 129.1 (*C<sub>15maj</sub>*), 130.0 (*C<sub>15min</sub>*), 130.5 (*C<sub>1maj</sub>*), 130.5 (*C<sub>1min</sub>*), 130.9 (*C<sub>19</sub>*), 137.9 (*C<sub>18maj</sub>*), 137.9 (*C<sub>18min</sub>*), 141.2 (*C<sub>13</sub>*), 141.7 (*C<sub>16min</sub>*), 141.8 (*C<sub>21</sub>*), 142.5 (*C<sub>17</sub>*), 142.5 (*C<sub>12</sub>*), 146.3 (*C<sub>16maj</sub>*), 166.7 (*C<sub>22</sub>*).

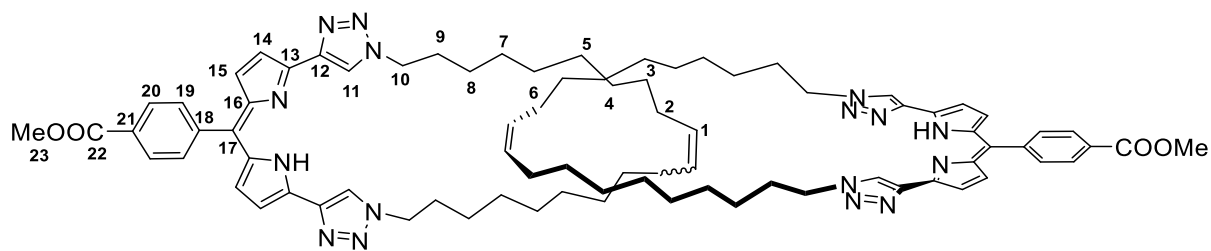
*H<sub>alk</sub>* = *H<sub>3</sub>*, *H<sub>4</sub>*, *H<sub>5</sub>*, *H<sub>6</sub>*, *H<sub>7</sub>*, *H<sub>8</sub>*.

*C<sub>alk</sub>* = *C<sub>3</sub>* or *C<sub>4</sub>* or *C<sub>5</sub>* or *C<sub>6</sub>* or *C<sub>7</sub>* or *C<sub>8</sub>*.

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>41</sub>H<sub>53</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>: 689.4286; Found: 689.4282.

**λ<sub>max</sub> (DCM)** = 504 nm; ε = 24000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

**Synthesis and characterization of 1,9-(eicos-10-ene-1',2',3'-triazole-macrocycle)-5-p-methylbenzoate-dipyrrin [2]-caténane Cat11-TAD-N<sub>4</sub>**



**Cat11-TAD-N<sub>4</sub>**

Under argon, **(C11-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn** (187 mg, 0.12 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in anhydrous and degassed toluene (120 mL, 1mM). Grubbs II catalyst (6.7 mg, 0.008 mmol, 7 mol%) was added and the mixture was heated at reflux. After 16 h, Grubbs II catalyst (13.7 mg, 0.016 mmol, 13 mol%) was added again. The reaction was followed by TLC (cyclohexane/ethylacetate 1/1). After 4 h, the mixture was evaporated to dryness. The dark red residue was then dissolved in chloroform (10 mL) and HCl was added (0.5 mL, 12 M, 6 mmol, 50.0 eq.). The mixture became purple. After 1 h 30, the reaction media was diluted with chloroform (20 mL), the organic phase was washed three times with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1M (3 x 30 mL) then dried over MgSO<sub>4</sub>. The crude was chromatographed twice on silicagel (cyclohexane/ethylacetate 1/1 then 4/1). The desired catenane was isolated as a bright red powder (50 mg, 0.04 mmol, 29%) in a 22:22:56 isomer ratio.

**Rf:** 0.07 (cyclohexane/ethylacetate 1/1).

**mp:** 206 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 0.91 – 1.60 (m, 48H, *H<sub>alk</sub>*), 1.48 – 1.60 (m, 8H, *H<sub>9</sub>*), 1.90 – 2.03 (m, 8H, *H<sub>2</sub>*), 3.95 – 4.02 (m, 14H, *H<sub>10</sub>*, *H<sub>23</sub>*), 5.29 – 5.34 (m, 3.2H, *H<sub>1 maj</sub>*), 5.36 – 5.42 (m, 0.8H, *H<sub>1 min</sub>*), 6.65 (d, *J* = 4.2 Hz, 4H, *H<sub>15</sub>*), 6.93 (d, *J* = 4.2 Hz, 4H, *H<sub>14</sub>*), 7.65 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, *H<sub>19</sub>*), 8.20 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, *H<sub>20</sub>*), 8.45 – 8.48 (m, 4H, *H<sub>11 min/maj</sub>*).

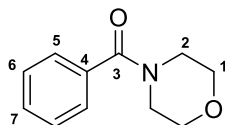
**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 26.5 (*C<sub>alk min</sub>*), 26.6 (*C<sub>alk maj</sub>*), 27.4 (*C<sub>alk min</sub>*), 28.5 (*C<sub>alk maj</sub>*), 28.9 (*C<sub>alk maj</sub>*), 28.9 (*C<sub>alk min</sub>*), 29.1 (*C<sub>alk maj</sub>*), 29.2 (*C<sub>alk maj</sub>*), 29.2 (*C<sub>alk maj</sub>*), 29.2 (*C<sub>alk min</sub>*), 29.7 (*C<sub>alk min</sub>*), 30.3 (*C<sub>9</sub>*), 30.5 (*C<sub>alk min</sub>*), 32.4 (*C<sub>2</sub>*), 50.6 (*C<sub>10</sub>* or *C<sub>23</sub>*), 52.4 (*C<sub>10</sub>* or *C<sub>23</sub>*), 117.4 (*C<sub>14 maj</sub>*), 117.5 (*C<sub>14 min</sub>*), 121.6 (*C<sub>11 min</sub>*), 121.8 (*C<sub>11 maj</sub>*), 129.2 (*C<sub>20 maj</sub>*), 129.4 (*C<sub>15</sub>*), 129.9 (*C<sub>1 min</sub>*), 130.3 (*C<sub>1 maj</sub>*), 130.8 (*C<sub>20 min</sub>*), 131.1 (*C<sub>19</sub>*), 137.8 (*C<sub>18</sub>*), 141.3 (*C<sub>13</sub>* or *C<sub>16</sub>*), 141.5 (*C<sub>12</sub>*), 142.1 (*C<sub>21</sub>*), 147.1 (*C<sub>13</sub>* or *C<sub>16</sub>*), 166.6 (*C<sub>22</sub>*).

*H<sub>alk</sub>* = *H<sub>3</sub>*, *H<sub>4</sub>*, *H<sub>5</sub>*, *H<sub>6</sub>*, *H<sub>7</sub>*, *H<sub>8</sub>*.

*C<sub>alk</sub>* = *C<sub>3</sub>* or *C<sub>4</sub>* or *C<sub>5</sub>* or *C<sub>6</sub>* or *C<sub>7</sub>* or *C<sub>8</sub>*.

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>82</sub>H<sub>105</sub>N<sub>16</sub>O<sub>4</sub>: 1377.8499; Found: 1377.8503.

**λ<sub>max</sub> (DCM)** = 498 nm; ε = 61000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

2.5. Cy5-TAD-N<sub>3</sub>**Synthesis and characterization of morpholino(phenyl)methanone**

To a solution of morpholine (4.95 mL, 57.4 mmol, 1.1 eq.) and triethylamine (9.1 mL, 65.2 mmol, 1.25 eq.) in dichloromethane (100 mL) was added benzoyl chloride (6.7 mL, 52.2 mmol, 1.0 eq.) in one time. The mixture is stirred during 30 minutes, and the reaction was followed by TLC (cyclohexane/ethylacetate 4/1). The white suspension was diluted by addition of dichloromethane (100 mL), and HCl 1M (200 mL). The organic layer was filtered through a short plug of silicagel (cyclohexane/ethylacetate 1/1), then dried over MgSO<sub>4</sub>, before being evaporated to dryness to afford the pure compound as a white solid (7.64 g, 39.9 mmol, 77%).

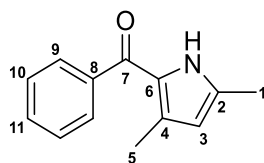
**Rf:** 0.38 (cyclohexane/ethylacetate 1/1)

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),** δ (ppm): 3.30 – 3.52 (br s, 2H, *H*<sub>1</sub> or *H*<sub>2</sub>), 3.53 – 3.90 (br s, 6H, *H*<sub>1</sub> and *H*<sub>2</sub>), 7.37 – 7.42 (m, 5H, *H*<sub>5</sub>, *H*<sub>6</sub>, *H*<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>),** δ (ppm): 42.8 (*C*<sub>1</sub> or *C*<sub>2</sub>), 48.2 (*C*<sub>1</sub> or *C*<sub>2</sub>), 66.9 (*C*<sub>1</sub> or *C*<sub>2</sub>), 127.1 (*C*<sub>5</sub> or *C*<sub>6</sub>), 128.6 (*C*<sub>5</sub> or *C*<sub>6</sub>), 129.9 (*C*<sub>7</sub>), 135.3 (*C*<sub>4</sub>), 170.5 (*C*<sub>3</sub>).

Spectroscopic data were in agreement with previous literature report.<sup>196</sup>



Synthesis and characterization of (3,5-dimethyl-1*H*-pyrrole)(phenyl)methanone V-1

V-1

Morpholino(phenyl)methanone (1.01 g, 5.3 mmol, 1.5 eq.) and POCl<sub>3</sub> (1.1 mL, 11.5 mmol, 3.4 eq.) were stirred at 25 °C under argon during 3,5 hours. 2,4-dimethylpyrrole (359 μL, 3.5 mmol, 1.0 eq.) in solution in DCM (17 mL) was added on the Vilsmeier reagent. The mixture was stirred for 20 hours, and the reaction followed by TLC (cyclohexane/ethylacetate 7/3). Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1M (50 mL) was added and the biphasic mixture was heated at 45 °C for 1 hour. The reaction media was diluted with DCM (50 mL). Organic layer was separated then washed with water (3 x 50 mL) and saturated NaCl (1 x 50 mL). The organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub> then evaporated to dryness. The crude orange powder was chromatographed (cyclohexane/ethylacetate 4/1) to afford the pure product as a white powder (646 mg, 3.24 mmol, 93%).

**Rf:** 0.37 (Cyclohexane/ethylacetate 4/1)

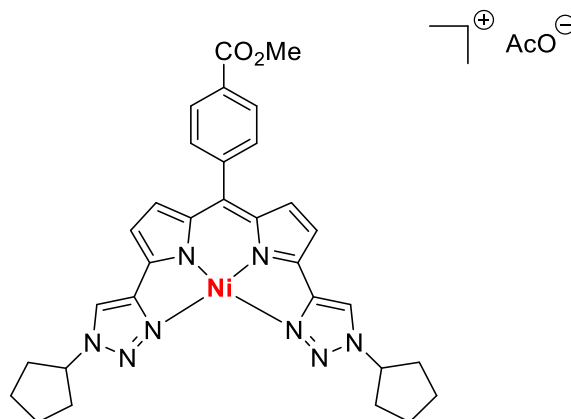
**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 1.93 (s, 3H, H<sub>5</sub>), 2.30 (s, 3H, H<sub>1</sub>), 5.86 – 5.87 (br d, *J* = 2.9 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.41 – 7.46 (m, 2H, H<sub>10</sub>), 7.48 – 7.53 (m, 1H, H<sub>11</sub>), 7.60 – 7.67 (m, 2H, H<sub>9</sub>), 9.29 (br s, 1H, NH).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 13.1 (C<sub>1</sub>), 14.0 (C<sub>5</sub>), 113.0 (C<sub>3</sub>), 127.8 (C<sub>4</sub> or C<sub>6</sub>), 128.1 (C<sub>9</sub>), 128.3 (C<sub>10</sub>), 130.7 (C<sub>4</sub> or C<sub>6</sub>), 130.8 (C<sub>11</sub>), 135.6 (C<sub>2</sub>), 140.2 (C<sub>8</sub>), 185.8 (C<sub>7</sub>).

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO: 200.1070; Found: 200.1067.

## 3. Synthesis of complexes

**Synthesis and characterization of nickel-1,9-(1'-cyclopentane-1',2',3'-triazole)-5-p-methylbenzoate-dipyrin acetate Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)**



**Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)**

To a solution of **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** (51 mg, 0.09 mmol, 1.00 eq.) in DCM (2 mL) was added dropwise a solution of Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (25 mg, 0.10 mmol, 1.10 eq.) in methanol (2 mL). The reaction was stirred at room temperature for 5 minutes and the completion of the reaction was observed by UV-vis spectrophotometry analysis. Then, the mixture was filtered through Celite® and evaporated to dryness. The crude was purified on column chromatography (neutral aluminium oxide), with DCM/MeOH (96/4) as eluent to afford the nickel complex as a green solid (50 mg, 0.08 mmol, 82%). Green crystalline rods were grown by slow evaporation of DCM.

The crystal structure was registered on CCDC: 1894845. See **X-ray Structures part** for more informations.

**Rf:** 0.2 (DCM/MeOH 96/4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

**mp:** dec. 296 °C.

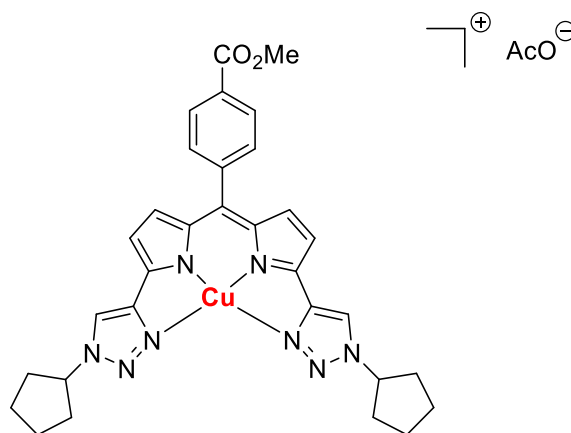
**CCS (298 K):** 186 Å<sup>2</sup>.

**HRMS (ESI+):** [M]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>N<sub>8</sub>NiO<sub>2</sub>: 605.1918; Found: 605.1903.

**λ<sub>max</sub> (DCM)** = 657 nm; ε = 26000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

**λ<sub>max</sub> (MeOH)** = 565 nm; ε = 60000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

**Synthesis and characterization of copper-1,9-(1'-cyclopentane-1',2',3'-triazole)-5-*p*-methylbenzoate-dipyrin acetate Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)**



**Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)**

To a solution of **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>** (51 mg, 0.09 mmol, 1.00 eq.) in DCM (2 mL) was added dropwise a solution of Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (28 mg, 0.14 mmol, 1.15 eq.) in methanol (2 mL). The reaction was stirred at room temperature for 5 minutes and the completion of the reaction was observed by UV-vis spectrophotometry analysis. Then, the mixture was filtered through Celite® and evaporated to dryness. The crude was purified on column chromatography (neutral aluminium oxide, DCM) to afford the copper complex as a purple solid (52 mg, 0.08 mmol, 88%).

**mp:** 239.1 – 242.4 °C.

**CCS (298 K):** 188 Å<sup>2</sup>.

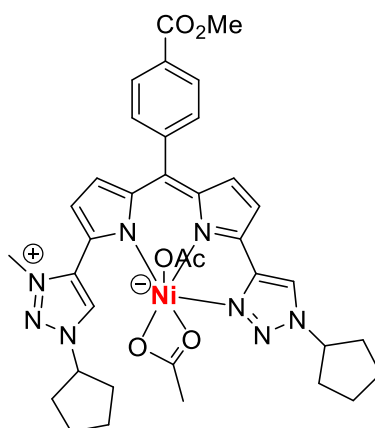
**EPR:**  $g = [2,262 ; 2.075 ; 2.055]$ ,  $a = [115 ; 15 ; 25]$  G and  $g = 2.065$ ,  $D = 0.028$  cm<sup>-1</sup>.

**HRMS (ESI+):** [M]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>N<sub>8</sub>CuO<sub>2</sub>: 610.1860; Found: 610.1842.

**λ<sub>max</sub> (DCM)** = 575 nm;  $\epsilon = 11000$  M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

**Synthesis and characterization of *N,N,N*-nickel-1-(1'-cyclopentane-1',2',3'-triazole)-9-(1''-cyclopentane-1'',2'',3''-triazolium iodide)-5-*p*-methylbenzoate-dipyrrin bis-acetate**

**Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ni(OAc)<sub>2</sub>**



**Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ni(OAc)<sub>2</sub>**

To a solution of **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** (50 mg, 0.07 mmol, 1.00 eq.) in DCM (1.2 mL) was added Ag<sub>2</sub>O (17 mg, 0.07 mmol, 1.01 eq.). The mixture was stirred at reflux for 24 hours. Then, Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (42 mg, 0.17 mmol, 2.4 eq.) in methanol (1.2 mL) was added. The medium was heated at 60 °C overnight. Then, the pink reaction mixture was filtered through Celite® and evaporated to dryness to afford the desired nickel carbene complex as a pink solid (52 mg, 0.07 mmol, 83%). Pink rods were obtained from a slow diffusion of hexane into a concentrated solution of complex in DCM.

The crystal structure was registered on CCDC: 1997106. See **X-ray Structures part** for more informations.

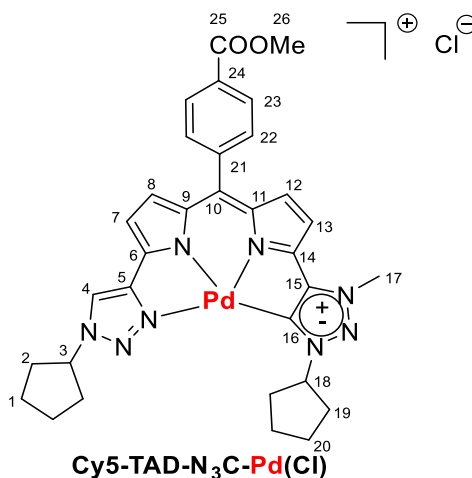
**mp:** dec. 190 °C.

**HRMS (ESI+):** [M]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>N<sub>8</sub>NiO<sub>2</sub> : 619.2074 ; Found : 619.2074.

**λ<sub>max</sub> (DCM)** = 533 nm; ε = 8600 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

**Synthesis and characterization of Pd-1-(1'-cyclopentane-1',2',3'-triazole)-9-(1''-cyclopentane-1'',2'',3''-triazolylidene)-5-*p*-methylbenzoate-dipyrrin chloride**

**Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Pd(Cl)**



To **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** (50 mg, 72  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) was added anhydrous dichloromethane under argon. To the dark pink solution was added silver oxide (17 mg, 72  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.). The reaction mixture was kept away from light, and was heated at 40 °C during 22 h. The medium was filtered through Celite® then washed with 5 mL of dichloromethane and finally concentrated to dryness. The pink residue was dissolved in anhydrous dichloromethane (1.5 mL) under argon, then Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> (19 mg, 73  $\mu\text{mol}$ , 1 eq.) was added. The mixture was heated at 40 °C during 24 h. The dark blue suspension was filtered through Celite® which was then washed with 20 mL of dichloromethane. After evaporation of solvent, the blue residue was purified on alumina chromatography (DCM/MeOH 95/5). A blue-green powder was obtained (28 mg, 40  $\mu\text{mol}$ , 55%).  
**Rf:** 0.37 (DCM/MeOH 95/5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

**mp:** 228 °C (dec.).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 1.67 – 1.74 (m, 2H, *H*<sub>alk</sub>), 1.80 – 1.88 (m, 5H, *H*<sub>alk</sub>), 1.92 – 1.99 (m, 5H, *H*<sub>alk</sub>), 2.15 – 2.21 (m, 2H, *H*<sub>alk</sub>), 2.33 – 2.40 (m, 2H, *H*<sub>alk</sub>), 3.97 (s, 3H, *H*<sub>26</sub>), 4.31 (s, 3H, *H*<sub>17</sub>), 5.01 (tt, *J* = 6.9 – 6.9 Hz, 1H, *H*<sub>3</sub> or *H*<sub>18</sub>), 5.08 (tt, *J* = 7.0 – 7.0 Hz, 1H, *H*<sub>3</sub> or *H*<sub>18</sub>), 6.30 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H, *H*<sub>pyr</sub>), 6.40 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H, *H*<sub>pyr</sub>), 6.49 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H, *H*<sub>pyr</sub>), 6.78 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H, *H*<sub>pyr</sub>), 7.58 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, *H*<sub>22</sub>), 8.14 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, *H*<sub>23</sub>), 9.77 (s, 1H, *H*<sub>4</sub>).

*H*<sub>alk</sub> = *H*<sub>1</sub> or *H*<sub>2</sub> or *H*<sub>19</sub> or *H*<sub>20</sub>

*H*<sub>pyr</sub> = *H*<sub>7</sub> or *H*<sub>8</sub> or *H*<sub>12</sub> or *H*<sub>13</sub>

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 24.1 (*C*<sub>alk</sub>), 24.2 (*C*<sub>alk</sub>), 33.1 (*C*<sub>alk</sub>), 33.2 (*C*<sub>alk</sub>), 38.4 (*C*<sub>17</sub>), 52.4 (*C*<sub>26</sub>), 64.3 (*C*<sub>3</sub> or *C*<sub>18</sub>), 65.6 (*C*<sub>3</sub> or *C*<sub>18</sub>), 113.5 (*CH*<sub>pyr</sub>), 117.9 (*CH*<sub>pyr</sub>), 125.8 (*C*<sub>4</sub>), 129.1 (*C*<sub>23</sub>), 130.5 (*CH*<sub>Ph</sub>), 131.7 (*C*<sub>10</sub>), 131.8 (*CH*<sub>pyrrole</sub>), 134.7 (*CH*<sub>pyrrole</sub>), 135.7 (*C*<sub>pyrrole</sub>), 136.1 (*C*<sub>15</sub>), 139.5 (*C*<sub>24</sub>), 146.2 (*C*<sub>21</sub>), 146.2 (*C*<sub>16</sub>), 146.6 (*C*<sub>5</sub>), 148.1 (*C*<sub>pyr</sub>), 153.8 (*C*<sub>pyr</sub>), 155.5 (*C*<sub>pyr</sub>), 166.1 (*C*<sub>25</sub>).

*C*<sub>alk</sub> = *C*<sub>1</sub> or *C*<sub>2</sub> or *C*<sub>19</sub> or *C*<sub>20</sub>

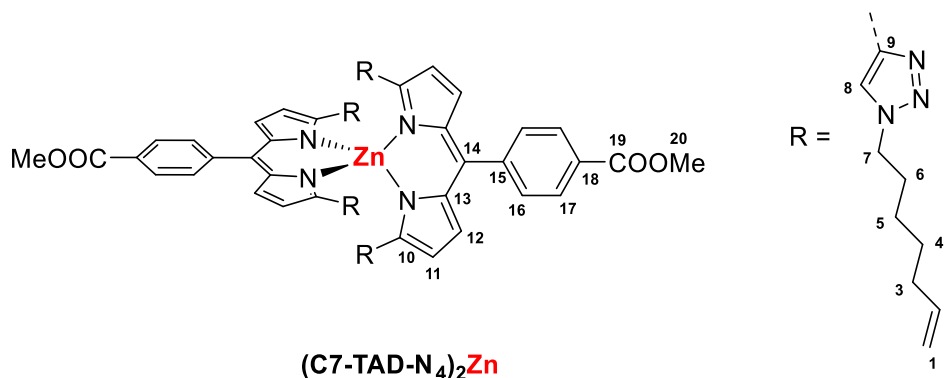
$CH_{pyr} = C_7 \text{ or } C_8 \text{ or } C_{12} \text{ or } C_{13}$

$C_{pyr} = C_6 \text{ or } C_9 \text{ or } C_{11} \text{ or } C_{14}$

**HRMS (ESI+):**  $[M]^+$  calcd. for  $C_{32}H_{33}N_8O_2Pd$ : 667.1756; Found: 667.1764.

$\lambda_{max}$  (DCM) = 659 nm;  $\epsilon = 40000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

**Synthesis and characterization of Zinc-bis(1,9-(1'-heptene-1',2',3'-triazole)-5-*p*-methylbenzoate-dipyririn) (C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn**



To a solution of **C7-TAD-N<sub>4</sub>** (1.00 g, 1.65 mmol, 1.0 eq.) in DCM (30 mL) was added a solution of  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  (182 mg, 0.83 mmol, 0.5 eq.) in MeOH (30 mL). The reaction was monitored by UV-vis spectroscopy. After 5 minutes, the pink mixture was evaporated to dryness to afford the pure complex as a pink solid (1.05 g, 0.83 mmol, quant.).

Dark green plate-shaped crystals were obtained from the slow diffusion of hexane into a high concentrated solution of complex in DCM. The crystal structure was registered on CCDC: 2005563. See **X-ray Structures part** for more informations.

**mp:** 122 °C.

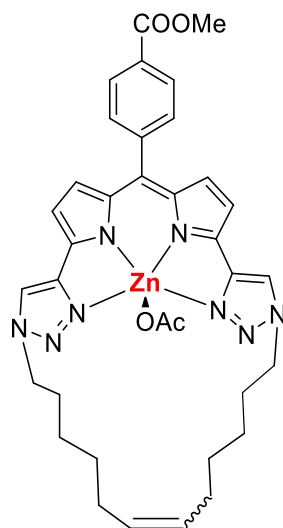
**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 1.12 – 1.20 (m, 8H,  $H_5$ ), 1.22 – 1.32 (m, 8H,  $H_4$ ), 1.67 (tt,  $J = 7.5 - 7.5$  Hz, 8H,  $H_6$ ), 1.94 (br dt,  $J = 7.0 - 6.7$  Hz, 8H,  $H_3$ ), 4.03 (s, 6H,  $H_{20}$ ), 4.06 (t,  $J = 7.4$  Hz, 8H,  $H_7$ ), 4.88 – 4.98 (m, 8H,  $H_1$ ), 5.69 (ddt,  $J = 17.0 - 10.3 - 6.7$  Hz, 4H,  $H_2$ ), 6.67 (d,  $J = 4.2$  Hz, 4H,  $H_{12}$ ), 6.91 (d,  $J = 4.2$  Hz, 4H,  $H_{11}$ ), 7.30 (s, 4H,  $H_8$ ), 7.74 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4H,  $H_{16}$ ), 8.21 (d,  $J = 8.2$ , 4H,  $H_{17}$ ).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 25.8 ( $C_5$ ), 28.1 ( $C_4$ ), 30.1 ( $C_6$ ), 33.4 ( $C_3$ ), 50.2 ( $C_7$ ), 52.4 ( $C_{20}$ ), 114.7 ( $C_1$ ), 118.4 ( $C_{11}$ ), 121.5 ( $C_8$ ), 128.7 ( $C_{17}$ ), 130.8 ( $C_{14}$ ), 131.4 ( $C_{16}$ ), 133.7 ( $C_{12}$ ), 138.3 ( $C_2$ ), 140.9 ( $C_{10}$ ), 142.2 ( $C_9$ ), 144.3 ( $C_{15}$ ), 144.4 ( $C_{18}$ ), 152.3 ( $C_{13}$ ), 166.6 ( $C_{19}$ ).

**HRMS (ESI+):**  $[M+H]^+$  calcd. for  $C_{70}H_{79}N_{16}O_4Zn$ : 1271.5756; Found: 1271.5792.

$\lambda_{max}$  (DCM) = 546 nm;  $\epsilon = 98000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

**Synthesis and characterization of Zinc-1,9-(dodec-6-ene-1',2',3'-triazole-macrocycle)-5-p-methylbenzoate-dipyrrin acetate MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)**



**MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)**

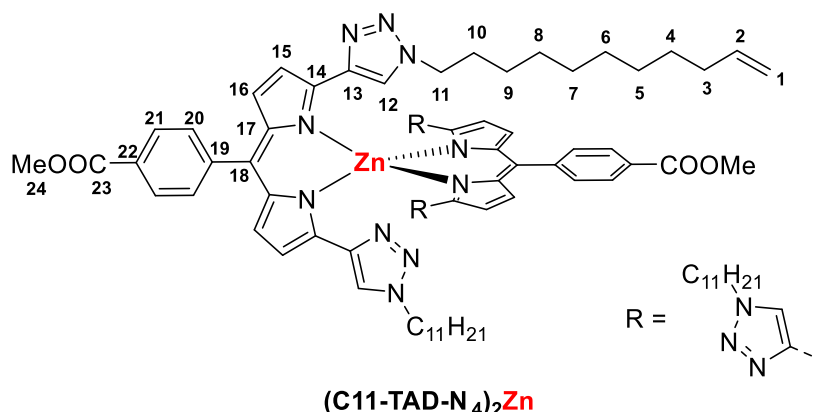
To a solution of **MC7-TAD-N<sub>4</sub>** (100 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq.) in DCM (5 mL) was added dropwise a solution of Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (46 mg, 0.21 mmol, 1.2 eq.) in methanol (5 mL). The reaction was followed by UV-vis spectroscopy. After a few minutes, the mixture was filtered through a plug of Celite®, then the filtrate was evaporated. The residue was dissolved in DCM (10 mL), and the compound was precipitated by quick addition of hexane (50 mL). The solid was filtered on Celite®, the dissolved with DCM (20 mL). After evaporation, the complex was obtained as a pink solid (95 mg, 0.13 mmol, 78%).

NMR spectra were not recorded due to the low solubility of this complex in deuterated solvents.

**HRMS (ESI+):** [M]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Zn: 639.2169; Found: 639.2160.

**λ<sub>max</sub> (DCM)** = 543 nm; ε = 56500 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

**Synthesis and characterization of Zinc-bis(1,9-(1'-undecene-1',2',3'-triazole)-5-*p*-methylbenzoate-dipyrin) (C11-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn**



To a solution of **C11-TAD-N<sub>4</sub>** (100 mg, 0.14 mmol, 1.00 eq.) in DCM (10 mL) was added a solution of Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (15 mg, 0.07 mmol, 0.50 eq.) in MeOH (10 mL). The reaction was monitored by UV-vis spectroscopy. After 35 minutes, the pink mixture was evaporated to dryness. The residue was dissolved in DCM (5 mL), and hexane was added (20 mL). The suspension was filtered through a plug of Celite® afterward the solid was dissolved with DCM (20 mL). The solvent was evaporated to afford the complex as a pink solid (82.5 mg, 0.06 mmol, 79%).

**mp:** 132.5 – 133.2 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 1.11 – 1.25 (m, 40H, *H*<sub>5</sub>, *H*<sub>6</sub>, *H*<sub>7</sub>, *H*<sub>8</sub>, *H*<sub>9</sub>), 1.29 – 1.39 (m, 8H, *H*<sub>4</sub>), 1.60 – 1.70 (m, 8H, *H*<sub>10</sub>), 1.98 – 2.07 (m, 8H, *H*<sub>3</sub>), 4.02 (s, 6H, *H*<sub>24</sub>), 4.06 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H, *H*<sub>11</sub>), 4.93 (ddt, *J* = 10.1 – 2.3 – 1.2 Hz, 4H, *H*<sub>1</sub>), 4.98 (ddt, *J* = 17.1 – 1.9 – 1.8 Hz, 4H, *H*<sub>1</sub>), 5.79 (ddt, *J* = 17.0 – 10.2 – 6.8 Hz, 4H, *H*<sub>2</sub>), 6.68 (d, *J* = 4.3 Hz, 4H, *H*<sub>15</sub>), 6.93 (d, *J* = 4.2 Hz, 4H, *H*<sub>16</sub>), 7.28 (s, 4H, *H*<sub>12</sub>), 7.74 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, *H*<sub>20</sub>), 8.21 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, *H*<sub>21</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 26.4 (*C*<sub>alk</sub>), 28.9 (*C*<sub>alk</sub>), 28.9 (*C*<sub>alk</sub>), 29.0 (*C*<sub>4</sub>), 29.3 (*C*<sub>alk</sub>), 29.3 (*C*<sub>alk</sub>), 30.2 (*C*<sub>10</sub>), 33.8 (*C*<sub>3</sub>), 50.3 (*C*<sub>11</sub>), 52.5 (*C*<sub>24</sub>), 114.2 (*C*<sub>1</sub>), 118.4 (*C*<sub>16</sub>), 121.4 (*C*<sub>12</sub>), 128.7 (*C*<sub>21</sub>), 130.8 (*C*<sub>19</sub>), 131.4 (*C*<sub>20</sub>), 133.7 (*C*<sub>15</sub>), 139.2 (*C*<sub>2</sub>), 140.9 (*C*<sub>14</sub>), 142.2 (*C*<sub>13</sub>), 144.3 (*C*<sub>18</sub>), 144.4 (*C*<sub>22</sub>), 152.4 (*C*<sub>17</sub>), 166.5 (*C*<sub>23</sub>).

*C*<sub>alk</sub> = *C*<sub>5</sub> or *C*<sub>6</sub> or *C*<sub>7</sub> or *C*<sub>8</sub> or *C*<sub>9</sub>

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>86</sub>H<sub>111</sub>N<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Zn: 1495.8260; Found: 1495.8297.

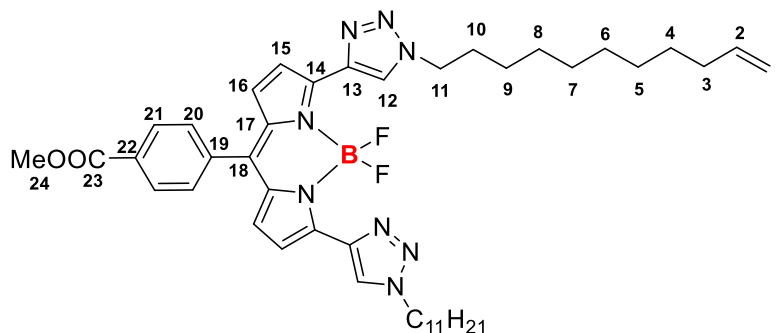
**λ<sub>max</sub> (DCM)** = 547 nm; ε = 107000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.



## 4. BODIPYS

## 4.1. Synthesis

**Synthesis and characterization of Boron-difluoride-1,9-(1'-undecene-1',2',3'-triazole)-5-*p*-methylbenzoate-dipyrrin C11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>**



**C11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>**

**C11-TAD-N<sub>4</sub>** (49 mg, 68  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) was dissolved into DCM (2 mL). DIPEA was added dropwise (73  $\mu\text{L}$ , 0.42 mmol, 6.0 eq.), then  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (77  $\mu\text{L}$ , 0.63 mmol, 9.0 eq.) was added. The reaction was followed by TLC (Cyclohexane/Ethylacetate 7/3). After 2 hours, the mixture was diluted with DCM (10 mL), then washed three times with saturated  $\text{NaHCO}_3$  (10 mL each time). The aqueous layers were combined and washed with DCM (20 mL). The organic phase was dried on magnesium sulfate then evaporated to dryness. The crude was chromatographed on silicagel (cyclohexane/ethylacetate 4/1) to afford the pure BODIPY as a blue powder (42 mg, 55  $\mu\text{mol}$ , 81%).

**Rf**: 0.13 (cyclohexane/ethylacetate 4/1).

**mp**: 87.5 – 88.1  $^\circ\text{C}$ .

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**,  $\delta$  (ppm): 1.25 – 1.44 (m, 28H,  $H_{\text{alk}}$ ), 1.97 – 2.04 (m, 8H,  $H_3$ ,  $H_{10}$ ), 3.98 (s, 3H,  $H_{23}$ ), 4.45 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H,  $H_{11}$ ), 4.90 (ddt,  $J = 10.2 - 2.1 - 1.2$  Hz, 2H,  $H_1$ ), 4.97 (ddt,  $J = 17.1 - 2.0 - 1.6$  Hz, 2H,  $H_1$ ), 5.78 (ddt,  $J = 16.9 - 10.2 - 6.7$  Hz, 2H,  $H_2$ ), 6.85 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $H_{15}$ ), 7.37 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $H_{16}$ ), 7.64 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H,  $H_{20}$ ), 8.19 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H,  $H_{21}$ ), 8.50 (s, 2H,  $H_{12}$ ).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**,  $\delta$  (ppm): 26.5 ( $C_{\text{alk}}$ ), 28.9 ( $C_{\text{alk}}$ ), 29.1 ( $C_{\text{alk}}$ ), 29.1 ( $C_{\text{alk}}$ ), 29.4 ( $C_{\text{alk}}$ ), 29.4 ( $C_{\text{alk}}$ ), 30.2 ( $C_{10}$ ), 33.8 ( $C_3$ ), 50.7 ( $C_{11}$ ), 52.5 ( $C_{24}$ ), 114.2 ( $C_1$ ), 120.3 ( $C_{16}$ ), 125.1 (t,  $J_{\text{CF}} = 11.2$  Hz,  $C_{12}$ ), 129.6 ( $C_{21}$ ), 130.5 ( $C_{20}$ ), 130.6 ( $C_{15}$ ), 131.8 ( $C_{18}$  or  $C_{19}$ ), 136.2 ( $C_{14}$  or  $C_{17}$ ), 138.4 ( $C_{22}$ ), 139.1 ( $C_2$ ), 139.4 ( $C_{13}$ ), 141.3 ( $C_{18}$  or  $C_{19}$ ), 148.5 ( $C_{14}$  or  $C_{17}$ ), 166.3 ( $C_{23}$ ).

$H_{\text{alk}} = H_4, H_5, H_6, H_7, H_8, H_9$ ;  $C_{\text{alk}} = C_4$  or  $C_5$  or  $C_6$  or  $C_7$  or  $C_8$  or  $C_9$ .

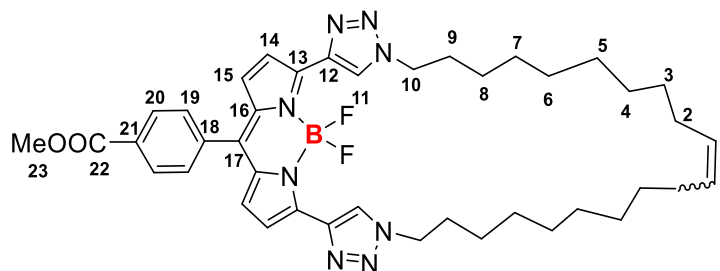
**<sup>11</sup>B NMR (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**,  $\delta$  (ppm): 1.55 (t,  $J_{\text{BF}} = 33.9$  Hz).

**<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**,  $\delta$  (ppm): -144.3 (q,  $J_{\text{FB}} = 33.3$  Hz).

**HRMS (ESI+)**:  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd. for  $\text{C}_{43}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_2\text{BF}_2$ : 765.4582 ; Found: 765.4598.

$\lambda_{\text{max}}$  (DCM) = 587 nm;  $\epsilon = 61000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

**Synthesis and characterization of Boron-difluoride-1,9-(eicos-10-ene-1',2',3'-triazole-macrocycle)-5-*p*-methylbenzoate-dipyrrin MC11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>**



**MC11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>**

**MC11-TAD-N<sub>4</sub>** (48 mg, 70  $\mu$ mol, 1.0 eq.) was dissolved into DCM (2 mL). DIPEA was added dropwise (76  $\mu$ L, 0.43 mmol, 6.1 eq.), then BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O (81  $\mu$ L, 0.65 mmol, 9.3 eq.) was added. The reaction was followed by TLC (Cyclohexane/Ethylacetate 1/1). After 2 hours, the mixture was diluted with DCM (10 mL), then washed three times with saturated NaHCO<sub>3</sub> (10 mL each time). The aqueous layers were combined and washed with DCM (20 mL). The organic phase was dried on magnesium sulfate then evaporated to dryness. The crude was chromatographed on silicagel (cyclohexane/ethylacetate 1/1) to afford the pure BODIPY as a blue powder (42 mg, 57  $\mu$ mol, 81%).

**Rf:** 0.62 (cyclohexane/ethylacetate 1/1)

**mp:** 200.0-200.9 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 1.23 – 1.42 (m, 24H, *H*<sub>alk</sub>), 1.95 – 2.09 (m, 8H, *H*<sub>2</sub>, *H*<sub>9</sub>), 3.98 (s, 3H, *H*<sub>23</sub>), 4.45 (t, *J* = 7.4 Hz, *H*<sub>10</sub>), 5.29 – 5.36 (m, 2H, *H*<sub>1</sub>), 6.85 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H, *H*<sub>14</sub>), 7.37 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H, *H*<sub>15</sub>), 7.64 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, *H*<sub>19</sub>), 8.19 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, *H*<sub>20</sub>), 8.52 (s, 2H, *H*<sub>11</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 26.6 (*C*<sub>alk min</sub>), 26.6 (*C*<sub>alk maj</sub>), 26.7 (*C*<sub>alk min</sub>), 27.9 (*C*<sub>alk maj</sub>), 28.6 (*C*<sub>alk min</sub>), 28.9 (*C*<sub>alk maj</sub>), 28.9 (*C*<sub>alk maj</sub>), 29.0 (*C*<sub>alk min</sub>), 29.0 (*C*<sub>alk maj</sub>), 29.3 (*C*<sub>alk maj</sub>), 29.3 (*C*<sub>alk min</sub>), 30.3 (*C*<sub>alk min</sub>), 30.3 (*C*<sub>9</sub>), 31.9 (*C*<sub>2</sub>), 50.6 (*C*<sub>alk min</sub>), 50.7 (*C*<sub>10</sub>), 52.5 (*C*<sub>23</sub>), 120.2 (*C*<sub>15</sub>), 125.1 (t, *J* = 11.5 Hz, *C*<sub>11</sub>), 129.6 (*C*<sub>20</sub>), 130.0 (*C*<sub>1 min</sub>), 130.5 (*C*<sub>19</sub>), 130.6 (*C*<sub>14</sub>), 130.8 (*C*<sub>1 maj</sub>), 131.8 (*C*<sub>18</sub> or *C*<sub>17</sub>), 136.2 (*C*<sub>13</sub> or *C*<sub>16</sub>), 138.4 (*C*<sub>21</sub>), 139.4 (*C*<sub>12 maj</sub>), 139.4 (*C*<sub>12 min</sub>), 141.2 (*C*<sub>18</sub> or *C*<sub>17</sub>), 148.5 (*C*<sub>13</sub> or *C*<sub>16</sub>), 166.3 (*C*<sub>22</sub>).

*H*<sub>alk</sub> = *H*<sub>3</sub>, *H*<sub>4</sub>, *H*<sub>5</sub>, *H*<sub>6</sub>, *H*<sub>7</sub>, *H*<sub>8</sub>; *C*<sub>alk</sub> = *C*<sub>3</sub> or *C*<sub>4</sub> or *C*<sub>5</sub> or *C*<sub>6</sub> or *C*<sub>7</sub> or *C*<sub>8</sub>.

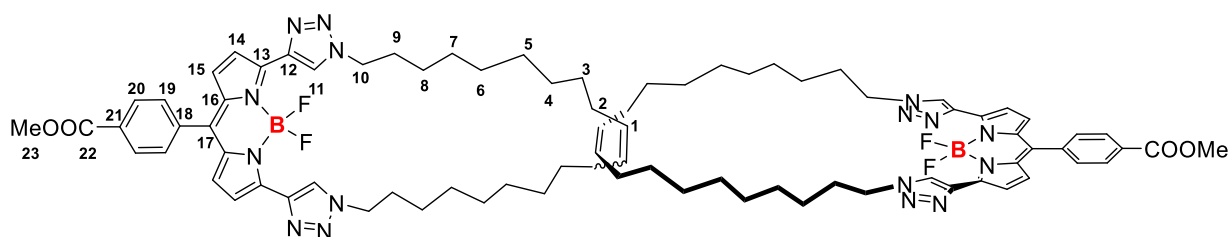
**<sup>11</sup>B NMR (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 1.56 (t, *J*<sub>BF</sub> = 33.7 Hz).

**<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** -144.5 (q, *J*<sub>FB</sub> = 33.7 Hz).

**HRMS (ESI+):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>41</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>BF<sub>2</sub>: 737.4269; Found: 737.4267.

**$\lambda$ <sub>max</sub> (DCM)** = 587 nm;  $\epsilon$  = 115000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

**Synthesis and characterization of Boron-difluoride-1,9-(eicos-10-ene-1',2',3'-triazole-macrocyle)-5-*p*-methylbenzoate-dipyrrin [2]-caténane Cat11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>**



**Cat11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>**

**Cat11-TAD-N<sub>4</sub>** (29 mg, 22  $\mu$ mol, 1.0 eq.) was dissolved into DCM (1 mL). DIPEA was added dropwise (46  $\mu$ L, 0.26 mmol, 11.8 eq.), then BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O (49  $\mu$ L, 0.40 mmol, 18.2 eq.) was added. The reaction was followed by TLC (Cyclohexane/Ethylacetate 1/1). After 2 hours, the mixture was diluted with DCM (10 mL), then washed three times with saturated NaHCO<sub>3</sub> (10 mL each time). The aqueous layers were combined and washed with DCM (10 mL). The organic phase was dried on magnesium sulfate then evaporated to dryness. The crude was chromatographed on silicagel (cyclohexane/ethylacetate 1/1) to afford the pure BODIPY as a blue powder (13.9 mg, 9.5  $\mu$ mol, 43%) in a 19:23:58 isomer ratio.

**Rf:** 0.86; 0.72; 0.59 (cyclohexane/ethylacetate 1/1)

**mp:** 200.0-200.9 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 1.08 – 1.20 (m, 16H, *H<sub>alk</sub>*), 1.23 – 1.35 (m, 24H, *H<sub>alk</sub>*), 1.35 – 1.36 (m, 8H, *H<sub>alk</sub>*), 1.66 – 1.82 (m, 8H, *H<sub>9</sub>*), 1.97 – 2.20 (m, 8H, *H<sub>2</sub>*), 3.99 (s, 6H, *H<sub>23</sub>*), 4.17 – 4.25 (m, 8H, *H<sub>10</sub>*), 5.37 – 5.42 (m, 0.6H, *H<sub>1 min</sub>*), 5.54 – 5.56 (m, 1.8H, *H<sub>1 maj</sub>*), 5.59 – 5.63 (m, 0.7H, *H<sub>1 min</sub>*), 6.85 (d, *J* = 4.4 Hz, 4H, *H<sub>14</sub>* or *H<sub>15</sub>*), 7.47 (d, *J* = 4.4 Hz, 4H, *H<sub>14</sub>* or *H<sub>15</sub>*), 7.65 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, *H<sub>19</sub>*), 8.19 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, *H<sub>20</sub>*), 8.65 (s, 0.6 H, *H<sub>11 min</sub>*), 8.72 (s, 1.8H, *H<sub>11 maj</sub>*), 8.65 (s, 0.7 H, *H<sub>11 min</sub>*).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 26.6 (*C<sub>alk min</sub>*), 26.7 (*C<sub>alk maj</sub>*), 27.5 (*C<sub>alk min</sub>*), 28.6 (*C<sub>alk maj</sub>*), 28.7 (*C<sub>alk maj</sub>*), 28.8 (*C<sub>alk min</sub>*), 28.9 (*C<sub>alk maj</sub>*), 29.2 (*C<sub>alk min</sub>*), 29.3 (*C<sub>alk maj</sub>*), 29.7 (*C<sub>alk maj</sub>*), 30.0 (*C<sub>alk min</sub>*), 30.6 (*C<sub>alk min</sub>*), 30.6 (*C<sub>9 maj</sub>*), 30.8 (*C<sub>9 min</sub>*), 32.4 (*C<sub>2</sub>*), 50.8 (*C<sub>10 maj</sub>*), 50.8 (*C<sub>10 min</sub>*), 52.5 (*C<sub>23</sub>*), 120.6 (*C<sub>14</sub>* or *C<sub>15</sub>*), 125.2 (t, *J<sub>CF</sub>* = 11.1 Hz, *C<sub>11</sub>*), 128.4 (*C<sub>14 min</sub>* or *C<sub>15 min</sub>*), 129.6 (*C<sub>20</sub>*), 130.1 (*C<sub>1 min</sub>*), 130.6 (*C<sub>1 maj</sub>*), 130.6 (*C<sub>19</sub>*), 130.7 (*C<sub>14</sub>* or *C<sub>15</sub>*), 130.8 (*C<sub>1 min</sub>*), 131.8 (*C<sub>17</sub>* or *C<sub>18</sub>*), 136.4 (*C<sub>13</sub>* or *C<sub>16</sub>*), 138.4 (*C<sub>21</sub>*), 139.3 (*C<sub>12</sub>*), 141.1 (*C<sub>17</sub>* or *C<sub>18</sub>*), 148.6 (*C<sub>13</sub>* or *C<sub>16</sub>*), 166.3 (*C<sub>22</sub>*).

*H<sub>alk</sub>* = *H<sub>3</sub>* or *H<sub>4</sub>* or *H<sub>5</sub>* or *H<sub>6</sub>* or *H<sub>7</sub>* or *H<sub>8</sub>*; *C<sub>alk</sub>* = *C<sub>3</sub>* or *C<sub>4</sub>* or *C<sub>5</sub>* or *C<sub>6</sub>* or *C<sub>7</sub>* or *C<sub>8</sub>*.

**<sup>11</sup>B NMR (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** 1.68 (t, *J<sub>BF</sub>* = 33.5 Hz).

**<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):** -144.4 (q, *J<sub>FB</sub>* = 33.5 Hz, *F<sub>maj</sub>*), -144.6 (q, *J<sub>FB</sub>* = 33.5 Hz, *F<sub>min</sub>*), -144.9 (q, *J<sub>FB</sub>* = 33.5 Hz, *F<sub>min</sub>*).

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>82</sub>H<sub>103</sub>N<sub>16</sub>O<sub>4</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>: 1473.8465; Found: 1473.8460.

**$\lambda_{\max}$  (DCM)** = 587 nm;  $\epsilon$  = 166000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.  **$\lambda_{\max}$  (toluene)** = 592 nm;  $\epsilon$  = 201000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

## 4.2. Photophysical measurements

Compound	Solvent	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\phi$	$\tau$ (ns)
<b>C11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub></b>	DCM	588	608	>0,99	6,1
<b>MC11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub></b>	DCM	588	608	0,87	6,0
<b>Cat11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub></b>	DCM	588	608	0,12	4,8 (70%) 0,88 (30%)
<b>Cat11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub></b>	Toluene	592	609	>0,99	8,4

Tableau 15 - Optic properties of BODIPYs - Quantum yield reference: cresyl violet ( $\phi = 0,54$  in MeOH),  $\tau$  was measured after excitation by a NanoLED at  $\lambda = 570$  nm

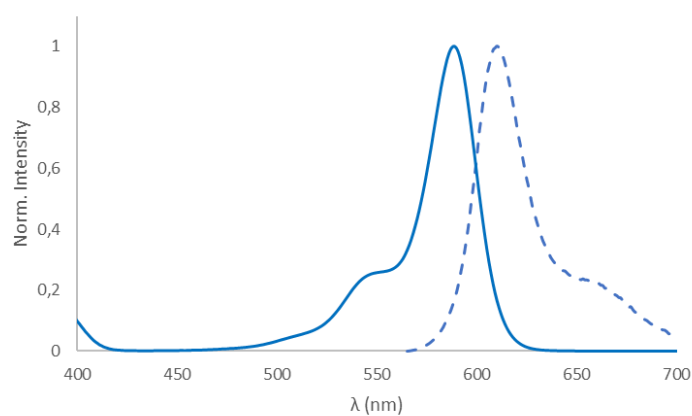
**C11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>**

Figure 92 - Normalized absorbance (plained line) and emission (dotted line) of **C11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>** in dichloromethane

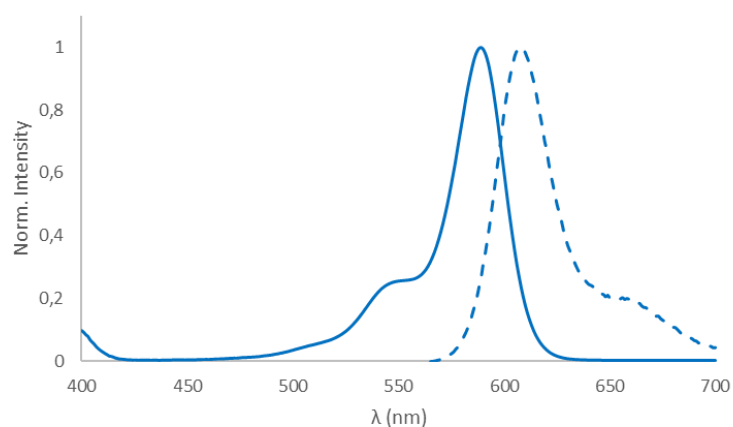
**MC11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>**

Figure 93 - Normalized absorbance (plained line) and emission (dotted line) of **MC11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>** in dichloromethane

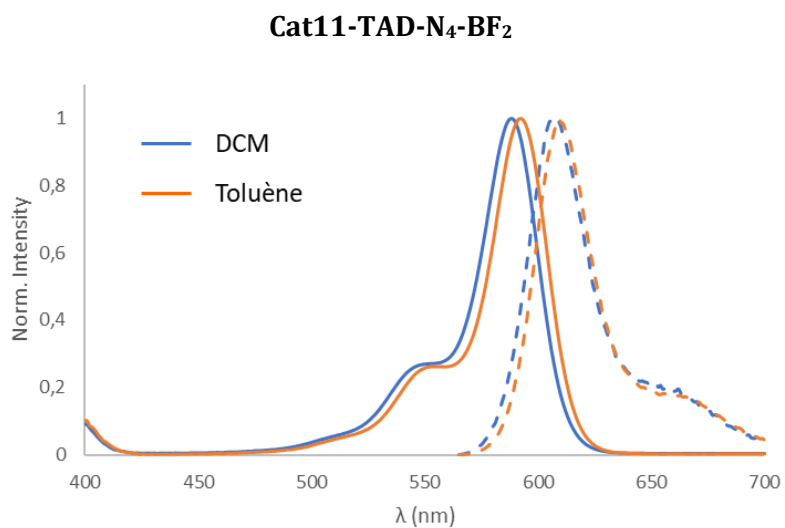


Figure 94 - Normalized absorbance (plained line) and emission (dotted line) of **Cat11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>** in dichloromethane and toluene

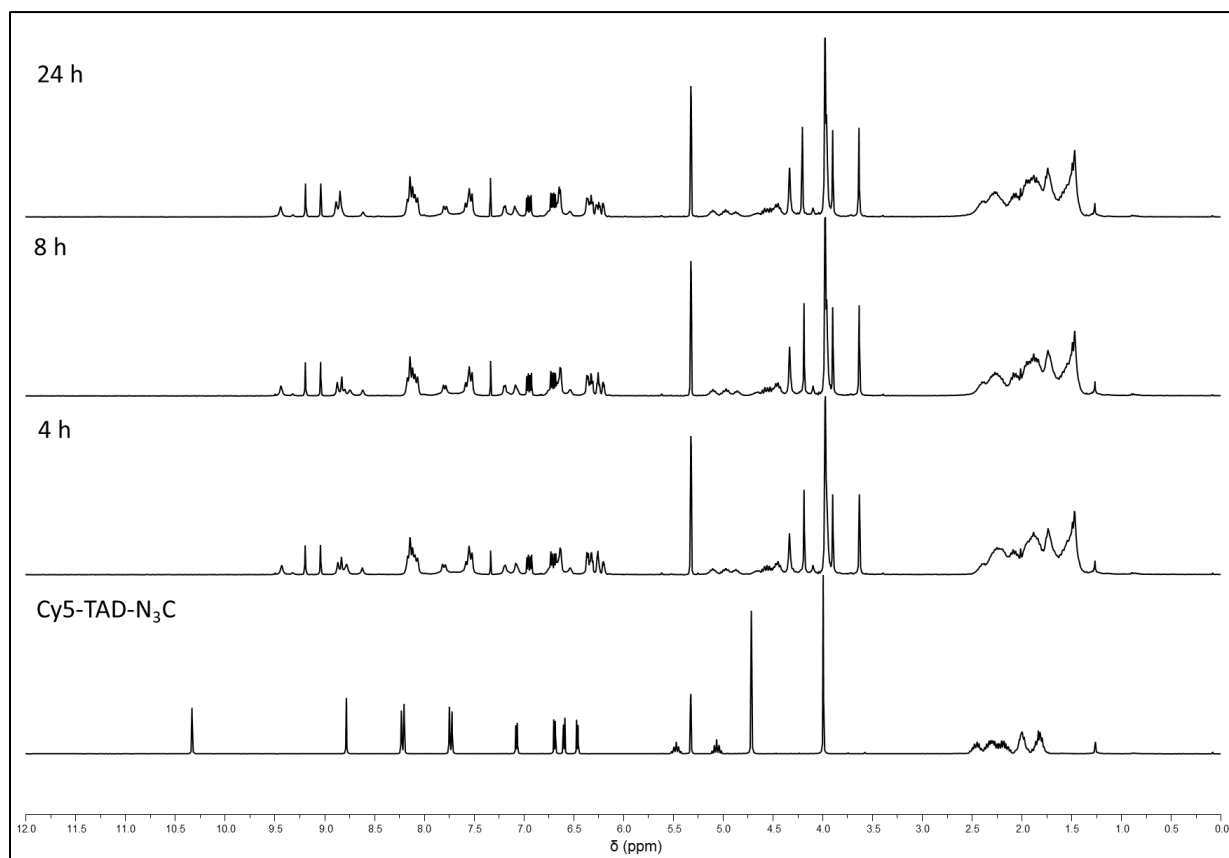
## 5. Mechanistic studies

### 5.1. Procedure

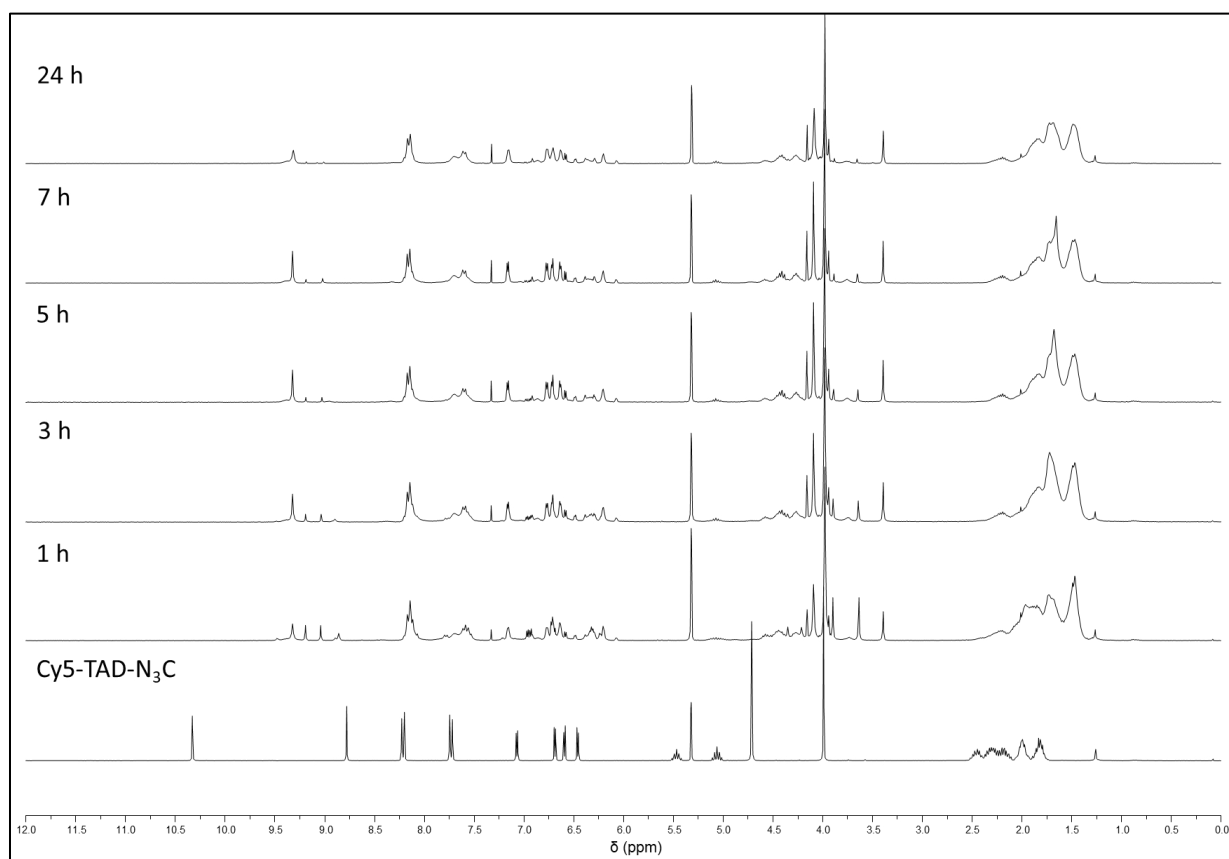
Under inert atmosphere in a NMR tube, **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C** (20 mg, 29  $\mu$ mol, 1.00 eq.) and silver oxide (x eq.) were dissolved in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.6 mL). The NMR analysis (300 MHz, 298 K) was done several times during 24 hours of reflux. The same conditions with DCM were used in order to analyze complexes by HRMS.

### 5.2. NMR spectra

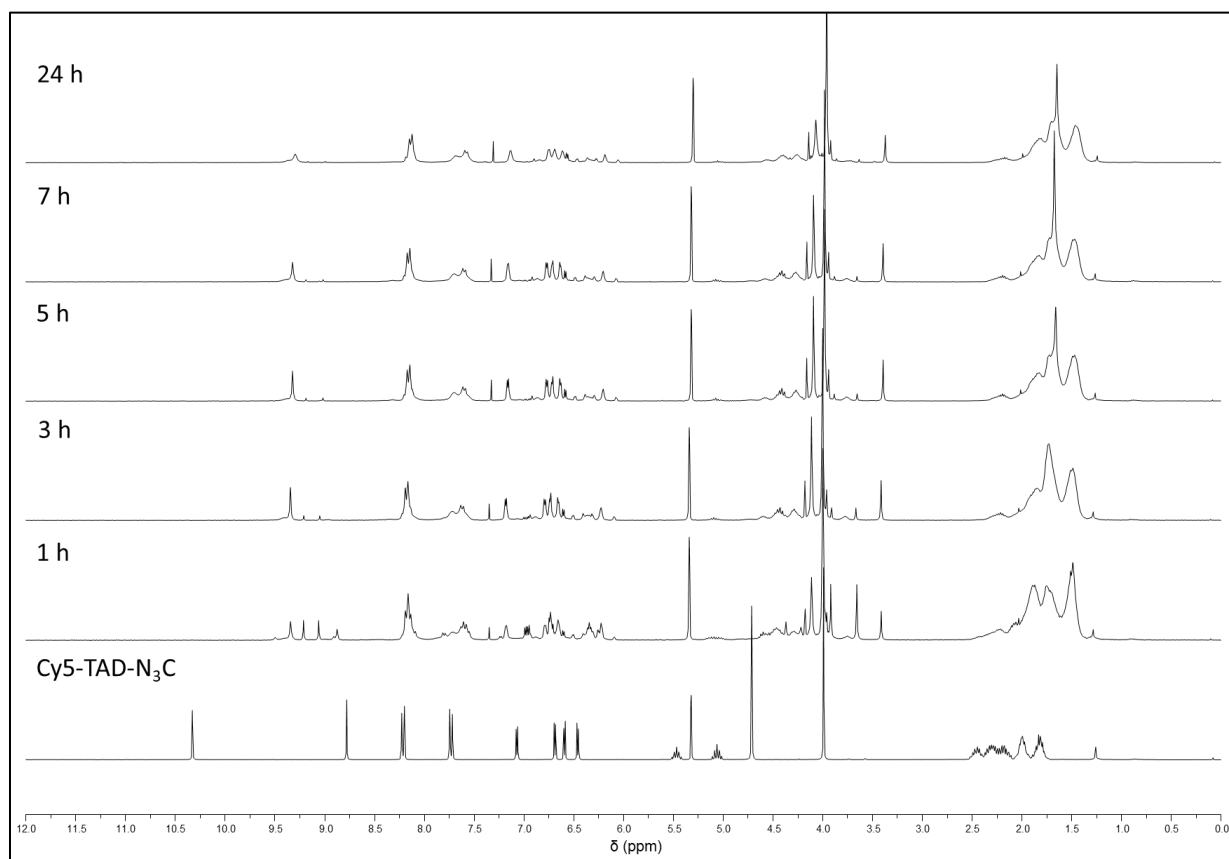
#### 1.0 equivalent of silver oxide



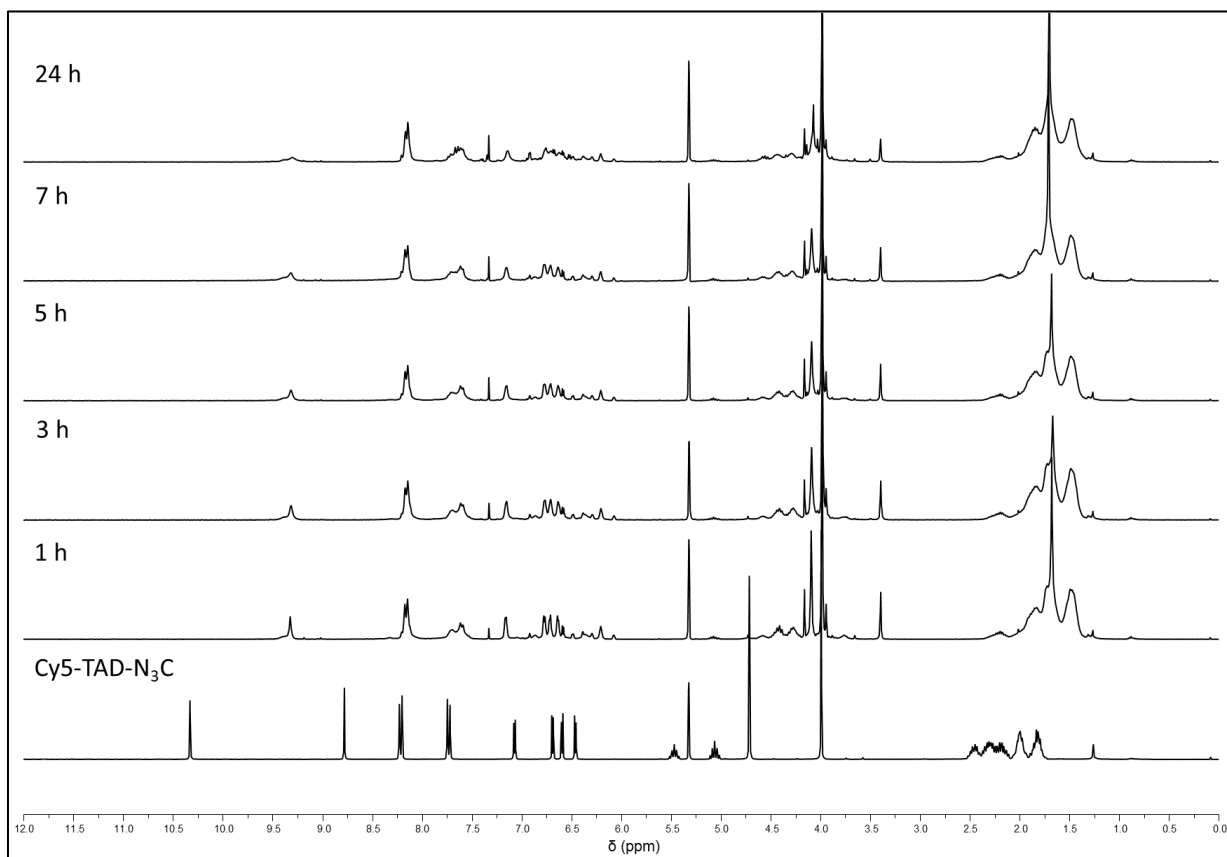
## 1.5 equivalent of silver oxide



## 2.0 equivalents of silver oxide

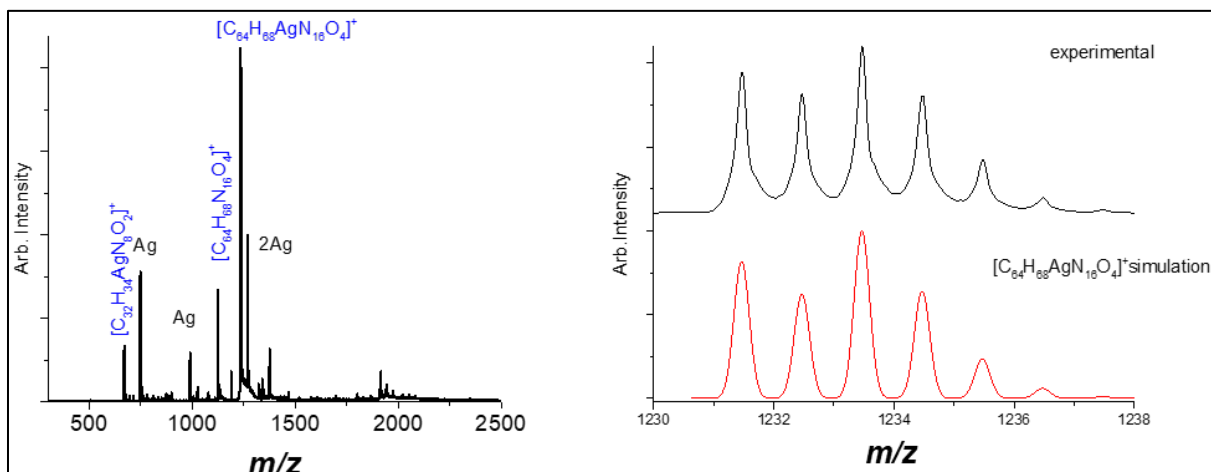


## 5.0 equivalents of silver oxide



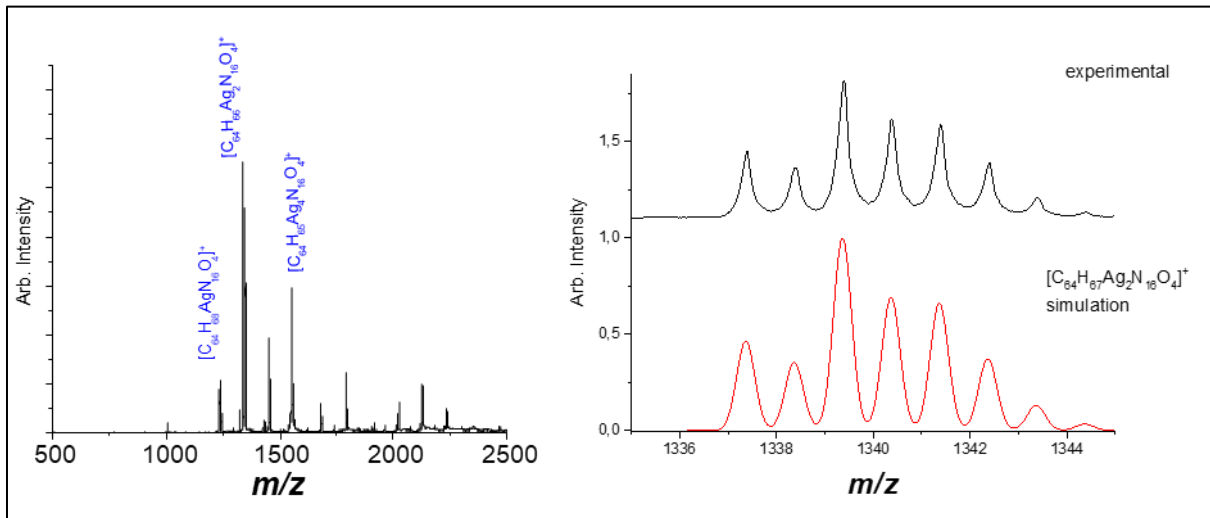
## 5.3. Mass spectra

## 1.0 equivalent of silver oxide

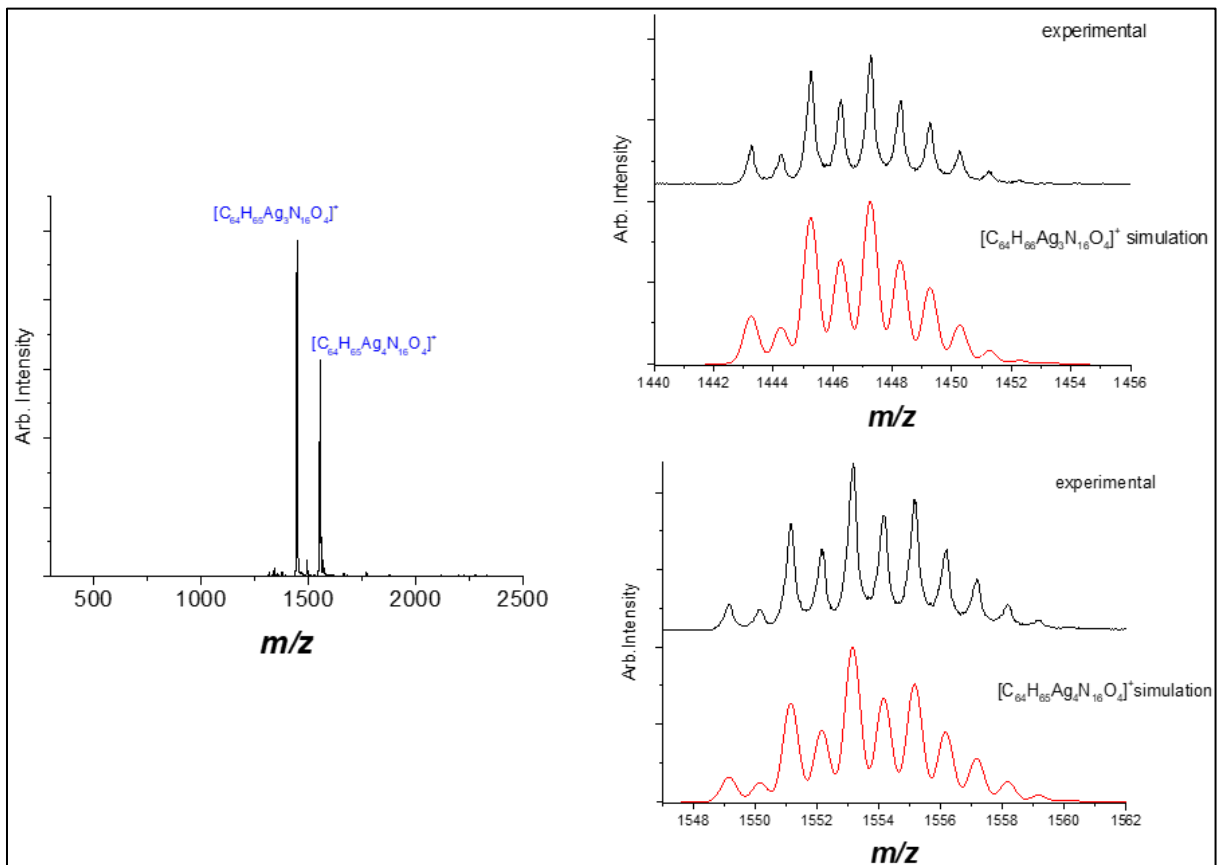




## 1.5 equivalent of silver oxide



## 5.0 equivalents of silver oxide



## 6. Catalysis of carbonation reaction

### 6.1. General information

Conversions were calculated from the  $^1\text{H}$  NMR analysis, recorded in  $\text{CDCl}_3$  without treatment of the reaction. We did not use an internal standard because of the modification of the reaction media (high ratio in internal standard, dilution), its potential catalytic activity modification and the selectivity >99% in all cases. The conversion was calculated by ratio between proton integrations.

### 6.2. Procedure

#### A. At atmospheric pressure

To the liquid epoxide (300 mg scale) was added the zinc complex (1 mol%/epoxide function) and TBAI (1 mol%/epoxide function). All powders were soluble in all epoxides. The mixture was flushed with a balloon of  $\text{CO}_2$  at 100 °C, and kept at this temperature for 24 hours. A small amount was collected for the NMR analysis.

#### B. Under pressure

To the liquid epoxide (3.0 g scale) was added the zinc complex (0.1 mol%/epoxide function) and TBAI (1 mol%/epoxide function). The autoclave was charged with  $\text{CO}_2$  (10 bar at 25 °C). The reactor was heated at 100 °C under stirring during 4,5 hours. A small amount was then collected to do the NMR analysis.

## 6.3. Scope

Procedure A:

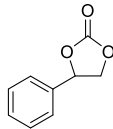
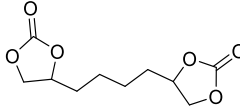
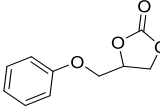
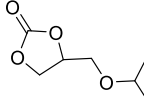
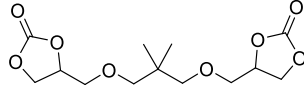
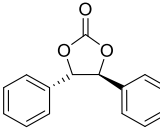
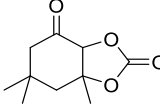
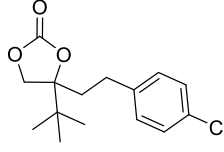
Expected carbonate	Epoxide	MC7-TAD-N <sub>4</sub> -Zn(OAc)	TBAI	Conversion
	300 mg 2.5 mmol	20.0 mg 0.03 mmol	9.3 mg 0.02 mmol	>99%
	305.0 mg 2.1 mmol	32.5 mg 0.05 mmol	15.5 mg 0.04 mmol	85%
	301.4 mg 2.0 mmol	15.3 mg 0.02 mmol	7.5 mg 0.02 mmol	98%
	306.0 mg 2.6 mmol	21.5 mg 0.03 mmol	10.2 mg 0.03 mmol	>99%
	304.9 mg 1.4 mmol	21.3 mg 0.03 mmol	10.3 mg 0.03 mmol	>99%
	300.8 mg 1.5 mmol	11.7 mg 0.02 mmol	5.7 mg 0.01 mmol	0%
	298.9 mg 1.9 mmol	14.9 mg 0.02 mmol	7.3 mg 0.02 mmol	0%
	300.0 mg 1.3 mmol	9.6 mg 0.01 mmol	4.7 mg 0.01 mmol	0%

Tableau 16 – Scope according to the procedure A

## Procedure B:

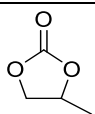
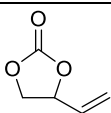
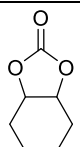
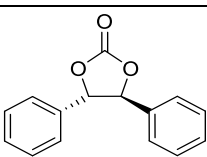
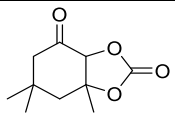
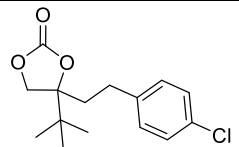
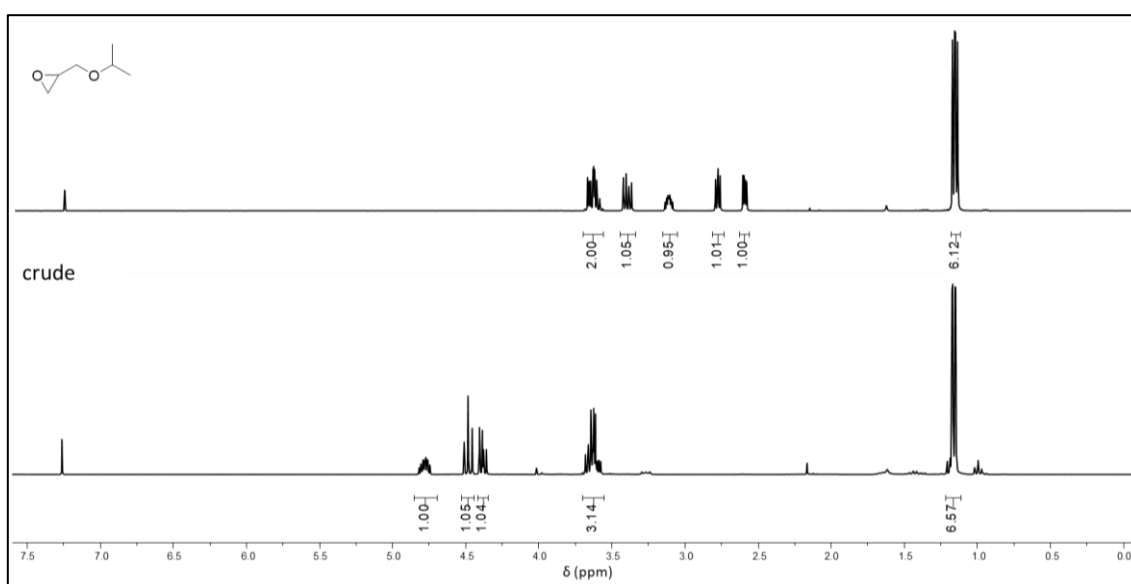
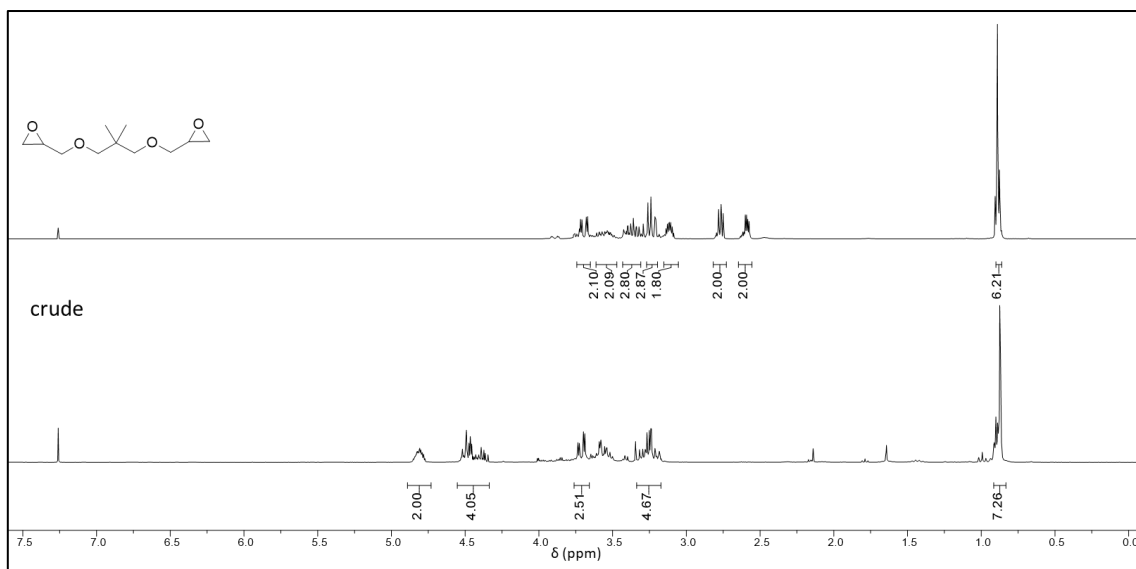
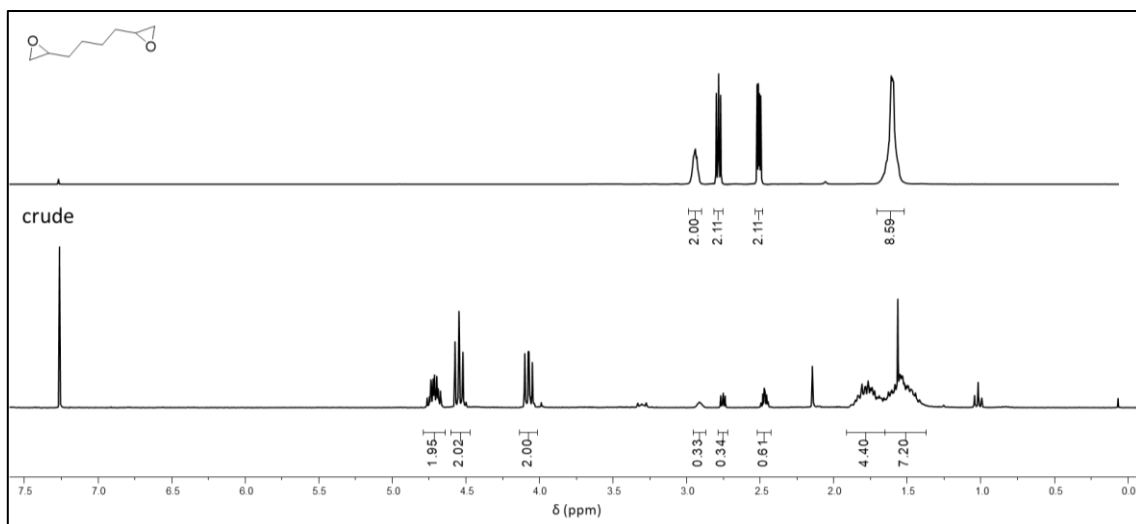
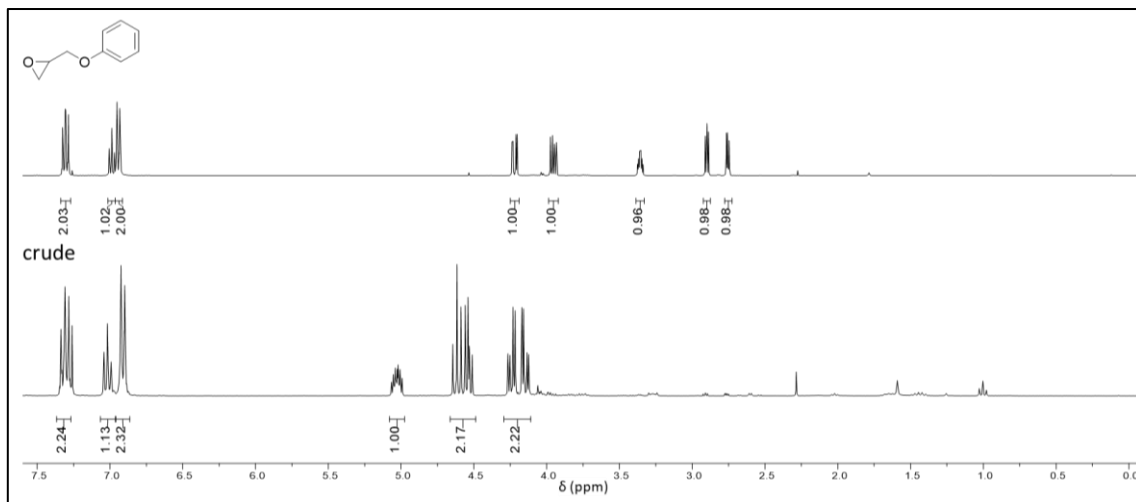
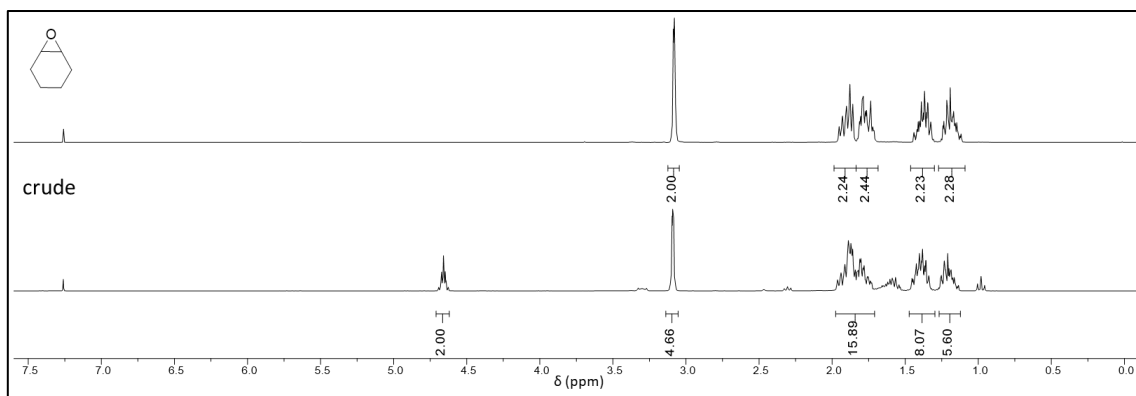
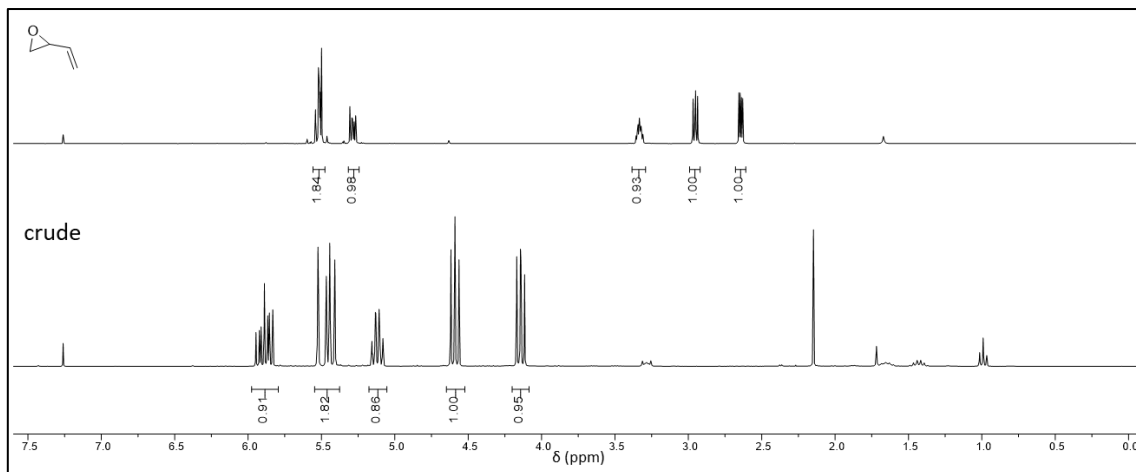
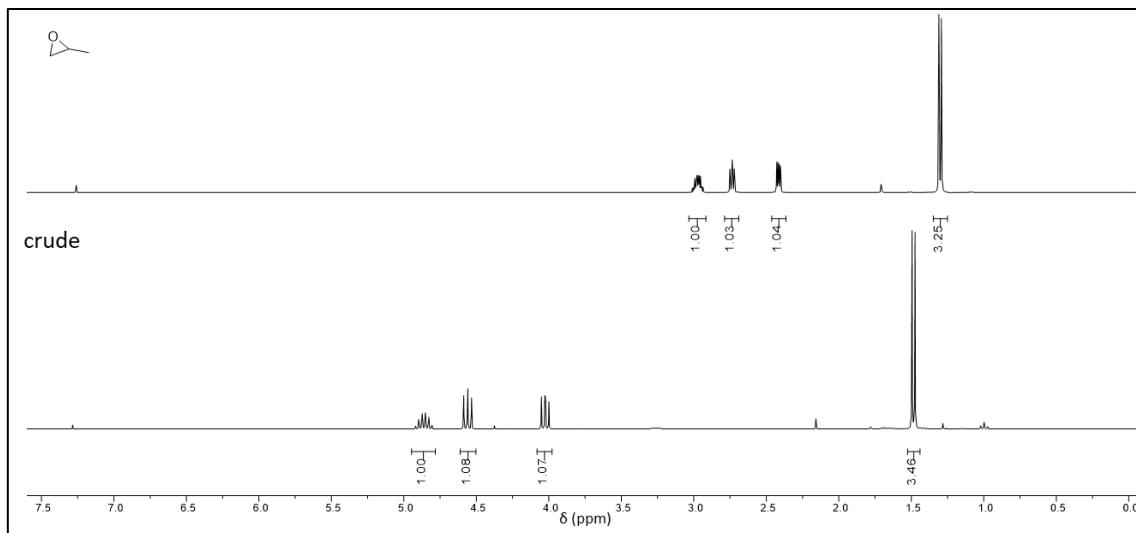
Expected carbonate	Epoxide	MC7-TAD-N <sub>4</sub> -Zn(OAc)	TBAI	Conversion
	2.99 g 51 mmol	40.1 mg 0.06 mmol	192.0 mg 0.52 mmol	>99%
	2.87 g 41 mmol	31.8 mg 0.04 mmol	153.5 mg 0.4 mmol	>99% 57%*
	3.00 g 31 mmol	23.2 mg 0.03 mmol	113.0 mg 0.3 mmol	30%
	3.03 g 15 mmol	11.7 mg 0.02 mmol	58.1 mg 0.2 mmol	0%
	3.04 g 20 mmol	14.9 mg 0.02 mmol	71.8 mg 0.2 mmol	0%
	3.03 g 13 mmol	9.7 mg 0.01 mmol	46.7 mg 0.1 mmol	0%

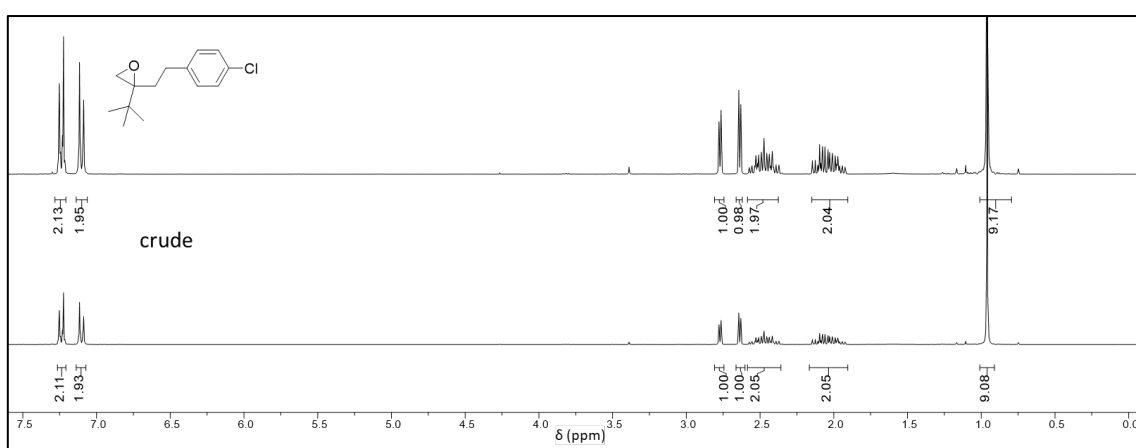
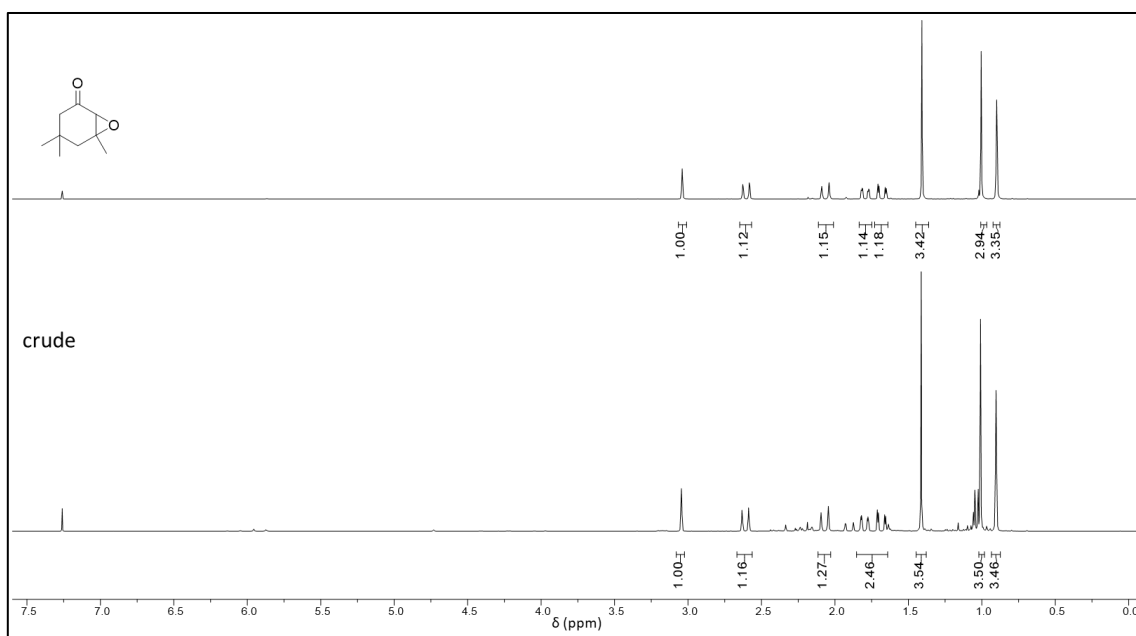
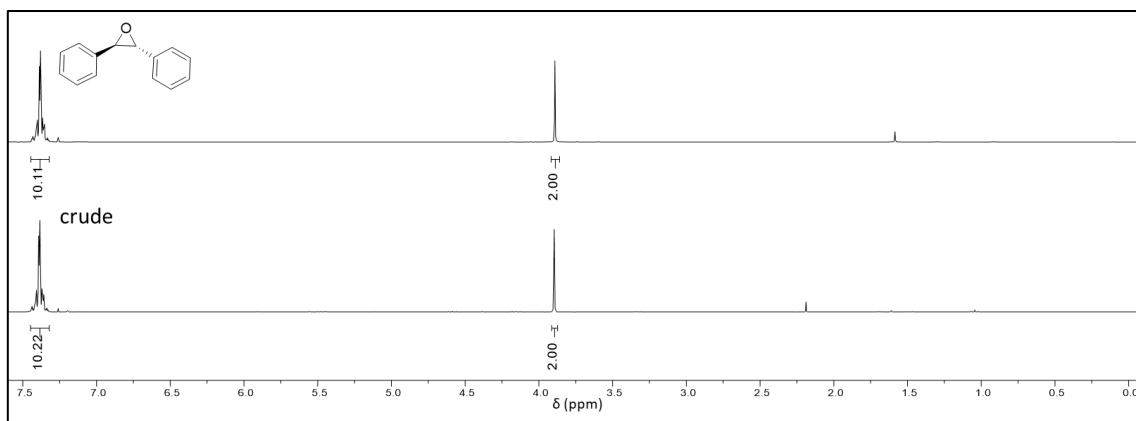
Tableau 17 - Scope according to the procedure B; \*isolated yield

## 6.4. NMR spectra of crude









## 7. Electrochemistry

### 7.1. Cyclic voltamperometry

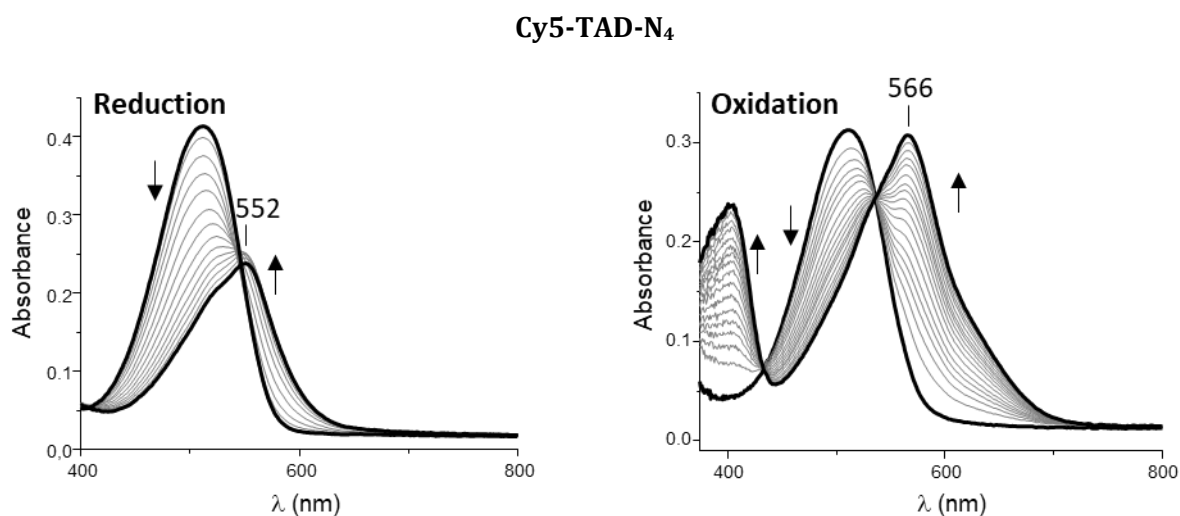
The sample was dissolved in organic solvent under inert atmosphere (1 mM, 25 mL) with TBAP (0.1 M) as electrolyte. The couple  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  was chosen as internal standard. Voltammetric curves of the solution were recorded at a stationary carbon working electrode ( $\phi = 3$  mm,  $\nu = 0.1$  V/s) and a rotating platinum disk electrode ( $\phi = 3$  mm,  $\nu = 0.1$  V/s, 550 rd/min).

Compound	Solvent	Reduction potential		Oxidation potential
		$E_{\text{red},2}$	$E_{\text{red},1}$	$E_{\text{ox},1}$
<b>Cy5-TAD-N<sub>4</sub></b>	DCM	-2 V <sup>a</sup>	-1.63 V <sup>a</sup>	0.51 V <sup>a</sup>
<b>Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)</b>	DCM	-1.74 V	-1.03 V	0.69 V <sup>a</sup>
<b>Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)</b>	DCM	Not defined	-0.64 V	Not defined
<b>Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)</b>	ACN	Not defined	-0.80 V	Not defined
<b>Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ni(OAc)<sub>2</sub></b>	DCE	-1.4 V	-1.1 V	Not defined

<sup>a</sup>Irreversible,  $E_p$

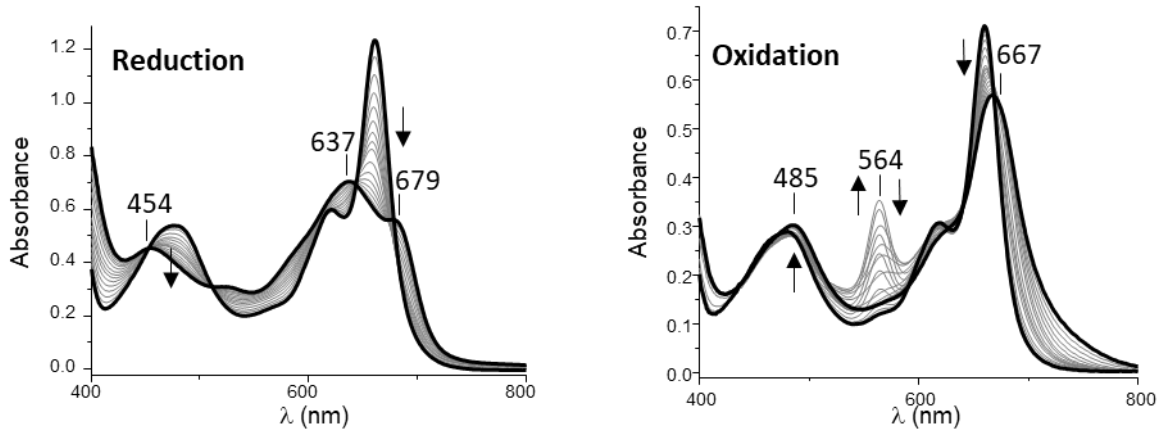
### 7.2. Spectroelectrochemistry

UV-vis spectra were recorded during the one-electron reduction and oxidation of **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>**, **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)**, **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)**, conducted at 298 K in organic solvent with TBAP as electrolyte, using a transparent thin layer spectroelectrochemical cell (0.5 mm, Pt gauze).

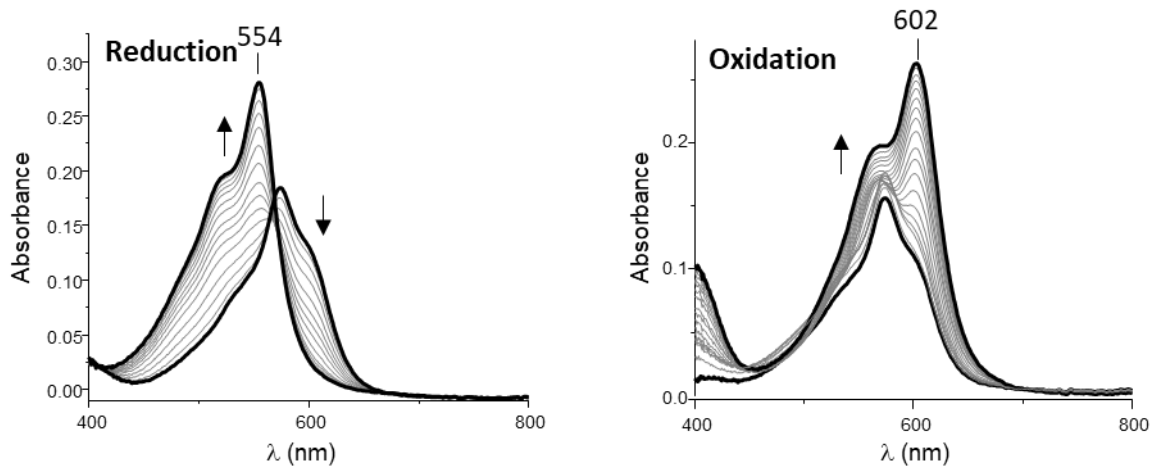




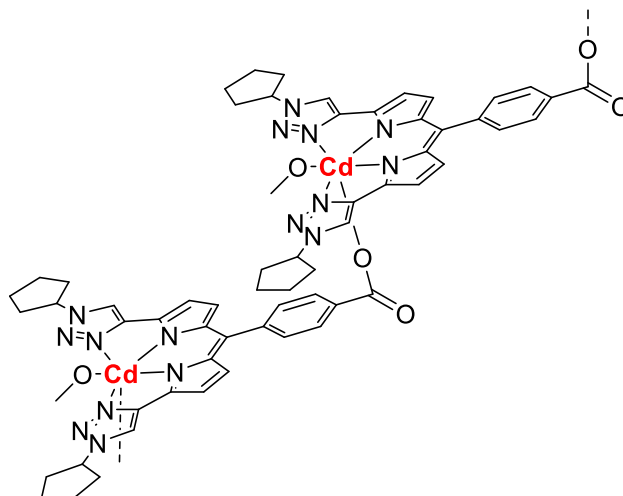
Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni(OAc)



Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Cu(OAc)

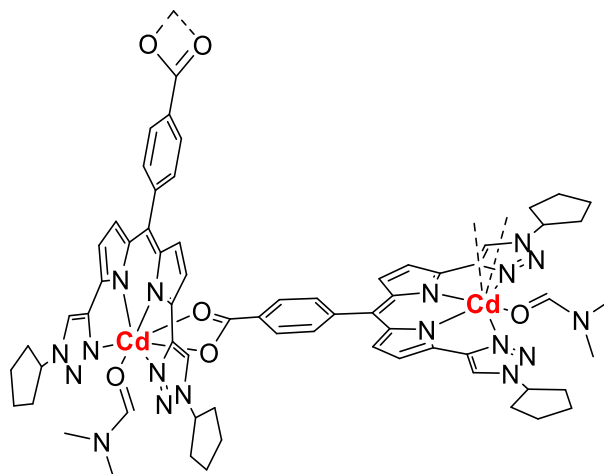


## 8. Coordination polymers (in collaboration with Dr. Stéphane Baudron)



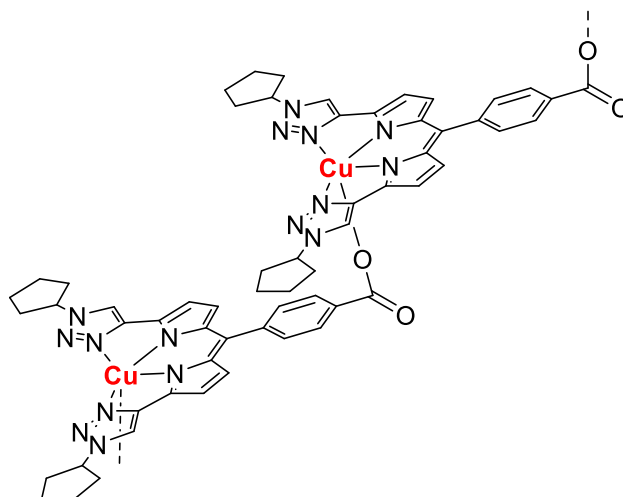
In a crystallization tube (hxØ = 24x0.4 cm), a THF solution (1 mL) of **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-sap** (2 mg, 0.0038 mmol) was layered with a MeOH solution (1 mL) of Cd(OAc)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (2 mg, 0.0075 mmol) separated by a MeOH/THF (0.5 mL, 1/1) buffer layer. Dark-red crystals were obtained after few days.

See **X-ray Structures part** for more informations.



In a crystallization tube (hxØ = 24x0.4 cm), a DMF solution (1 mL) of **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-sap** (2 mg, 0.0038 mmol) was layered with a MeOH solution (1 mL) of Cd(OAc)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (2 mg, 0.0075 mmol) separated by a MeOH/DMF (0.5 mL, 1/1) buffer layer. Dark-red crystals were obtained after few days.

See **X-ray Structures part** for more informations.



In a crystallization tube (hxØ = 24x0.4 cm), a THF solution (1 mL) of **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-sap** (2 mg, 0.0038 mmol) was layered with a MeOH solution (1 mL) of Cu(OAc)<sub>2</sub> (2 mg, 0.010 mmol) separated by a MeOH/THF (0.5 mL, 1/1) buffer layer. Dark-purple red crystals were obtained after few days. The same material formed when DMF was substituted for THF.

See **X-ray Structures part** for more informations.

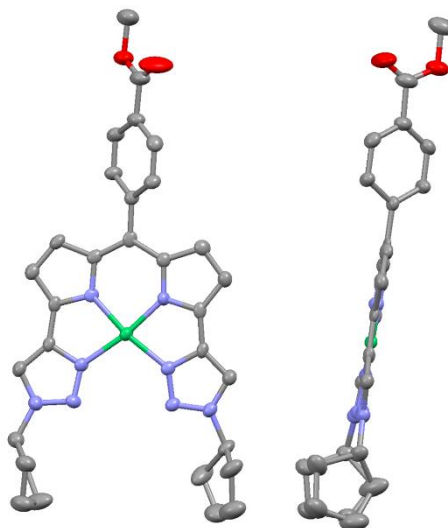
## 9. X-Ray Structures

**X-Ray Structure of Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni**

All data for compound **Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-Ni** were deposited on the CCDC with CCDC number 1894845.

Green crystalline rods were grown by slow evaporation of DCM.

Formula	C <sub>31</sub> H <sub>31</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Ni
<i>D</i> <sub>calc.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.263
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.648
Formula Weight	606.35
Colour	black
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.38×0.12×0.09
<i>T</i> /K	150.00(10)
Crystal System	triclinic
Space Group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	7.0205(9)
<i>b</i> /Å	13.3713(17)
<i>c</i> /Å	18.337(2)
$\alpha$ /°	109.242(12)
$\beta$ /°	95.920(12)
$\gamma$ /°	96.932(11)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1594.5(4)
<i>Z</i>	2
<i>Z</i> '	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	MoK $\alpha$
$\theta$ <sub>min</sub> /°	3.070
$\theta$ <sub>max</sub> /°	29.539
Measured Refl.	20441
Independent Refl.	7652
Reflections with <i>I</i> > 2( <i>I</i> )	5085
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0669
Parameters	380
Restraints	45
Largest Peak	1.001
Deepest Hole	-0.682
Goof	1.045
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.2108
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1868
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.1120
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0743

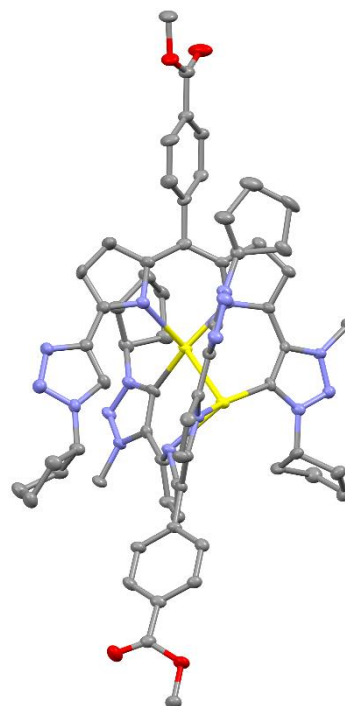


**X-Ray Structure of (Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>**

All data for compound **(Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>** were deposited on the CCDC with CCDC number 1997118.

Green needles were obtained from a slow diffusion of pentane into a concentrated solution of complex in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Formula	C <sub>65</sub> H <sub>68</sub> Ag <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub>
<i>D</i> <sub>calc.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.542
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	0.790
Formula Weight	1424.00
Colour	metallic dark green
Shape	needle
Size/mm <sup>3</sup>	0.49×0.13×0.11
<i>T</i> /K	99.97(16)
Crystal System	triclinic
Space Group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	12.8136(10)
<i>b</i> /Å	13.2922(9)
<i>c</i> /Å	20.3891(12)
<i>α</i> /°	77.050(5)
<i>β</i> /°	75.454(6)
<i>γ</i> /°	66.948(7)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	3062.0(4)
<i>Z</i>	2
<i>Z</i> '	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	MoK <sub>α</sub>
<i>θ</i> <sub>min</sub> /°	2.962
<i>θ</i> <sub>max</sub> /°	29.859
Measured Refl.	53758
Independent Refl.	15233
Reflections with <i>I</i> > 2( <i>I</i> )	11386
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0663
Parameters	807
Restraints	0
Largest Peak	1.480
Deepest Hole	-2.745
Goof	1.128
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1882
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1510
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.0914
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0637

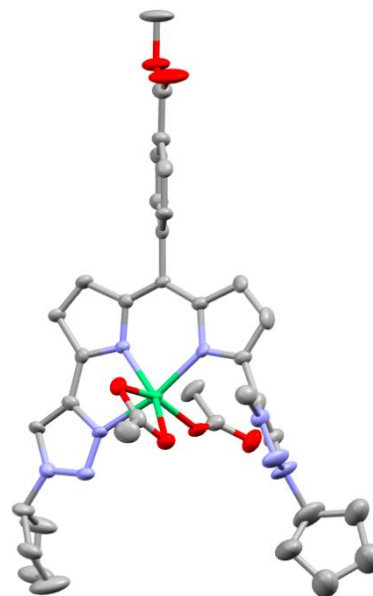


**X-Ray Structure of Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ni(OAc)<sub>2</sub>**

All data for compound **Cy5-TAD-N<sub>3</sub>C-Ni(OAc)<sub>2</sub>** were deposited on the CCDC with CCDC number 1997106.

Pink rods were obtained from a slow diffusion of hexane into a concentrated solution of complex in DCM.

Formula	C <sub>74</sub> H <sub>88</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>16</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>14</sub>
<i>D</i> <sub>calc.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.372
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.663
Formula Weight	1684.82
Colour	violet
Shape	block
Size/mm <sup>3</sup>	0.37×0.21×0.02
<i>T</i> /K	293(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	<i>Pc</i>
<i>a</i> /Å	13.9571(3)
<i>b</i> /Å	15.2508(3)
<i>c</i> /Å	19.4876(3)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	100.438(2)
$\gamma$ /°	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	4079.43(14)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	MoK $\alpha$
$\theta$ <sub>min</sub> /°	3.323
$\theta$ <sub>max</sub> /°	29.741
Measured Refl.	38445
Independent Refl.	18145
Reflections with <i>I</i> > 2( <i>I</i> )	12898
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0380
Parameters	1006
Restraints	149
Largest Peak	0.777
Deepest Hole	-0.574
Goof	1.014
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1365
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1217
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.0903
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0572

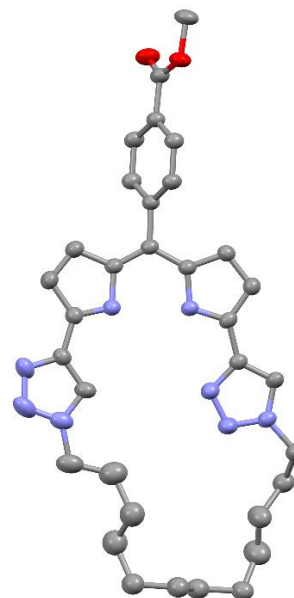


**X-Ray Structure of MC7-TAD-N<sub>4</sub>**

All data for compound **MC7-TAD-N<sub>4</sub>** were deposited on the CCDC with CCDC number 1971866.

Dark violet plate-shaped crystals were obtained from the slow diffusion of hexane into a high concentrated solution of **MC7-TAD-N<sub>4</sub>** in DCM.

Formula	C <sub>67</sub> H <sub>74</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub>
<i>D</i> <sub>calc.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.300
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.165
Formula Weight	1238.32
Colour	dark violet
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.41×0.26×0.11
<i>T</i> /K	200.01(10)
Crystal System	monoclinic
Space Group	<i>C2/c</i>
<i>a</i> /Å	32.421(4)
<i>b</i> /Å	10.3834(10)
<i>c</i> /Å	19.259(3)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	102.550(16)
$\gamma$ /°	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	6328.4(14)
<i>Z</i>	4
<i>Z</i> '	0.5
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	MoK $\alpha$
$\theta$ <sub>min</sub> /°	2.751
$\theta$ <sub>max</sub> /°	29.817
Measured Refl.	29053
Independent Refl.	7908
Reflections with <i>I</i> > 2( <i>I</i> )	5209
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0413
Parameters	458
Restraints	412
Largest Peak	0.680
Deepest Hole	-0.487
Goof	1.087
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.2784
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.2382
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.1228
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0884

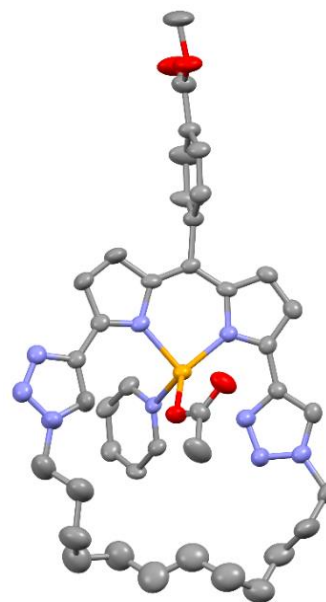


**X-Ray Structure of MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)Py**

All data for compound **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)Py** were deposited on the CCDC with CCDC number 19711867.

Dark violet plate-shaped crystals were obtained from the slow diffusion of hexane into a high concentrated solution of **MC7-TAD-N<sub>4</sub>-Zn(OAc)** in pyridine.

Formula	C <sub>40</sub> H <sub>43</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub> Zn
<i>D</i> <sub>calc.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.278
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.657
Formula Weight	779.20
Colour	dark violet
Shape	needle
Size/mm <sup>3</sup>	0.27×0.04×0.03
<i>T</i> /K	293(2)
Crystal System	triclinic
Space Group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	9.4678(4)
<i>b</i> /Å	13.4207(6)
<i>c</i> /Å	16.9629(8)
$\alpha$ /°	70.502(4)
$\beta$ /°	85.513(4)
$\gamma$ /°	89.308(4)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2025.33(16)
<i>Z</i>	2
<i>Z</i> '	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	MoK $\alpha$
$\theta$ <sub>min</sub> /°	3.286
$\theta$ <sub>max</sub> /°	29.554
Measured Refl.	22161
Independent Refl.	9501
Reflections with <i>I</i> > 2( <i>I</i> )	4899
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0662
Parameters	489
Restraints	174
Largest Peak	0.744
Deepest Hole	-0.489
Goof	0.984
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.2011
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1643
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.1537
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0777



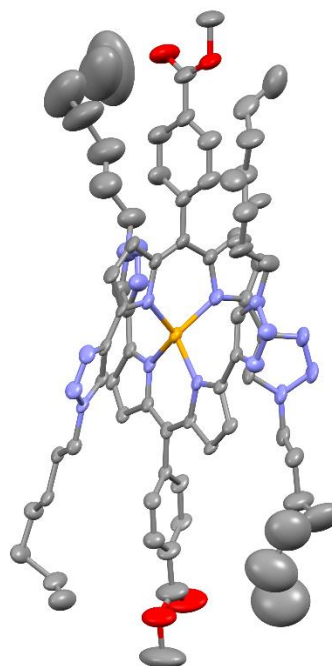


**X-Ray Structure of (C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Zn**

All data for compound (C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Zn were deposited on the CCDC with CCDC number 2005563.

Dark green plate-shaped crystals were obtained from the slow diffusion of hexane into a high concentrated solution of (C7-TAD-N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Zn in DCM.

Formula	C <sub>70</sub> H <sub>77</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub> Zn
<i>D</i> <sub>calc.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.269
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	0.430
Formula Weight	1271.84
Colour	dark green
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.38×0.23×0.09
<i>T</i> /K	150.00(10)
Crystal System	monoclinic
Space Group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i>
<i>a</i> /Å	43.656(8)
<i>b</i> /Å	8.7193(4)
<i>c</i> /Å	25.222(4)
<i>α</i> /°	90
<i>β</i> /°	136.12(3)
<i>γ</i> /°	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	6655(3)
<i>Z</i>	4
<i>Z</i> '	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K <sub>α</sub>
<i>θ</i> <sub>min</sub> /°	3.303
<i>θ</i> <sub>max</sub> /°	29.790
Measured Refl's.	76303
Ind't Refl's	16484
Refl's with <i>I</i> > 2( <i>I</i> )	12558
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0741
Parameters	849
Restraints	1415
Largest Peak	1.875
Deepest Hole	-0.956
Goof	1.123
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.3884
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.3764
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.1877
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.1642

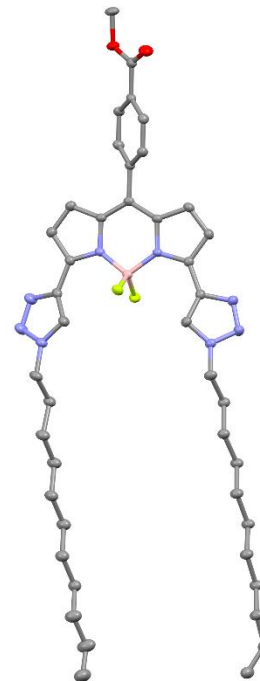


**X-Ray Structure of C11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>**

All data for compound **C11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>** were deposited on the CCDC with the associated number 2026305.

Single dark violet plate crystals were obtained by slow diffusion of pentane into a concentrated solution of **C11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>** in DCM.

Formula	C <sub>43</sub> H <sub>55</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
<i>D</i> <sub>calc.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.280
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.087
Formula Weight	764.76
Colour	dark violet
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.41×0.40×0.12
<i>T</i> /K	150.00(10)
Crystal System	triclinic
Space Group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	6.9903(2)
<i>b</i> /Å	14.6064(5)
<i>c</i> /Å	19.6086(8)
$\alpha$ /°	93.092(3)
$\beta$ /°	90.798(3)
$\gamma$ /°	96.880(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1984.37(12)
<i>Z</i>	2
<i>Z</i> '	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\theta$ <sub>min</sub> /°	3.405
$\theta$ <sub>max</sub> /°	29.422
Measured Refl's.	18842
Indep't Refl's	9203
Refl's $I \geq 2 \sigma(I)$	7298
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0168
Parameters	506
Restraints	0
Largest Peak	0.258
Deepest Hole	-0.233
GooF	1.023
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1056
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0968
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.0583
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0425

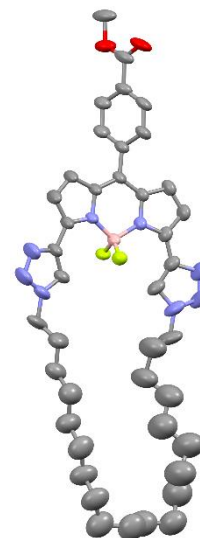


**X-Ray Structure of MC11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>**

All data for compound **MC11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>** were deposited on the CCDC with the associated number 2027736.

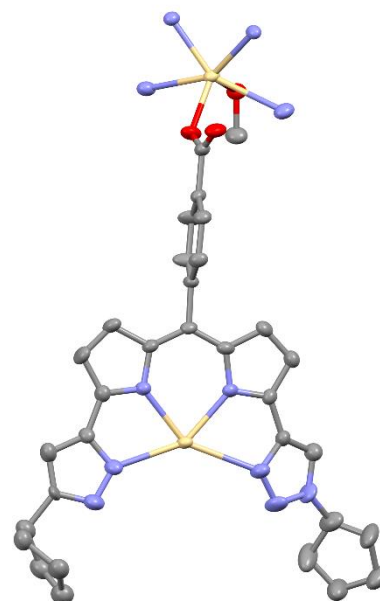
Single dark violet block crystals were obtained by slow diffusion of hexane into a concentrated solution of **MC11-TAD-N<sub>4</sub>-BF<sub>2</sub>** in DCM.

Formula	C <sub>41</sub> H <sub>51</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
<i>D</i> <sub>calc.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.220
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	0.084
Formula Weight	736.72
Colour	dark violet
Shape	block
Size/mm <sup>3</sup>	0.26×0.20×0.13
<i>T</i> /K	150.00(10)
Crystal System	triclinic
Space Group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	10.9338(5)
<i>b</i> /Å	11.8795(4)
<i>c</i> /Å	16.0147(5)
<i>α</i> /°	90.035(3)
<i>β</i> /°	105.248(3)
<i>γ</i> /°	100.877(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1968.08(13)
<i>Z</i>	2
<i>Z</i> '	1
Wavelength/Å	0.71069
Radiation type	Mo K <sub>α</sub>
<i>θ</i> <sub>min</sub> /°	3.416
<i>θ</i> <sub>max</sub> /°	29.578
Measured Refl's.	27812
Indep't Refl's	9439
Refl's I ≥ 2 σ(I)	5357
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0260
Parameters	488
Restraints	258
Largest Peak	1.252
Deepest Hole	-0.534
Goof	1.658
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.4664
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.4262
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.1945
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.1413



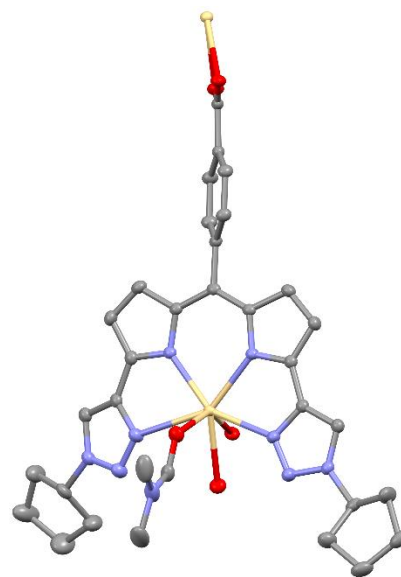
X-Ray Structure of Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-sap-Cd.MeOH

Formula	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> CdN <sub>7</sub> O <sub>3</sub>
<i>D</i> <sub>calc.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.484
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	0.768
Formula Weight	675.04
Colour	dark violet
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.16×0.10×0.02
<i>T</i> /K	150.00(10)
Crystal System	monoclinic
Space Group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	9.8307(2)
<i>b</i> /Å	13.6217(4)
<i>c</i> /Å	22.5859(4)
<i>α</i> /°	90
<i>β</i> /°	92.131(2)
<i>γ</i> /°	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	3022.40(13)
<i>Z</i>	4
<i>Z</i> '	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K <sub>α</sub>
<i>θ</i> <sub>min</sub> /°	3.494
<i>θ</i> <sub>max</sub> /°	29.704
Measured Refl's.	38596
Ind't Refl's	7603
Refl's with <i>I</i> > 2( <i>I</i> )	5551
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0598
Parameters	438
Restraints	196
Largest Peak	0.720
Deepest Hole	-1.160
Goof	1.123
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1287
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1191
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.0982
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0669



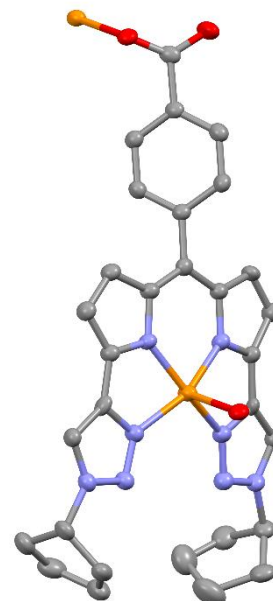
X-Ray Structure of Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-sap-Cd.DMF

Formula	C <sub>34</sub> H <sub>39</sub> CdN <sub>9</sub> O <sub>4</sub>
<i>D</i> <sub>calc.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.523
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.722
Formula Weight	750.14
Colour	dark violet
Shape	block
Size/mm <sup>3</sup>	0.26×0.19×0.10
<i>T</i> /K	150.00(10)
Crystal System	monoclinic
Space Group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	18.8337(2)
<i>b</i> /Å	9.18830(10)
<i>c</i> /Å	20.0908(2)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	109.7800(10)
$\gamma$ /°	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	3271.58(6)
<i>Z</i>	4
<i>Z</i> '	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\theta$ <sub>min</sub> /°	3.390
$\theta$ <sub>max</sub> /°	29.689
Measured Refl's.	45009
Ind't Refl's	8303
Refl's with <i>I</i> > 2( <i>I</i> )	7152
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0349
Parameters	437
Restraints	0
Largest Peak	0.344
Deepest Hole	-0.377
Goof	1.050
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0629
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0586
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.0362
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0279



X-Ray Structure of Cy5-TAD-N<sub>4</sub>-sap-Cu

Formula	C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> CuN <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
<i>D</i> <sub>calc.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.477
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.789
Formula Weight	660.23
Colour	dark violet
Shape	needle
Size/mm <sup>3</sup>	0.55×0.17×0.05
<i>T</i> /K	150.00(10)
Crystal System	triclinic
Space Group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	9.4010(10)
<i>b</i> /Å	10.8615(11)
<i>c</i> /Å	14.8075(15)
$\alpha$ /°	96.948(8)
$\beta$ /°	98.131(9)
$\gamma$ /°	91.656(8)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1484.2(3)
<i>Z</i>	2
<i>Z</i> '	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\theta$ <sub>min</sub> /°	2.768
$\theta$ <sub>max</sub> /°	29.583
Measured Refl's.	12863
Ind't Refl's	12863
Refl's with <i>I</i> > 2( <i>I</i> )	7325
<i>R</i> <sub>int</sub>	.
Parameters	420
Restraints	8
Largest Peak	0.748
Deepest Hole	-0.619
Goof	0.927
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1688
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1543
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.1126
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0618





---

*Références*  
*Bibliographiques*

---



## Références

- (1) El Ghachtouli, S.; Wójcik, K.; Copey, L.; Szydło, F.; Framery, E.; Goux-Henry, C.; Billon, L.; Charlot, M.-F.; Guillot, R.; Andrioletti, B.; Aukauloo, A. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9090–9093.
- (2) Copey, L.; Jean-Gérard, L.; Framery, E.; Pilet, G.; Andrioletti, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4759–4766.
- (3) Guérin, C. Thèse de Doctorat, Université de Lyon, **2016**.
- (4) Guérin, C.; Jean-Gérard, L.; Octobre, G.; Pascal, S.; Maury, O.; Pilet, G.; Ledoux, A.; Andrioletti, B. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 76342–76345.
- (5) Guérin, C.; Zhang, Z.; Jean-Gérard, L.; Steinmann, S.; Michel, C.; Andrioletti, B. *Submitted* **2020**.
- (6) Fischer, H.; Bäumlér, R. *Ann. Chem.* **1929**, *468*, 58–98.
- (7) Williamson, N. R.; Fineran, P. C.; Leeper, F. J.; Salmond, G. P. C. *Nat. Rev. Microbiol.* **2006**, *4*, 887–899.
- (8) Wood, T. E.; Thompson, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1831–1861.
- (9) Falk, H.; Leodolter, A. *Monatsh. Chem.* **1978**, *109*, 883–897.
- (10) Brückner, C.; Karunaratne, V.; Rettig, S. J.; Dolphin, D. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2182–2193.
- (11) Laha, J. K.; Dhanalekshmi, S.; Taniguchi, M.; Ambroise, A.; Lindsey, J. S. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 799–812.
- (12) Yu, C.; Jiao, L.; Tan, X.; Wang, J.; Xu, Y.; Wu, Y.; Yang, G.; Wang, Z.; Hao, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7688–7691.
- (13) Lee, C.-H.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427–11440.
- (14) Zhang, F.; Fluck, A.; Baudron, S. A.; Hosseini, M. W. *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *494*, 216–222.
- (15) Wirtz, M.; Grüter, A.; Rebmann, P.; Dier, T.; Volmer, D. A.; Huch, V.; Jung, G. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12694–12697.
- (16) Leen, V.; Braeken, E.; Luckermans, K.; Jackers, C.; Van der Auweraer, M.; Boens, N.; Dehaen, W. *Chem. Commun.* **2009**, 4515–4517.
- (17) Papireddy, K.; Smilkstein, M.; Kelly, J. X.; Shweta; Salem, S. M.; Alhamadsheh, M.; Haynes, S. W.; Challis, G. L.; Reynolds, K. A. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 5296–5306.
- (18) Rurack, K.; Kollmannsberger, M.; Daub, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 385–387.
- (19) Smith, K. M. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 5644–5649.
- (20) B. Paine, III, J.; Kwong Chang, C.; Dolphin, D. *Heterocycles* **1977**, *7*, 831–838.
- (21) Baptista de Almeida, J. A. P.; Kenner, G. W.; Smith, K. M.; Sutton, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 111–112.
- (22) Smith, K. M.; Craig, G. W. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4302–4306.
- (23) Bröring, M.; Hell, C. *Chem. Commun.* **2001**, 2336–2337.
- (24) Orłowski, R.; Gryko, D.; Gryko, D. T. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3102–3137.
- (25) Ito, T.; Hayashi, Y.; Shimizu, S.; Shin, J.-Y.; Kobayashi, N.; Shinokubo, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8542–8545.
- (26) Rothmund, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010–2011.
- (27) Brückner, C.; Zhang, Y.; Rettig, S. J.; Dolphin, D. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 279–286.
- (28) Teets, T. S.; Partyka, D. V.; Esswein, A. J.; Updegraff, J. B.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; Gray, T. G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6218–6220.
- (29) Pogozhev, D.; Baudron, S. A.; Hosseini, M. W. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 437–445.
- (30) Struckmeier, G.; Thewalt, U.; Fuhrhop, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 278–279.
- (31) Zhang, F.; Baudron, S. A.; Hosseini, M. W. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 6997–7004.
- (32) Toyoda, R.; Tsuchiya, M.; Sakamoto, R.; Matsuoka, R.; Wu, K.-H.; Hattori, Y.; Nishihara, H. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15103–15106.
- (33) Balasanthiran, V.; Chisholm, M. H.; Choojun, K.; Durr, C. B.; Wambua, P. M. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *812*, 56–65.
- (34) King, E. R.; Betley, T. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2361–2363.
- (35) Ballmann, G.; Grams, S.; Elsen, H.; Harder, S. *Organometallics* **2019**, *38*, 2824–2833.
- (36) Ducloiset, C.; Jouin, P.; Paredes, E.; Guillot, R.; Sircoglou, M.; Orío, M.; Leibl, W.; Aukauloo, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5405–5410.

- (37) Miao, Q.; Shin, J.-Y.; Patrick, B. O.; Dolphin, D. *Chem. Commun.* **2009**, 2541–2543.
- (38) Cohen, S. M.; Halper, S. R. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *341*, 12–16.
- (39) Stork, J. R.; Thoi, V. S.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11213–11223.
- (40) Do, L.; Halper, S. R.; Cohen, S. M. *Chem. Commun.* **2004**, 2662–2663.
- (41) Wang, Y.; Xue, Z.; Dong, Y.; Zhu, W. *Polyhedron* **2015**, *102*, 578–582.
- (42) Thoi, V. S.; Stork, J. R.; Niles, E. T.; Depperman, E. C.; Tierney, D. L.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10533–10541.
- (43) Ikeda, C.; Ueda, S.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2009**, 2544–2546.
- (44) Song, H.; Rajendiran, S.; Koo, E.; Min, B. K.; Jeong, S. K.; Thangadurai, D. T.; Yoon, S. *J. Lumin.* **2012**, *132*, 3089–3092.
- (45) Nakano, K.; Kobayashi, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10720–10723.
- (46) Kochem, A.; Chiang, L.; Baptiste, B.; Philouze, C.; Leconte, N.; Jarjays, O.; Storr, T.; Thomas, F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14590–14593.
- (47) Lecarme, L.; Kochem, A.; Chiang, L.; Moutet, J.; Berthiol, F.; Philouze, C.; Leconte, N.; Storr, T.; Thomas, F. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9708–9719.
- (48) Yamamura, M.; Takizawa, H.; Gobo, Y.; Nabeshima, T. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6834–6838.
- (49) Katayev, E. A.; Severin, K.; Scopelliti, R.; Ustynyuk, Y. A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5465–5467.
- (50) Moutet, J.; Philouze, C.; du Moulinet d’Hardemare, A.; Leconte, N.; Thomas, F. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6380–6392.
- (51) Baudron, S. A. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 6161–6175.
- (52) Treibs, A.; Kreuzer, F.-H. *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208–223.
- (53) Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- (54) Wu, L.; Burgess, K. *Chem. Commun.* **2008**, 4933–4935.
- (55) Zou, J.; Yin, Z.; Ding, K.; Tang, Q.; Li, J.; Si, W.; Shao, J.; Zhang, Q.; Huang, W.; Dong, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 32475–32481.
- (56) Coskun, A.; Deniz, E.; Akkaya, E. U. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5187–5189.
- (57) Verbelen, B.; Boodts, S.; Hofkens, J.; Boens, N.; Dehaen, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4612–4616.
- (58) Jean-Gérard, L.; Vasseur, W.; Scherninski, F.; Andrioletti, B. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12914–12929.
- (59) Karlsson, J. K. G.; Harriman, A. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 2537–2546.
- (60) Shivran, N.; Tyagi, M.; Mula, S.; Gupta, P.; Saha, B.; Patro, B. S.; Chattopadhyay, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *122*, 352–365.
- (61) Kamkaew, A.; Lim, S. H.; Lee, H. B.; Kiew, L. V.; Chung, L. Y.; Burgess, K. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 77–88.
- (62) Pfeifer, D.; Russegger, A.; Klimant, I.; Borisov, S. M. *Sensors Actuat. B: Chem.* **2020**, *304*, 127312.
- (63) Kolemen, S.; Akkaya, E. U. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *354*, 121–134.
- (64) Ni, Y.; Wu, J. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 3774–3791.
- (65) Radunz, S.; Andresen, E.; Würth, C.; Koerdt, A.; Tschiche, H. R.; Resch-Genger, U. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 7756–7764.
- (66) Liao, J.; Zhao, H.; Xu, Y.; Zhou, W.; Peng, F.; Wang, Y.; Fang, Y. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 33975–33985.
- (67) Kolemen, S.; Bozdemir, O. A.; Cakmak, Y.; Barin, G.; Erten-Ela, S.; Marszalek, M.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Akkaya, E. U. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 949–954.
- (68) Winsberg, J.; Hagemann, T.; Muench, S.; Friebe, C.; Häupler, B.; Janoschka, T.; Morgenstern, S.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3401–3405.
- (69) Sazanovich, I. V.; Kirmaier, C.; Hindin, E.; Yu, L.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S.; Holten, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2664–2665.
- (70) Kusaka, S.; Sakamoto, R.; Kitagawa, Y.; Okumura, M.; Nishihara, H. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 907–910.
- (71) Thoi, V. S.; Stork, J. R.; Magde, D.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10688–10697.
- (72) Baudron, S. A. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7498–7509.
- (73) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724.

- (74) Halper, S. R.; Malachowski, M. R.; Delaney, H. M.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1242–1249.
- (75) Maeda, H.; Hasegawa, M.; Hashimoto, T.; Kakimoto, T.; Nishio, S.; Nakanishi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10024–10025.
- (76) Matsuoka, R.; Nabeshima, T. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 349.
- (77) Sakamoto, R.; Hoshiko, K.; Liu, Q.; Yagi, T.; Nagayama, T.; Kusaka, S.; Tsuchiya, M.; Kitagawa, Y.; Wong, W.-Y.; Nishihara, H. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6713.
- (78) Halper, S. R.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 486–488.
- (79) Halper, S. R.; Do, L.; Stork, J. R.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15255–15268.
- (80) King, E. R.; Hennessy, E. T.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4917–4923.
- (81) Hennessy, E. T.; Betley, T. A. *Science* **2013**, *340*, 591–595.
- (82) Zheng, J.; Liu, Z.; Jin, X.; Dang, Y. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 1279–1288.
- (83) Baek, Y.; Hennessy, E. T.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16944–16953.
- (84) Baek, Y.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7797–7806.
- (85) Ohkawara, T.; Suzuki, K.; Nakano, K.; Mori, S.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10728–10735.
- (86) Yadav, M.; Singh, A. K.; Pandey, D. S. *Organometallics* **2009**, *28*, 4713–4723.
- (87) Schulze, B.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522–2571.
- (88) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599.
- (89) Huisgen, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 565–598.
- (90) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- (91) Johansson, J. R.; Beke-Somfai, T.; Said Stålsmeden, A.; Kann, N. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14726–14768.
- (92) Vasdev, R. A. S.; Preston, D.; Crowley, J. D. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2402–2414.
- (93) Kilpin, K. J.; Gavey, E. L.; McAdam, C. J.; Anderson, C. B.; Lind, S. J.; Keep, C. C.; Gordon, K. C.; Crowley, J. D. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6334–6346.
- (94) Suijkerbuijk, B. M. J. M.; Aerts, B. N. H.; Dijkstra, H. P.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M. *Dalton Trans.* **2007**, 1273–1276.
- (95) Fleischel, O.; Wu, N.; Petitjean, A. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8454–8456.
- (96) Schweinfurth, D.; Krzystek, J.; Schapiro, I.; Demeshko, S.; Klein, J.; Telsler, J.; Ozarowski, A.; Su, C.-Y.; Meyer, F.; Atanasov, M.; Neese, F.; Sarkar, B. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6880–6892.
- (97) Romero, T.; Orenes, R. A.; Espinosa, A.; Tárraga, A.; Molina, P. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8214–8224.
- (98) Servaty, K.; Cauët, E.; Thomas, F.; Lambermont, J.; Gerbaux, P.; De Winter, J.; Ovaere, M.; Volker, L.; Vaeck, N.; Van Meervelt, L.; Dehaen, W.; Moucheron, C.; Kirsch-De Mesmaeker, A. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14188–14199.
- (99) Karakassides, M. A.; Madejová, J.; Arvaiová, B.; Bourlinos, A.; Petridis, D.; Komadel, P. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1553–1558.
- (100) Zong, X.-H.; Zhou, P.; Shao, Z.-Z.; Chen, S.-M.; Chen, X.; Hu, B.-W.; Deng, F.; Yao, W.-H. *Biochem.* **2004**, *43*, 11932–11941.
- (101) Eaton, S. S.; More, K. M.; Sawant, B. M.; Eaton, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6560–6567.
- (102) Koolhaas, G. J. A. A.; Driessen, W. L.; Reedijk, J.; van der Plas, J. L.; de Graaff, R. A. G.; Gatteschi, D.; Kooijman, H.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1509–1517.
- (103) Daly, S.; Choi, C. M.; Zavras, A.; Krstić, M.; Chirof, F.; Connell, T. U.; Williams, S. J.; Donnelly, P. S.; Antoine, R.; Giuliani, A.; Bonačić-Koutecký, V.; Dugourd, P.; O’Hair, R. A. J. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 10719–10727.
- (104) Suk, J.; Omer, K. M.; Bura, T.; Ziessel, R.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15361–15368.
- (105) Heiland, N.; Cidarér, C.; Rohr, C.; Piescheck, M.; Ahrens, J.; Bröring, M.; Schröder, U. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4215–4222.
- (106) Kadish, K. M.; Van Caemelbecke, E. *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 254–258.
- (107) Bucher, C.; Buda, M. *Handbook of Porphyrin Science*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Eds.; World Scientific Publishing Company, **2012**; *17*, 239–373.
- (108) Inisan, C.; Saillard, J.-Y.; Guillard, R.; Tabard, A.; Le Mest, Y. *New J. Chem.* **1998**, 823–830.

- (109) Handoo, K. L.; Cheng, J.-P.; Parker, V. D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1476–1480.
- (110) Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Vogel, E.; Will, S. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *505*, 170–172.
- (111) Dong, Y.; Lukens, J. T.; Clarke, R. M.; Zheng, S.-L.; Lancaster, K. M.; Betley, T. A. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1260–1268.
- (112) Taylor, T. E.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576–1584.
- (113) Frenking, G.; Solà, M.; Vyboishchikov, S. F. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6178–6204.
- (114) Ogba, O. M.; Warner, N. C.; O’Leary, D. J.; Grubbs, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 4510–4544.
- (115) Velazquez, H. D.; Verpoort, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7032–7060.
- (116) Moss, G. P.; Smith, P. A. S.; Tavernier, D. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307–1375.
- (117) Mathew, P.; Neels, A.; Albrecht, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534–13535.
- (118) Aizpurua, J. M.; Sagartzazu-Aizpurua, M.; Monasterio, Z. *Chemistry of 1,2,3-triazoles*; Dehaen, W.; Bakulev, V. A., Eds.; Springer International Publishing, **2014**; *40*, 211–268.
- (119) Vivancos, Á.; Segarra, C.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9493–9586.
- (120) Heath, R.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8699–8701.
- (121) Terashima, T.; Inomata, S.; Ogata, K.; Fukuzawa, S.-I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1387–1393.
- (122) Nasielski, J.; Hadei, N.; Achonduh, G.; Kantchev, E. A. B.; O’Brien, C. J.; Lough, A.; Organ, M. *G. Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10844–10853.
- (123) Mitsui, T.; Sugihara, M.; Tokoro, Y.; Fukuzawa, S. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 1509–1514.
- (124) Saravanakumar, R.; Ramkumar, V.; Sankararaman, S. *Organometallics* **2011**, *30*, 1689–1694.
- (125) Poulain, A.; Canseco-Gonzalez, D.; Hynes-Roche, R.; Müller-Bunz, H.; Schuster, O.; Stoeckli-Evans, H.; Neels, A.; Albrecht, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 1021–1029.
- (126) Huang, J.; Hong, J.-T.; Hong, S. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 6630–6635.
- (127) Gazvoda, M.; Virant, M.; Pevec, A.; Urankar, D.; Bolje, A.; Kočevar, M.; Košmrlj, J. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1571–1574.
- (128) Maity, R.; Verma, A.; Van Der Meer, M.; Hohloch, S.; Sarkar, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 111–117.
- (129) Dasgupta, A.; Ramkumar, V.; Sankararaman, S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 21558–21561.
- (130) Cai, J.; Yang, X.; Arumugam, K.; Bielawski, C. W.; Sessler, J. L. *Organometallics* **2011**, *30*, 5033–5037.
- (131) Keske, E. C.; Zenkina, O. V.; Wang, R.; Crudden, C. M. *Organometallics* **2012**, *31*, 456–461.
- (132) Wei, Y.; Liu, S.-X.; Mueller-Bunz, H.; Albrecht, M. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8192–8200.
- (133) Bezuidenhout, D. I.; Kleinhans, G.; Guisado-Barrios, G.; Liles, D. C.; Ung, G.; Bertrand, G. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2431–2433.
- (134) Hohloch, S.; Scheiffele, D.; Sarkar, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3956–3965.
- (135) Bidal, Y. D.; Lesieur, M.; Melaimi, M.; Nahra, F.; Cordes, D. B.; Athukorala Arachchige, K. S.; Slawin, A. M. Z.; Bertrand, G.; Cazin, C. S. J. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 3155–3161.
- (136) Santoro, O.; Collado, A.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P.; Cazin, C. S. J. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10483–10485.
- (137) Citadelle, C. A.; Le Nouy, E.; Bisaro, F.; Slawin, A. M. Z.; Cazin, C. S. J. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4489–4491.
- (138) Petronilho, A.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6499–6501.
- (139) Johnston, H. L.; Cuta, F.; Garrett, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 2311–2325.
- (140) Hayes, J. M.; Viciano, M.; Peris, E.; Ujaque, G.; Lledós, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 6170–6183.
- (141) Baudron, S. A. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 318–329.
- (142) Wagner, T.; Pöthig, A.; Augenstein, H. M. S.; Schmidt, T. D.; Kaposi, M.; Herdtweck, E.; Brütting, W.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Organometallics* **2015**, *34*, 1522–1529.
- (143) Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978–4008.
- (144) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 746–784.
- (145) Nolte, C.; Mayer, P.; Straub, B. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2101–2103.
- (146) Partyka, D. V.; Gao, L.; Teets, T. S.; Updegraff, J. B.; Deligonul, N.; Gray, T. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 6171–6182.

- (147) Handbook of Chemistry and Physics 97th Edition.; Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J., Eds.; CRC Press, **2017**.
- (148) Telfer, S. G.; McLean, T. M.; Waterland, M. R. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3097–3108.
- (149) Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf El-Bayoumi, M. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- (150) Schöffner, B.; Schöffner, F.; Verevkin, S. P.; Börner, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4554–4581.
- (151) Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W. J. *Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2193–2203.
- (152) Grignard, B.; Gennen, S.; Jérôme, C.; Kleij, A. W.; Detrembleur, C. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 4466–4514.
- (153) Carré, C.; Ecochard, Y.; Caillol, S.; Avérous, L. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3410–3430.
- (154) Kamphuis, A. J.; Picchioni, F.; Pescarmona, P. P. *Green Chem.* **2019**, *21*, 406–448.
- (155) Pescarmona, P. P.; Taherimehr, M. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 2169–2187.
- (156) North, M.; Pasquale, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2946–2948.
- (157) Anthofer, M. H.; Wilhelm, M. E.; Cokoja, M.; Drees, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 94–98.
- (158) He, Q.; O'Brien, J. W.; Kitselman, K. A.; Tompkins, L. E.; Curtis, G. C. T.; Kerton, F. M. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1513–1528.
- (159) Sit, W. N.; Ng, S. M.; Kwong, K. Y.; Lau, C. P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8583–8586.
- (160) Shiels, R. A.; Jones, C. W. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *261*, 160–166.
- (161) Lan, D.-H.; Fan, N.; Wang, Y.; Gao, X.; Zhang, P.; Chen, L.; Au, C.-T.; Yin, S.-F. *Chinese J. Catal.* **2016**, *37*, 826–845.
- (162) Grollier, K.; Vu, N. D.; Onida, K.; Akhdar, A.; Norsic, S.; D'Agosto, F.; Boisson, C.; Duguet, N. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 1696–1705.
- (163) Kumar, S.; Jain, S. L.; Sain, B. *Catal. Today* **2012**, *198*, 204–208.
- (164) Ma, R.; Sun, H.; Cui, Y. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 11145–11149.
- (165) Parmar, B.; Patel, P.; Pillai, R. S.; Kureshy, R. I.; Khan, N.-u H.; Suresh, E. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 2884–2894.
- (166) Xiong, J.; Yang, R.-X.; Xie, Y.; Huang, N.-Y.; Zou, K.; Deng, W.-Q. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2584–2587.
- (167) Decortes, A.; Castilla, A. M.; Kleij, A. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9822–9837.
- (168) Taherimehr, M.; Al-Amsyar, S. M.; Whiteoak, C. J.; Kleij, A. W.; Pescarmona, P. P. *Green Chem.* **2013**, *15*, 3083–3090.
- (169) Bousquet, B.; Martinez, A.; Dufaud, V. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 843–848.
- (170) Karamé, I.; Zaher, S.; Eid, N.; Christ, L. *Mol. Catal.* **2018**, *456*, 87–95.
- (171) Maeda, C.; Sasaki, S.; Ema, T. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 946–949.
- (172) Eigenmann, H. K.; Golden, D. M.; Benson, S. W. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1687–1691.
- (173) Hosseinian, A.; Farshbaf, S.; Mohammadi, R.; Monfared, A.; Vessally, E. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 17976–17988.
- (174) Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J.-P.; Kintzinger, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095–5098.
- (175) Cesario, M.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Guilhem, J.; Pascard, C.; Sauvage, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 244–247.
- (176) Mohr, B.; Weck, M.; Sauvage, J.-P.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1308–1310.
- (177) Weck, M.; Mohr, B.; Sauvage, J.-P.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5463–5471.
- (178) Gil-Ramírez, G.; Leigh, D. A.; Stephens, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6110–6150.
- (179) Nisanci, B.; Sahinoglu, S.; Tuner, E.; Arik, M.; Kani, İ.; Dastan, A.; Bozdemir, Ö. *A. Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12418–12421.
- (180) Sakida, T.; Yamaguchi, S.; Shinokubo, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2280–2283.
- (181) Chiba, Y.; Nakamura, T.; Matsuoka, R.; Nabeshima, T. *Synlett* **2020**, *31*, 1663–1680.
- (182) Yu, Y.; Bogliotti, N.; Tang, J.; Xie, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7749–7760.
- (183) Tamuly, C.; Barooah, N.; Laskar, M.; Sarma, R. J.; Baruah, J. B. *Supramol. Chem.* **2006**, *18*, 605–613.
- (184) Samanta, S.; Sanyal, S.; Maity, M.; Chaudhury, M.; Ghosh, S. *J. Lumin.* **2017**, *190*, 403–412.

- (185) Crawford, S. M.; Thompson, A. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1424–1427.
- (186) Yu, M.; Wong, J. K.-H.; Tang, C.; Turner, P.; Todd, M. H.; Rutledge, P. J. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 37–41.
- (187) Revercomb, H. E.; Mason, E. A. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 970–983.
- (188) Neese, F. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- (189) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- (190) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- (191) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- (192) Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- (193) Alvarez, S. G.; Alvarez, M. T. *Synthesis* **1997**, 413–414.
- (194) Tietze, L. F.; Ketschau, G.; Heitmann, K. *Synthesis* **1996**, 851–857.
- (195) Parisotto, S.; Lace, B.; Artuso, E.; Lombardi, C.; Deagostino, A.; Scudu, R.; Garino, C.; Medana, C.; Prandi, C. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 884–893.
- (196) Zhou, S.; Junge, K.; Addis, D.; Das, S.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9507–9510.
- (197) Jablonski, A. *Nature* **1933**, *131*, 839–840.
- (198) Kasha, M. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.



---

## *Annexes*

---



## Rappels sur la spectroscopie de fluorescence

Lorsque qu'un composé absorbe un rayonnement électromagnétique, les électrons de l'orbitale HOMO sont envoyés dans une orbitale vacante de plus haute énergie (LUMO). L'électron passe de l'état fondamental à l'état excité.

Les fonctions chimiques présentes sur la molécule régissent les paramètres énergétiques entre les orbitales HOMO et LUMO. Par exemple, dans le cas d'un alcane, l'état excité n'est pas accessible, l'écart HOMO-LUMO est trop important. La présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes, ou encore de cycles aromatiques permet le rapprochement des deux niveaux d'énergie et donc le passage de l'état fondamental  $S_0$  à l'état excité  $S_1$  ou  $S_2$ . L'électron cherche alors à perdre de l'énergie, c'est ce qui est appelé la relaxation.

Il existe plusieurs processus de relaxation, qui sont résumés dans le diagramme de Jablonski (Figure 95).<sup>197</sup>

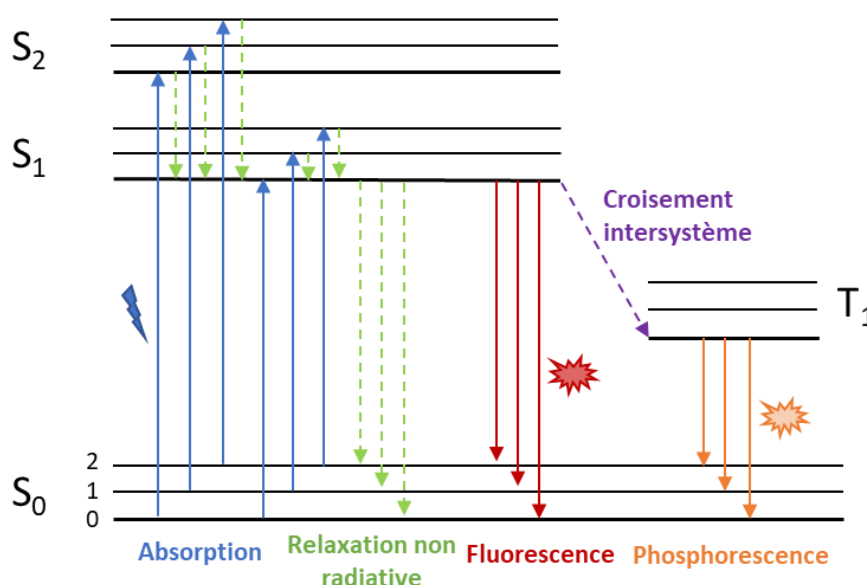


Figure 95 - Diagramme de Jablonski

Les transitions radiatives sont toujours du type  $S_{1,0} \rightarrow S_{0,x}$ . C'est la loi de Kaska.<sup>198</sup> Les électrons présents dans l'état  $S_2$  seront donc toujours relaxés une première fois sur l'état  $S_{1,0}$ . Dans la plupart des cas, la deuxième relaxation a lieu de manière non radiative, et aucune émission n'est observée. Dans le cas des molécules fluorescentes, un photon est émis lors de la seconde relaxation. L'énergie d'absorption est toujours supérieure (et donc la longueur d'onde d'absorption inférieure) à celle d'émission, à cause de cette double relaxation. Le décalage de longueur d'onde est appelé déplacement de Stokes.

Dans certains cas, l'électron situé en  $S_{1,0}$  ne regagne pas directement l'état fondamental et a accès à l'état triplet  $T_1$  par croisement intersystème. Normalement, ces transitions ne devraient pas avoir lieu. Elles sont cependant observées de par le couplage spin-orbite. La relaxation de l'état triplet à l'état fondamental  $S_0$  donne lieu à l'émission d'un photon, c'est le phénomène de

phosphorescence. Le temps de relaxation est très court en fluorescence (autour de la nanoseconde). Du fait de la transition non permise entre les états de spin, le temps de désexcitation  $T_1 \rightarrow S_0$  est beaucoup plus long (de l'ordre de la milliseconde).

Afin de quantifier la fluorescence d'une molécule, les spectres d'absorption et d'émission sont mesurés. Le temps de vie de la fluorescence  $\tau$  est également calculé après excitation quantitative d'une molécule. La perte de photon est tracée en fonction du temps, et respecte l'équation suivante\* :

$$I_t = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Le rendement quantique  $\phi$  permet de définir la quantité de photons émis par rapport à ceux absorbés. Il existe différentes techniques pour calculer le rendement quantique, seule la méthode relative sera utilisée. Elle consiste en la comparaison de la fluorescence avec un étalon (dont le rendement quantique est connu) et la molécule d'intérêt, à une longueur d'onde d'excitation identique, à différentes concentrations. Le rendement quantique peut ensuite être calculé à l'aide de l'équation suivante† :

$$\frac{\phi_x}{\phi_r} = \frac{A_r(\lambda_{ex})}{A_x(\lambda_{ex})} \cdot \frac{n_x^2}{n_r^2} \cdot \frac{D_x}{D_r}$$

Enfin, les constantes de relaxation radiative et non radiative  $k_r$  et  $k_{nr}$  permettent de connaître la vitesse de désexcitation d'une molécule et peuvent être calculées à partir de l'ensemble de ces données par les équations :

$$k_r = \frac{\phi}{\tau} ; k_{nr} = \frac{1 - \phi}{\tau}$$

Différents éléments peuvent interférer et diminuer la fluorescence (*quench* de fluorescence). Par exemple, la fluorescence peut être absorbée par la solution dans laquelle se trouve le composé, par la présence de molécules inhibitrices présentes dans le milieu, ou alors par une autre fonction chimique de la molécule. Il est également possible que le composé se dégrade suite au rayonnement (formation de radicaux par exemple).

Lorsque deux fluorophores sont présents dans la même molécule, le transfert d'énergie peut avoir lieu entre les deux entités s'il existe un recouvrement entre les spectres d'émission de la première espèce (donneur) et d'absorption de la deuxième (accepteur). L'excitation d'une partie de la molécule peut alors conduire à l'émission d'une autre par transfert d'énergie de résonance, c'est l'effet FRET.

---

\* Avec  $I_t$  le nombre de photon à l'instant  $t$ , et  $I_0$  le nombre de photons absorbés initialement

† Avec  $A$  l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation choisie ( $\lambda_{ex}$ ) ;  $n$  l'indice de refraction du solvant ;  $D$  l'intégrale sous la courbe du spectre d'émission.  $r$  correspond à la référence et  $x$  correspond à l'échantillon.









## Résumé

Les ligands dipyrrométhène-bis-triazoles (TADs) sont étudiés dans notre groupe depuis plusieurs années. L'objet de cette thèse était d'étudier et de valoriser différents métallo-complexes issus de ces ligands.

Plusieurs métaux ont été étudiés, notamment le cuivre et le nickel pour la version tétra-aza. Les complexes ainsi obtenus ont été caractérisés par différentes techniques analytiques afin d'apporter des informations structurales et électroniques.

La possibilité de transformer un triazole en carbène mésoionique (MIC) a été étudiée et a permis de mettre en évidence des complexes carbène-argent originaux donnant l'accès à des complexes de palladium possédant des structures innovantes.

Enfin, la modification du squelette d'origine a permis d'isoler une version macrocyclique. Le complexe de zinc ML correspondant a présenté une bonne activité dans la réaction de carbonatation des époxydes. Le complexe de zinc  $ML_2$  obtenu à partir du ligand d'origine a servi de modèle pour construire un [2]-caténane. La comparaison des propriétés optiques des BODIPYs obtenus à partir des formes ouverte, macrocyclique et du [2]-caténane a ensuite été réalisée.

*Mots clés* : dipyrrométhène, métallocomplexes, MICs, catalyse, chimie supramoléculaire, BODIPYs.

## Abstract

The triazole-appended dipyrromethene (TADs) ligands have been studied since several years in our group. The aim of this work was the development and the valorization of metallo-complexes obtained with this ligand.

Several metals were studied, notably copper and nickel in the tetra-aza version. Complexes were characterized by various analytical tools in order to bring structural and electronic informations.

The possibility to convert a triazole ring into a mesoionic carbene (MIC) was explored and allowed us to discover original silver-carbene complexes, that afforded innovative Pd-dipyrromethene complexes after transmetalation.

Finally, after skeleton modification, a macrocyclic ligand was isolated, affording a 1/1 complex with zinc. The latter displayed a good catalytic activity in carbonation reaction. The dimeric zinc complex offered the possibility to synthesize a new [2]-catenane. The comparison of the optic properties of BODIPYs obtained from open, macrocyclic and [2]-catenane ligands was done.

*Key-words*: dipyririn, metallocomplexes, MICs, catalysis, supramolecular chemistry, BODIPYs.