



HAL
open science

Synthèse et propriétés de complexes arène-ruthénium(II) comportant des ligands photocommutables dérivés de l'azobenzène

Jonathan Long

► **To cite this version:**

Jonathan Long. Synthèse et propriétés de complexes arène-ruthénium(II) comportant des ligands photocommutables dérivés de l'azobenzène. Autre. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASF019 . tel-03793815

HAL Id: tel-03793815

<https://theses.hal.science/tel-03793815>

Submitted on 2 Oct 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.

Synthèse et propriétés de complexes arène-ruthénium(II) comportant des ligands photocommutables dérivés de l'azobenzène

*Synthesis and properties of arene-ruthenium(II) complexes bearing
photoswitchable azobenzene derived ligands*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School Chimie. Référent : ENS Paris-Saclay

Thèse préparée dans le laboratoire PPSM
Université Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, CNRS,
sous la direction de **Nicolas BOGLIOTTI**, Maître de conférences

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 10 mars 2022, par

Jonathan LONG

THESE DE DOCTORAT

NNT : 2022UPASF019

Composition du Jury

Jérôme HANNEDOUCHE Directeur de recherche, Université Paris-Saclay	Président
Valérie MARVAUD Directrice de recherche, Sorbonne Université	Rapporteuse
Stéphane RIGAUT Professeur, Université de Rennes 1	Rapporteur
Gilles LEMERCIER Professeur, Université de Reims Champagne Ardenne	Examineur
Joanne XIE Professeure, ENS Paris-Saclay	Examinatrice
Nicolas BOGLIOTTI Maître de conférences, ENS Paris-Saclay	Directeur de thèse

*« Seul l'inconnu épouvante les hommes.
Mais pour quiconque l'affronte, il n'est déjà plus l'inconnu. »*

Antoine de Saint-Exupéry

Remerciements

Mes premiers remerciements se dirigent vers mon directeur de thèse, Nicolas Bogliotti, sans qui cette thèse n'aurait jamais eu lieu. Merci d'avoir cru en moi lors du recrutement de stage de M2 malgré mon parcours semé d'embûches, de m'avoir conseillé tout au long de cette thèse aussi bien sur la partie recherche qu'enseignement, de m'avoir laissé une si grande autonomie sur la direction de ce projet de thèse qui m'a permis d'essayer mes propres idées, de m'avoir soutenu tout au long de ces trois années et demi de thèse aussi bien moralement qu'humainement, avec cette période particulièrement difficile de pandémie. Je suis très heureux d'avoir eu le privilège d'être officiellement ton premier doctorant après HDR.

Je souhaiterai aussi remercier Joanne Xie de m'avoir accepté dans son équipe et dans son laboratoire. Merci pour ces discussions/suggestions très intéressantes lors de ces nombreuses réunions d'équipe.

Une pensée très particulière à ceux qui m'ont aidé et formé au jour le jour dans le laboratoire. Je pense bien évidemment à Stéphane Maisonneuve, expert en RMN, en combi-flash, en pompe de rota/rampe à vide, en macro IGOR, collectionneur de verreries antiques et bien d'autres encore. Merci à Lou Rocard pour les discussions scientifiques très productives, experte en recristallisation, en plaque prep' et en bandeau LED. Ce fut très instructif d'avoir quelqu'un de plus expérimenté au laboratoire travaillant en partie sur mon sujet de thèse.

Un grand merci à ceux qui m'ont aidé pour la spectroscopie : Maître Arnaud Brosseau et Rémi Métivier. Un très grand merci à Pascal Retailleau et Elsa Van Elslande de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles pour les expériences par diffraction aux rayons X et les analyses cristallographiques permettant l'interprétation de ces résultats de thèse et pour leur investissement dans ce projet. Merci aussi à Jacky Fromont, anciennement responsable informatique du labo, pour son aide précieuse et sa bonne humeur quotidienne. Merci à Divyaratan, Galina Dubacheva et Guy Royal pour l'étude électrochimique de mes complexes.

Merci à Younis et à Muhua Huang du Beijing Institute of Technology pour cette collaboration fructifiante, merci pour votre accueil lors de mon séjour de recherche dans votre laboratoire. Une pensée à Chaoqi, ancien doctorant du laboratoire, que j'ai pu retrouver lors de ce séjour et qui m'a fait découvrir des supers restaurants.

Merci à l'équipe enseignante, en particulier Jonathan Piard avec ses idées toujours plus innovantes. Merci pour ta passion pour l'enseignement, merci de nous avoir laissé un si grand degré de liberté pour les TD/TP. Et merci à l'équipe technique, sans qui les TP ne pourraient

avoir lieu.

Merci à tous ces doctorants, post-doctorants et stagiaires avec qui j'ai pu partagé le laboratoire : Chaoqi, Clément, Fatima, Divyaratan, Jinbiao, Yang et Aurélie à Cachan – Lou, Ayedah, Suzanne et Clément à Saclay. Je remercie aussi mes premiers stagiaires, Romane et Louis, que j'ai encadré lors de cette thèse.

Je souhaiterai aussi remercier tous ceux qui ont contribué à l'ambiance au laboratoire, bien qu'elle se soit dégradée après le déménagement et la crise COVID. Merci à ces nombreuses personnes avec qui j'ai pu passer du temps au laboratoire et en dehors : Nicolas, Ayedah, Issam, Célia, Clarisse, Ulysse, Arthur, Léa, Julien, Aurélie, Noémie et les nombreuses autres personnes que j'ai pu oublier. En particulier, l'empereur des cookies, Nikolai 1^{er} du nom et grand maitre Pokémon, avec qui j'ai pu partager une thèse mais surtout d'innombrables moments marquant où l'on a fait les quatre cents coups. C'est en partie l'accomplissement de toutes ces idées puériles au laboratoire qui donne l'envie et la force de se lever tous les jours pour venir au labo. Merci à Ayedah, la cheffe de la bétonnière et reine des madeleines. Merci au Coach K. pour ses histoires toujours plus improbables les unes que les autres.

Enfin, je finirai par remercier ma famille et toutes les personnes qui m'ont soutenu, cette fin de thèse marque la fin d'un chapitre mais le début d'une nouvelle aventure.

Table des matières

Liste des abréviations	10
Introduction générale	15
CHAPITRE I : Complexes photochromes de ruthénium	19
I. Introduction au photochromisme	21
II. Complexes de Ru bi ou terpyridines	23
III. Complexes de type acétylure-Ru	29
IV. Complexes de Ru portant un ligand carbène <i>N</i> -hétérocyclique	31
V. Complexes de type arène-Ru	33
CHAPITRE II : Synthèse, structure et propriétés de complexes arène-ruthénium(II) portant un ligand azobenzène <i>o</i>-sulfonamide	41
I. Contexte des travaux : le photocontrôle de l'activité catalytique	43
II. Synthèse et propriétés photophysiques des azobenzènes <i>o</i> -sulfonamide	49
II.1. Synthèse des azobenzènes	49
II.2. Propriétés photophysiques et étude par calculs DFT et TD-DFT	50
III. Synthèse et propriétés photophysiques des complexes arène-Ru(II)	54
III.1. Complexes chloro-ruthénium	54
III.1.a. Synthèse	54
III.1.b. Propriétés photophysiques et étude par calculs DFT	56
III.2. Complexes cationiques aqua et portant un ligand phosphoré ou azoté	63
III.2.a. Synthèse et structure	63
III.2.b. Réactivité des complexes aqua	65
IV. Rationalisation des motifs de coordination observés par calculs DFT	74
V. Conclusion et perspectives	76

CHAPITRE III : Synthèse, structure et propriétés de complexes arène-ruthénium(II) portant un ligand dérivé de la 2,2'-azobispyridine	77
I. Introduction : les azopyridines comme ligands de métaux	78
II. Synthèse et propriétés photophysiques des ligands	81
II.1. Synthèse des ligands azobispyridines	81
II.1.a. Voie A : Approche par couplage oxydant	82
II.1.b. Voie B : Approche par réaction de substitution	83
II.1.c. Voie C : Approche par couplage réducteur	87
II.2. Propriétés photophysiques et calculs DFT et TD-DFT	87
III. Synthèse et propriétés photophysiques des complexes arène-Ru(II)	91
III.1. Synthèse des complexes	91
III.2. Propriétés photophysiques et calculs TD-DFT	95
III.3. Propriétés structurales des complexes par DRX et par DFT	100
III.3.a. Propriétés structurales des complexes par DRX	100
III.3.b. Propriétés structurales des complexes par DFT	103
IV. Étude de la réactivité des complexes de ruthénium	104
V. Conclusion et perspectives	111
CHAPITRE IV : Synthèse, propriétés et étude d'un polymère portant un motif azobenzène dans sa chaîne principale	113
I. Introduction : les polyazobenzènes	114
II. Étude des propriétés du polymère et comparaison avec le composé modèle	120
II.1. Synthèse du composé modèle	120
II.2. Étude des propriétés photophysiques	121
II.3. Étude des propriétés acido-basiques	122
III. Étude du composé modèle par calculs DFT et TD-DFT	125
IV. Conclusion	127
Conclusion générale	129
Partie expérimentale	132
I. Généralités	133
II. Procédures expérimentales	136

II.1.	Préparation des molécules décrites au chapitre II	136
II.2.	Préparation des molécules décrites au chapitre III	162
II.3.	Préparation des molécules décrites au chapitre IV	188
Annexes		192
I.	Optimisation des paramètres DFT et TD-DFT (chapitre II et III)	193
II.	Spectres d'absorption, TD-DFT et NTO des complexes arène-ruthénium(II) portant un ligand azobenzène <i>o</i> -sulfonamide	196
Références bibliographiques		201

Liste des abréviations

AB : azobenzène

aq. : de l'anglais « aqueous », aqueux

B3LYP : Becke-3 Parameter-Lee-Yang-Parr

bpy : 2,2'-bipyridine

bz : benzène

CCM : chromatographie sur couche mince

CPD : cyclophanediène

DAE : diaryléthène

DBU : diazabicycloundécène

DCM : dichlorométhane

DFT : de l'anglais « density functional theory », théorie de la fonctionnelle densité

DHA : dihydroazulène

DHP : dihydropyrène

DMAP : 4-diméthylaminopyridine

dppe : bis(diphénylphosphino)éthane

DRX : diffraction des rayons X

EA : acétate d'éthyle

Fc : ferrocène

hmbz : hexaméthylbenzène

HMDS : hexaméthylidisilazane

HTI : hémithioindigo

LMCT : de l'anglais « ligand to metal charge transfer », transfert de charge du ligand vers le métal

LTD : 2,6-lutidine

MC : mérocyanine

MCPAB : de l'anglais « main-chain polyazobenzene », polymère portant des azobenzènes dans sa chaîne principale

MHB : Morita-Baylis-Hillman

MLCT : de l'anglais « metal to ligand charge transfer », transfert de charge du métal vers le ligand

MMCT : de l'anglais « metal to metal charge transfer », transfert de charge du métal vers le métal

NTO : de l'anglais « natural transition orbital », orbitale de transition naturelle

p-cym : *para*-cymène

PE : petroleum ether

PET-RAFT : de l'anglais « Photo-induced Electron/energy Transfer-Reversible Additon/Fragmentation chain Transfer », transfert d'électron/énergie photo-induit - Transfert de chaîne par addition/fragmentation réversible

POP : polymère organique poreux

PPY : pyrrolidinyl pyridine

PSS : de l'anglais « photostationary state », état photostationnaire

quant. : quantitatif

RCM : de l'anglais « ring closing metathesis », métathèse par fermeture de cycle

réf. : référence

RMN : résonance magnétique nucléaire

ROMP : de l'anglais « ring opening metathesis polymerization », polymérisation par ouverture de cycle

SAM : de l'anglais « self-assembled monolayer », monocouche auto-assemblée

sat. : de l'anglais « saturated », saturée

SP : spiropyrane

SPY : 4-styrylpyridine

ta : température ambiante

TD-DFT : de l'anglais « time-dependent density functional theory », théorie de la fonctionnelle densité dépendante du temps

TFA : acide trifluoroacétique

THF : tétrahydrofurane

TMG : tétraméthylguanidine

TPP : tétraphénylporphyrine

tpy : terpyridine

UV-vis : ultraviolet-visible

VHF : vinylheptafulvène

Les molécules sont numérotées de manière indépendante dans les différentes parties, en utilisant les préfixes **A, B, C, D, E, M** et **P**.

Introduction générale

La manipulation de systèmes moléculaires par la lumière se révèle aujourd'hui comme une stratégie incontournable pour le contrôle spatial et temporel d'évènements à différentes échelles, conduisant à des systèmes « intelligents » aux applications dans des domaines aussi variés que la biologie, les sciences des matériaux ou la catalyse. Les complexes métalliques incorporant des ligands photochromes sont des candidats prometteurs pour ces applications, car les propriétés électroniques, optiques ou catalytiques intrinsèques du centre métallique peuvent être modulées par photocommutation du ligand. Les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont essentiellement concentrés sur la synthèse de ligands dérivés de l'azobenzène et leur incorporation dans des complexes de type η^6 -arène-ruthénium(II), ainsi que sur l'étude de ces espèces par spectroscopie d'absorption UV-vis, RMN, DRX et modélisation moléculaire par DFT et TD-DFT.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, la notion de photochromisme est introduite ainsi que ses grandeurs caractéristiques puis plusieurs exemples tirés de la littérature de complexes de ruthénium portant une variété de ligands photochromes sont décrits.

Le deuxième chapitre se focalise sur des complexes arène-ruthénium(II) portant des ligands azobenzènes *o*-sulfonamide. La synthèse et les propriétés des proligands substitués en position *ortho* de la liaison N=N par des groupements alkyles seront décrites avec des études de photoisomérisation par spectroscopie d'absorption et de modélisation moléculaire par DFT et TD-DFT. Des études similaires seront détaillées sur les chloro-complexes correspondants qui sont ensuite activés en aqua-complexes et mis en réaction avec des nucléophiles phosphorés ou azotés. Une comparaison des structures obtenues et résolues par DRX avec celles prédites par méthode DFT sera présentée.

Le troisième chapitre traite de complexes arène-ruthénium(II) portant des ligands azobispyridines. La synthèse et les propriétés des ligands substitués en position *para* de la pyridine par des groupements amines seront décrites avec des études de photoisomérisation par spectroscopie d'absorption et de modélisation moléculaire par DFT et TD-DFT. Les complexes arène-ruthénium(II) correspondants avec une variation du ligand arène (benzène, *para*-cymène, hexaméthylbenzène) et l'étude de leur comportement sous irradiation seront ensuite présentés. La stabilité relative des complexes de configuration *Z* en solution et sous irradiation sera décrite ainsi que leur réactivité vis-à-vis d'espèces électrophiles.

Enfin, le quatrième chapitre présente des travaux réalisés en collaboration avec le Pr. Muhua Huang du Beijing Institute of Technology (Pékin, Chine) et s'attache à l'étude spectroscopique des propriétés de photoisomérisation et acido-basiques d'un polymère portant des unités azobenzènes dans sa chaîne principale. Ce matériau montre un changement

de couleur réversible sous l'action de vapeurs d'acide ou de base et son mode d'action (plus particulièrement la détermination du site de protonation) a été élucidé par la synthèse et l'étude des propriétés d'un composé modèle.

CHAPITRE I : Complexes photochromes de ruthénium

I. Introduction au photochromisme

Les photochromes sont des composés qui peuvent passer d'une forme A vers une forme B de façon réversible sous l'effet d'une irradiation. Lorsque l'une de ces formes absorbe dans le visible, il peut en résulter un passage d'une espèce incolore à une espèce colorée (Figure 1).¹ Le retour de B vers A peut se faire de façon thermique (on parle alors de photochromisme de type T), ou de façon photochimique (on parle alors de photochromisme de type P). Quatre grandeurs caractéristiques définissent les propriétés d'un photochrome² : le coefficient d'extinction molaire ϵ , qui caractérise la capacité d'un composé à absorber la lumière; le temps de demi-vie $t_{1/2}$ de l'espèce B (dans le cas d'un photochrome de type T), qui détermine sa stabilité en solution, celle-ci étant dépendante du solvant et de la température; l'état photostationnaire (PSS, de l'anglais « Photostationary State ») à une longueur d'onde donnée, et enfin le rendement quantique de photochromisme $\Phi_{A \rightarrow B}$ qui correspond à la probabilité qu'un photon absorbé par l'espèce A conduise à la formation de l'espèce B (on peut, de la même manière, déterminer $\Phi_{B \rightarrow A}$).

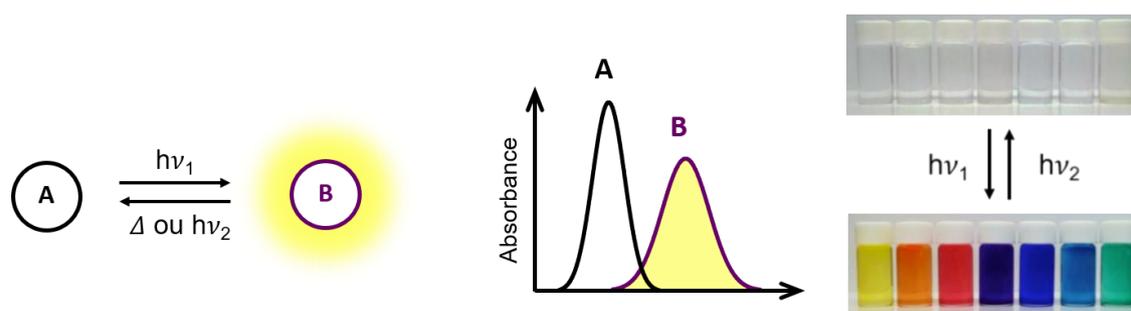


Figure 1 : Spectre d'absorption d'une molécule photochrome (gauche et centre) et changement de couleur de solutions de molécules photochromes (droite).¹

Il existe plusieurs grandes familles de composés photochromes telles que les azobenzènes (AB)³ et les hémithioindigos (HTI),⁴ les diaryléthènes (DAE),^{1, 5} le couple dihydropyrène/cyclophanediène (DHP/CPD),⁶ le couple spiroprane/mérocyanine (SP/MC)⁷ et le couple dihydroazulène/vinylheptafulvène (DHA/VHF)⁸ (Schéma 1). L'irradiation de ces

¹ M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.

² K. Nakatani, J. Piard, P. Yu, R. Métivier, *Photochromic materials: preparation, properties and applications*, 1st Edition, Tian H., Zhang J. (eds.), Wiley-VCH, **2016**

³ F. Hamon, F. Djedaini-Pilard, F. Barbot, C. Len, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10105–10123.

⁴ S. Wiedbrauk, H. Dube, *Tet. Lett.* **2015**, *56*, 4266–4274.

⁵ Z. Li, C. He, Z. Lu, P. Li, Y.-P. Zhu, *Dyes Pigm.* **2020**, *182*, 108623.

⁶ M. A. L. Sheepwash, R. H. Mitchell, C. Bohne, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4693–4700.

⁷ a) T. Hirakura, Y. Nomura, Y. Aoyama, K. Akiyoshi, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1804–1809, b) L. Kortekaas, W. R. Browne, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3406–3424.

⁸ L. Gobbi, P. Seiler, F. Diederich, V. Gramlich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 743–777.

composés peut conduire à l'isomérisation d'une double liaison (AB et HTI) ou à l'ouverture/fermeture de cycle (DAE, DHP/CPD, SP/MC et DHA/VHF).⁹ Cette isomérisation induit aussi bien des changements stériques (rotation d'une partie de la molécule) qu'électroniques (modification de la conjugaison de la molécule). C'est en exploitant ces différences de propriétés induites par irradiation que des applications se sont développées.

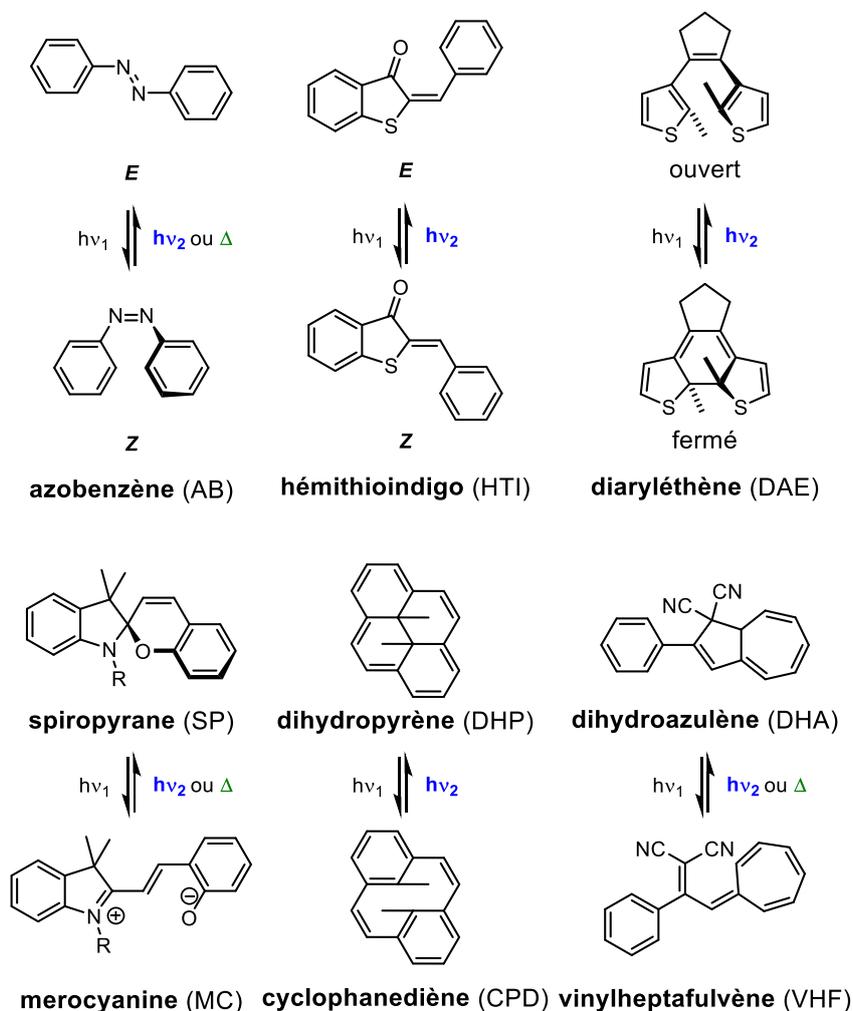


Schéma 1 : Grandes familles de composés photochromes.

Parmi celles-ci, la modulation des propriétés des complexes métalliques, particulièrement du ruthénium, a fait l'objet de nombreux travaux dont plusieurs exemples sont détaillés ci-après.¹⁰

⁹ M. Kathan, S. Hecht, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5536–5550.

¹⁰ Revues sur les complexes photochromes de métaux: a) H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1468–1475, b) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 463–488, c) C.-C. Ko, V. W.-W. Yam, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 149–159, d) I. Chakraborty, S. J. Carrington, P. K. Mascharak, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2603–2611, e) H. Nishihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2004**, *77*, 407–428, f) S. Kume, H. Nishihara, *Dalton Trans.* **2008**, *25*, 3260–3271, g) M. Akita, *Organometallics*

II. Complexes de Ru bi ou terpyridines

Des complexes portant un ruthénium¹¹ (**A1f1**) ou deux ruthéniums¹² (**A1f2** et **A1f3**) coordonnés à des 2,2'-bipyridines (bpy) et pontés par un spiropyrane ont été développés par les équipes de De Cola et Hartl (Schéma 2). La première génération de complexe portant seulement un ruthénium **A1f1** a montré des propriétés de photo et électrocommutation. Une irradiation à 334 nm permet l'ouverture du spiropyrane **A1f1** en **A1o1** jusqu'à atteindre un état photostationnaire (PSS) à 334 nm (**A1f1/A1o1** : 68/32) (Figure 2a). A titre de comparaison, la même étude a été effectuée sur le spiropyrane bipyridine **A1f0** qui montre une conversion en merocyanine de 90%. L'efficacité moindre d'ouverture observée dans le cas de **A1f1** peut être expliquée par un transfert d'énergie entre l'état excité réactif du spiropyrane et l'état de transfert de charge non réactif du ruthénium vers la bipyridine (MLCT). Le comportement électrochimique de **A1f1** a ensuite été étudié, et sa réduction à un électron conduit au radical **A1f1•** tandis que deux oxydations successives de **A1f1** conduisent d'abord à un intermédiaire non déterminé **X₀** puis à **A1o1** (Figure 2b). En comparant ces propriétés avec celles du spiropyrane **A1f0**, il apparaît que la présence du métal n'impacte pas l'électrocommutation. Dans un second temps, le système a été complexifié avec l'ajout d'un deuxième ruthénium (**A1f2** et **A1f3**). Malheureusement, ces complexes dinucléaires ne montrent ni photo, ni électrocommutation, l'hypothèse proposée par les auteurs indique que le groupement nitro du spiropyrane joue un rôle primordial dans l'ouverture du cycle en merocyanine et que son absence modifie les propriétés de l'état excité.

2011, 30, 43–51, h) B. Tylkowski, A. Trojanowska, V. Marturano, M. Nowak, L. Marciniak, M. Giamberini, V. Ambroggi, P. Cerruti, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 351, 205–217, i) S. Samanta, P. Ghosh, S. Goswami, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 2213.

¹¹ R. T. F. Jukes, B. Bozic, F. Hartl, P. Belser, L. De Cola, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8326–8341.

¹² R. T. F. Jukes, B. Bozic, P. Belser, L. De Cola, F. Hartl, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1711–1721.

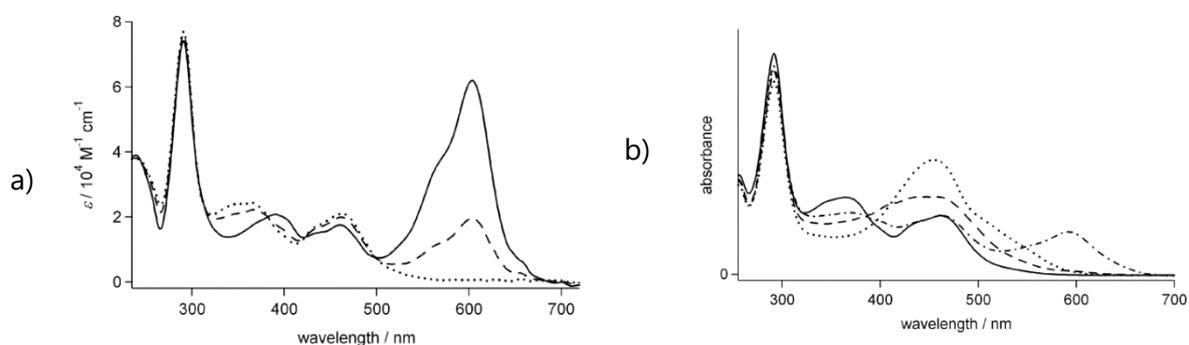
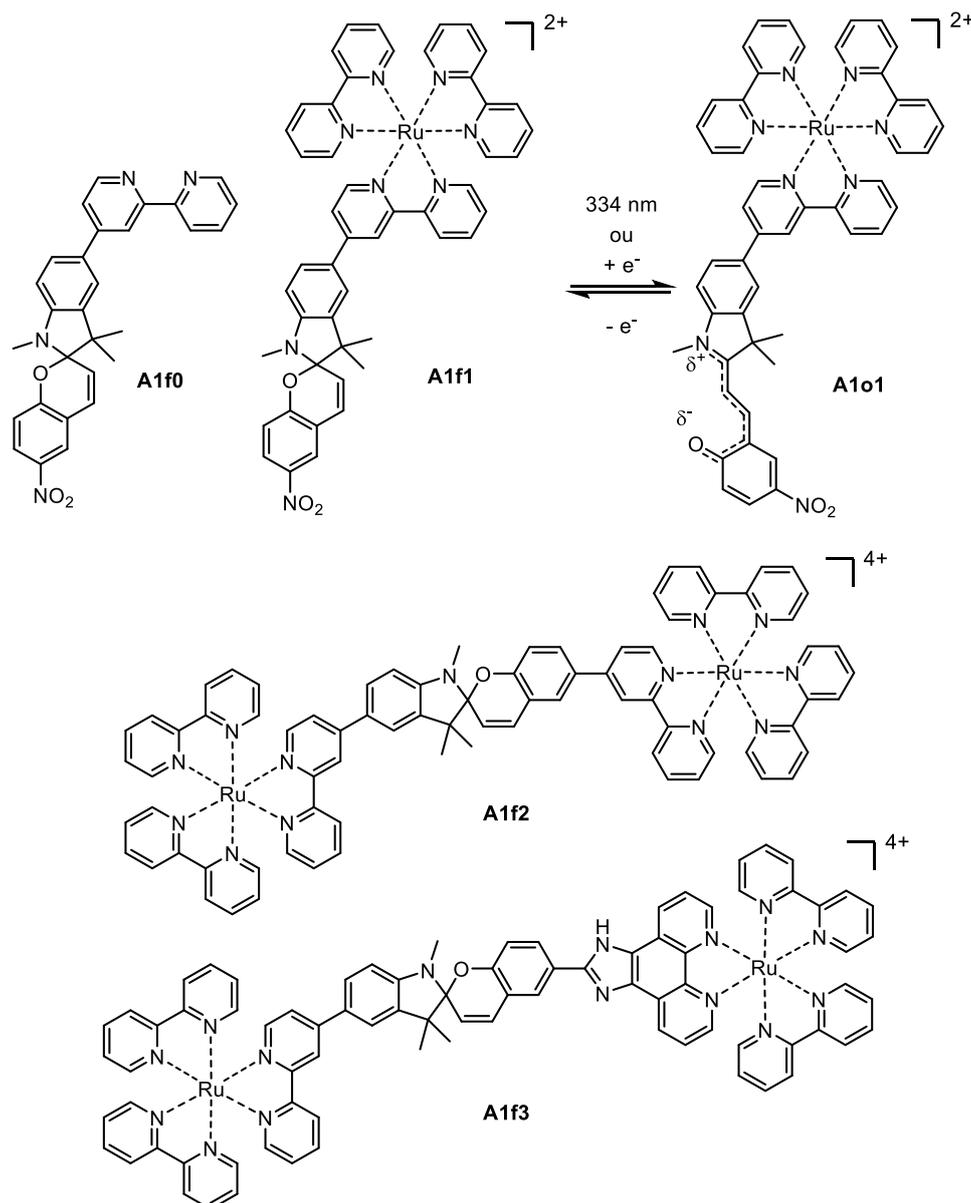


Figure 2 : a) Spectres d'absorption de **A1f1** (•••), du PSS₃₃₄ (---, **A1f1/A1o1** : 68/32), de **A1o1** (—, spectre théorique calculé par TD-DFT) dans le THF et b) spectres d'absorption de **A1f1** (—), **A1f1•** (•••), **X₀** (---) et du mélange de **A1f1/A1o1** obtenu suite à l'oxydation de **X₀** (-•-). *Adaptée de la réf. 11.*

Le complexe **A2f**, comportant deux unités Ru(tpy) connectées par un motif diméthylhydropyrène (DHP) a été synthétisé et étudié par l'équipe de Royal, Loiseau et Deronzier (Schéma 3).¹³ Le DHP **A2f** montre bien des propriétés photochromes puisque après irradiation à $\lambda > 490$ nm, il s'ouvre en CPD **A2o** avec une conversion estimée supérieure à 85% et revient à sa forme initiale **A2f** après irradiation à 254 nm (Figure 3). Il est à noter que l'efficacité de cette réaction photochrome est diminuée par rapport au ligand DHP non complexé au ruthénium ce qui peut s'expliquer par une superposition de la bande MLCT du Ru(tpy) avec la bande de basse énergie du DHP. De plus, la stabilité thermique de **A2o** a été comparée à celle du CPD non complexé au ruthénium et elle est diminuée d'un facteur 4 ($t_{1/2}(\mathbf{A2f}) = 30,4$ min vs $t_{1/2}(\text{CPD}) = 123,3$ min dans l'acétronitrile à 318K).

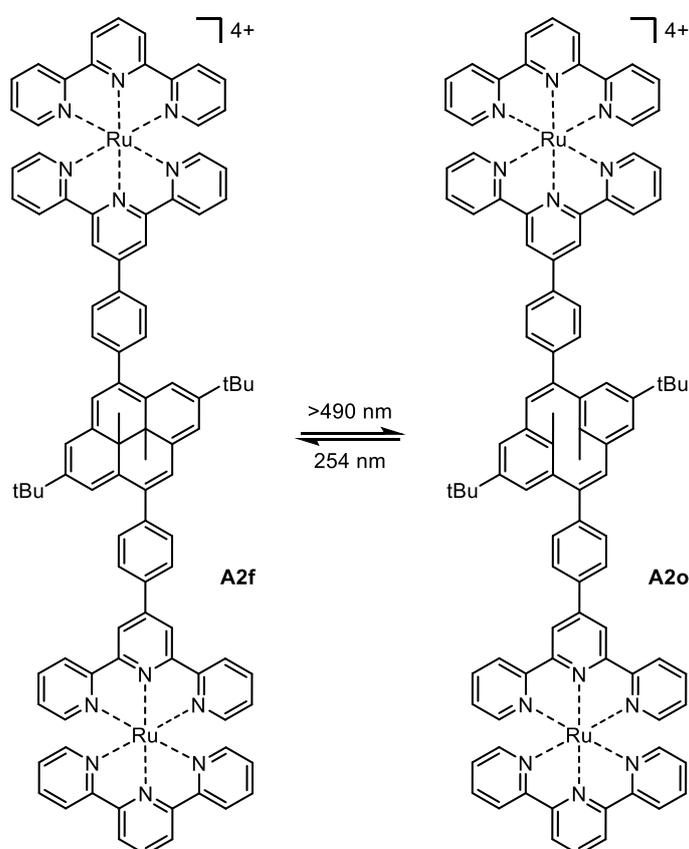


Schéma 3 : Ru(tpy) lié par un DHP et son ouverture en CPD après irradiation dans le visible. *Adapté de la réf. 13.*

¹³ N. Vilà, G. Royal, F. Loiseau, A. Deronzier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10581–10591.

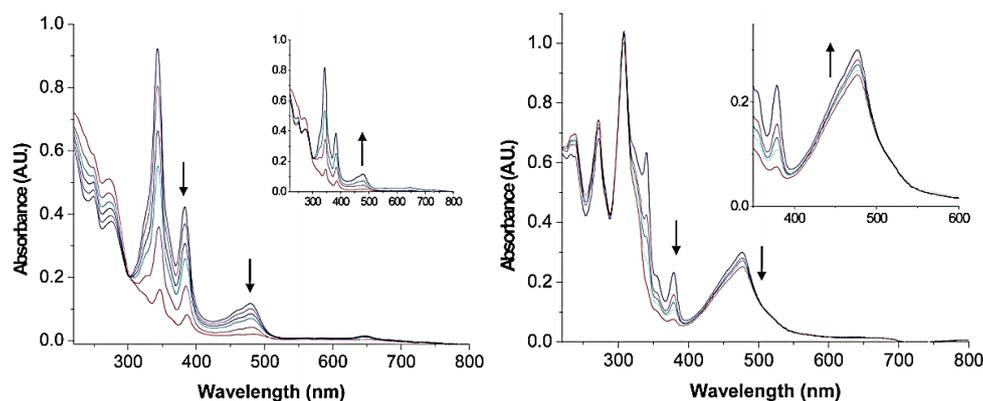


Figure 3 : Évolution des spectres d'absorption du DHP non complexé (gauche) et de **A2f** (droite) sous irradiation à $\lambda > 490$ nm puis à 254 nm (encart) dans l'acétonitrile. *Adaptée de la réf. 13.*

La deuxième génération de Ru(tpy)-DHP développée par Boggio-Pasqua, Saint-Aman et Royal¹⁴ est liée par un groupement pyridinium électroattracteur. Deux types de complexes ont été synthétisés, un premier avec deux Ru(tpy) latéraux et un DHP central **A3fa** et un deuxième avec deux DHP latéraux **A3fb** et un Ru(tpy) central (Figure 4). L'insertion du connecteur pyridinium entraîne un déplacement bathochrome des bandes d'absorption correspondant au DHP. Une irradiation à $\lambda > 630$ nm dans l'acétonitrile entraîne la photoisomérisation totale des DHP **A3fa** et **A3fb** en CPD **A3oa** et **A3ob** correspondant (Figure 5). La réaction retour se fait avec une irradiation à 366 nm ou thermiquement. Cette réaction photochrome a une bonne résistance à la fatigue (10 cycles). La présence du pyridinium accélère la réaction de photoisomérisation ($PSS_{630} = \mathbf{A2f/A2o} : 15/85$ vs $PSS_{630} = \mathbf{A3f/A3o} : 0/100$) alors que la présence du ruthénium diminue modérément l'efficacité de l'ouverture du DHP.

¹⁴ M. Jacquet, F. Lafalet, S. Cobo, F. Loiseau, A. Bakkar, M. Boggio-Pasqua, E. Saint-Aman, G. Royal, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 4357–4368.

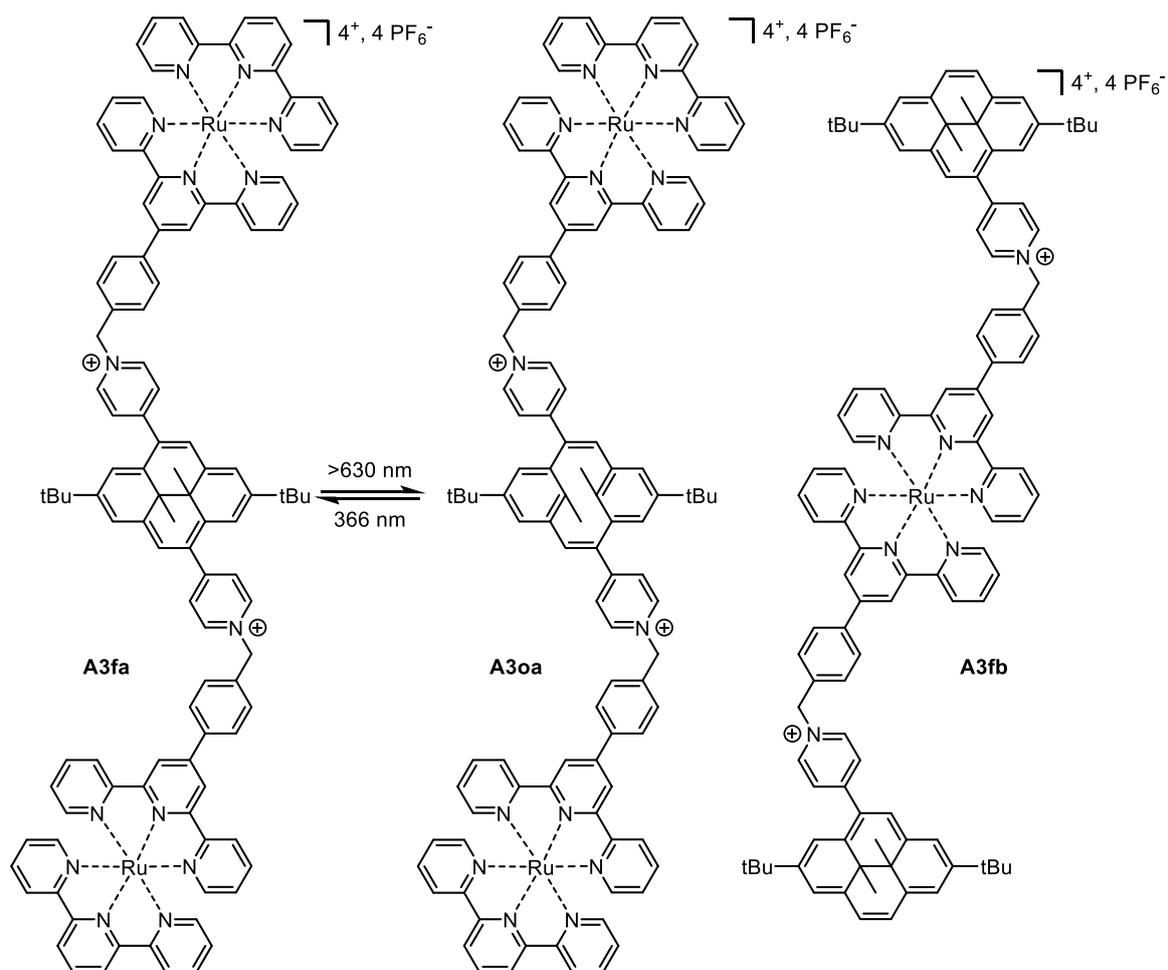


Figure 4 : Ru(tpy) avec un connecteur pyridinium et son ouverture en CPD après irradiation dans le visible.
Adaptée de la réf. 14.

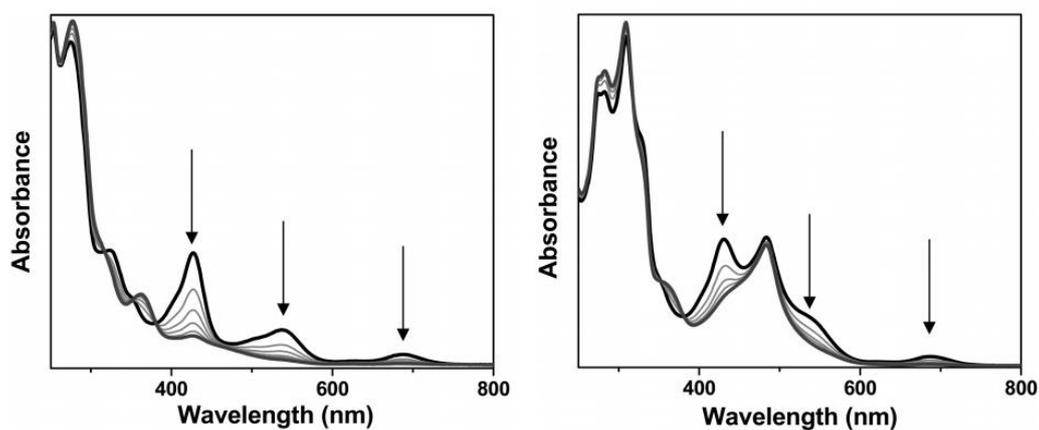


Figure 5 : Évolution des spectres d'absorption du DHP non complexé (gauche) et de **A3fa** (droite) sous irradiation à $\lambda > 630\text{ nm}$ dans l'acétonitrile. Adaptée de la réf. 14.

Le dernier exemple développé par cette équipe est très similaire au système précédent **A3fa** à la différence que le Ru(tpy) est remplacé par un Ru(bpy) (Schéma 4).¹⁵ Cette modification entraîne un déplacement de la longueur d'onde d'absorption qui permet de réaliser la fermeture du CPD **A4o** dans le visible à 460 nm avec une conversion de 94% (Figure 6). Le système résultant **A4f/A4o** est réversible avec de la lumière visible (**A4f**→**A4o** à $\lambda > 630$ nm avec une conversion quantitative) et résistant à la fatigue (10 cycles). Les spectres d'absorption explicités par des études TD-DFT montrent trois bandes correspondant à des transitions π - π^* provenant du pyridinium-DHP, similaire aux bandes du ligand non complexé. Ici, le métal n'a pas d'effet sur l'absorption du DHP. Une quatrième bande centrée à 456 nm est impliquée dans une MLCT. Ainsi l'insertion du Ru(bpy) en tant que photosensibilisateur permet de peupler l'état triplet du DHP et donc d'améliorer le PSS₄₆₀ du couple CPD/DHP de 80% (ligand non complexé) à 94% (**A4o/A4f**).

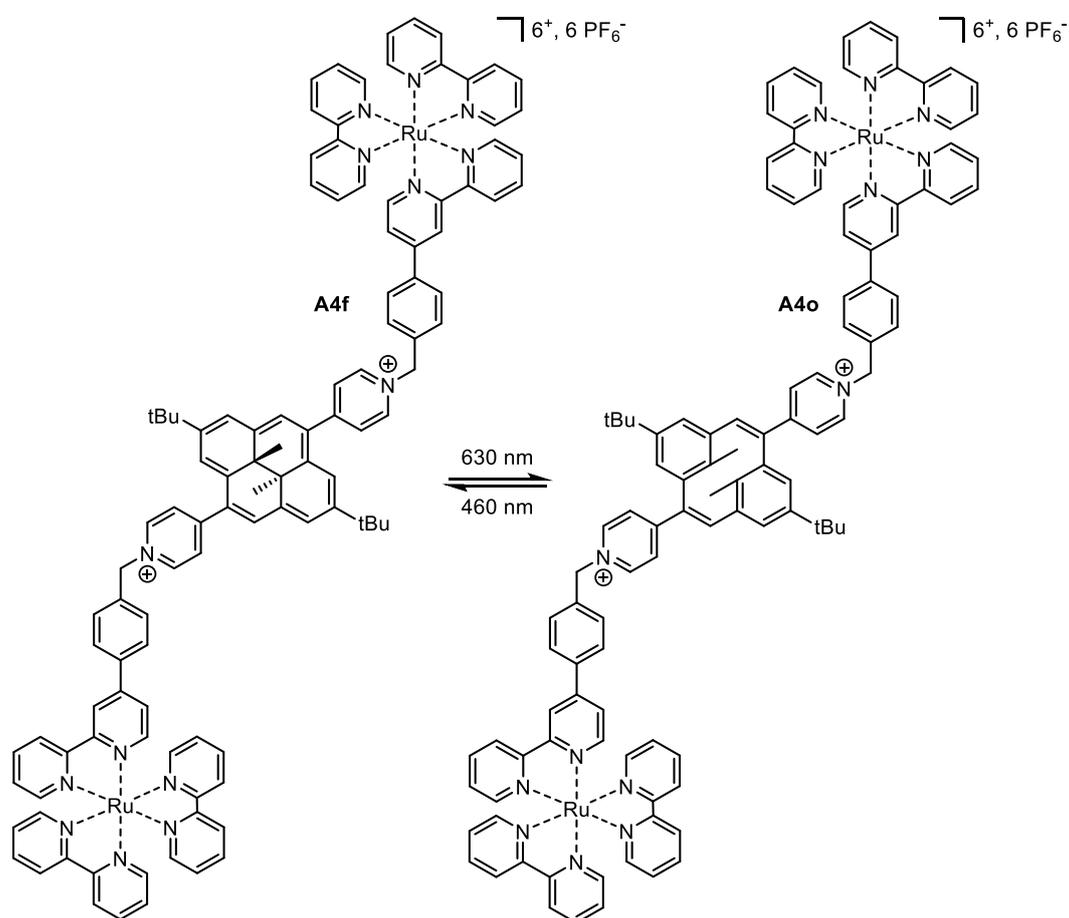


Schéma 4 : Ru(bpy) avec un connecteur pyridinium vers un DHP et sa photoisomérisation dans le visible. *Adapté de la réf. 15.*

¹⁵ M. Jacquet, L. M. Uriarte, F. Lafalet, M. Boggio-Pasqua, M. Sliwa, F. Loiseau, E. Saint-Aman, S. Cobo, G. Royal, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2682–2688.

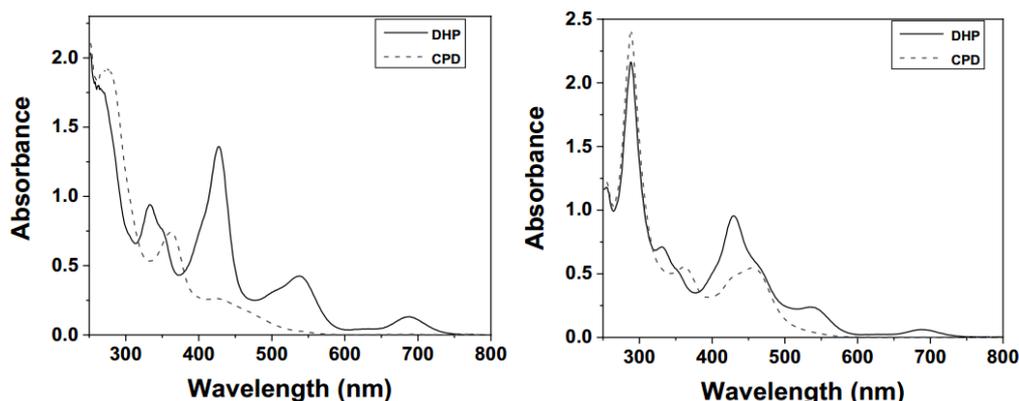


Figure 6 : Spectres d'absorption du DHP non complexé (gauche) et de **A4f** (droite) (–) et les PSS₆₃₀ (– –) dans l'acétonitrile. Adaptée de la réf. 15.

III. Complexes de type acétylure-Ru

Le premier exemple, développé par les équipes de Norel, Rigaut et Lagrost, s'appuie sur les propriétés électrochimiques du ruthénium pour avoir un système photo et électrostimulable.¹⁶ Le composé **A5o**, comportant deux acétylures de ruthénium liés à un DAE ainsi qu'une partie hexylthiol a fait l'objet d'études approfondies pour connaître son comportement sous l'action de photons ou d'électrons (Schéma 5). Une irradiation à 350 nm de **A5o** entraîne la fermeture du DAE et la formation progressive de **A5f** jusqu'à la disparition totale de **A5o** (Figure 7). La réaction retour, par irradiation à 750 nm conduit à la forme ouverte **A5o**, de manière quantitative. Le comportement électrochimique de ce complexe a d'abord été étudié sur la forme **A5o**. Ce dernier subit une réduction à deux électrons à 0,43 V/SCE, conduisant à **A5o**²⁺ qui se convertit spontanément en **A5f**²⁺ par couplage radicalaire. La réaction électrochimique de **A5f** à 0,06 V/SCE et 0,19 V/SCE, se déroule en revanche en deux transferts successifs d'un électron pour donner **A5f**⁺ et **A5f**²⁺. Des expériences similaires ont ensuite été effectuées après l'incorporation de ce complexe en monocouches auto assemblées (SAM) sur des électrodes d'or grâce à la partie hexylthiol. Ces SAM gardent des propriétés similaires aux composés **A5o** et **A5f** en solution.

¹⁶ A. Mulas, X. He, Y.-M. Hervault, L. Norel, S. Rigaut, C. Lagrost, *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 10205–10214.

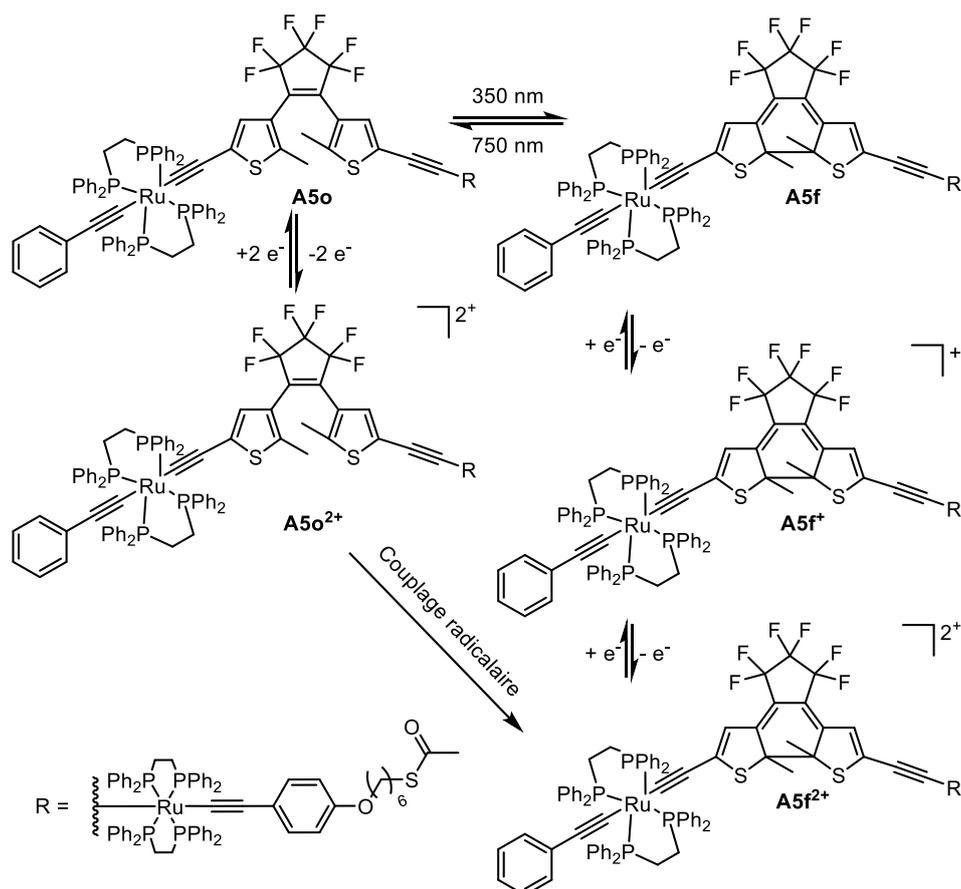


Schéma 5 : Transformations du complexe **A5** après apport d'électrons ou de photons. *Adapté de la réf. 16.*

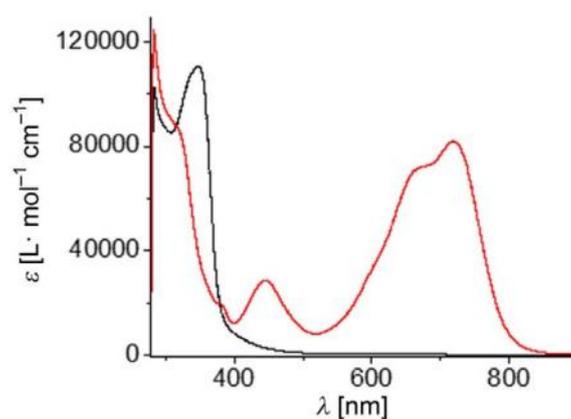


Figure 7 : Spectres d'absorption de **A5o** (noir) et du PSS₃₅₀ (rouge) dans le toluène. *Adaptée de la réf. 16.*

Un autre exemple comportant cette fois un motif chloro-acétylure de ruthénium lié à un spiropyrane a été étudié par l'équipe de Koutsantonis.¹⁷ Une irradiation à 254 nm conduit à l'ouverture du spiropyrane **A6f** en merocyanine **A6o** (Schéma 6). La complexation avec le ruthénium permet d'augmenter la demi-vie de la merocyanine **A6o** d'un facteur 22 par rapport

¹⁷ M. C. Walkey, L. T. Byrne, M. J. Piggott, P. J. Low, G. A. Koutsantonis, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 8812–8815.

à la mérocyanine non complexée **A7o**. Cette augmentation de stabilité peut s'expliquer par le caractère donneur d'électron du ruthénium qui permet de stabiliser la charge positive de l'azote.

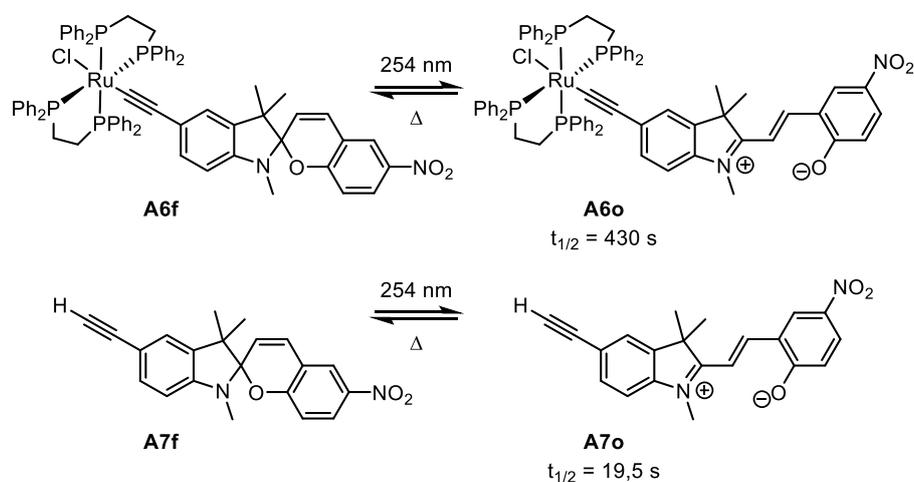


Schéma 6 : Photoisomérisation du complexe Ru-spiropyrane et demi-vie de la mérocyanine dans le THF à 20°C. Adapté de la réf. 17.

IV. Complexes de Ru portant un ligand carbène *N*-hétérocyclique

L'équipe de Bielawski a décrit le seul exemple d'un catalyseur de type Hoveyda-Grubbs comportant un ligand photocommutable dont la forme permet de contrôler le type de réaction de métathèse (Schéma 7).¹⁸ Ainsi, le complexe peut passer d'une forme ouverte **A8o** à une forme fermée **A8f** sous irradiation à 313 nm avec une conversion de 68% et revenir à son état initial après irradiation à $\lambda > 500$ nm avec une conversion de 91% (Figure 8). Les deux formes sont actives en catalyse de formation de cycle par métathèse (RCM) et polymérisation par ouverture de cycle (ROMP) avec toutefois des vitesses relatives inversées ($k_{\text{RCM}}/k_{\text{ROMP}} = 2,1$ pour **A8f** et $k_{\text{RCM}}/k_{\text{ROMP}} = 0,66$ pour **A8o**). Un contrôle du type de réaction de métathèse est donc possible en fonction de la longueur d'onde d'irradiation.

¹⁸ A. J. Teator, H. Shao, G. Lu, P. Liu, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2017**, 36, 490–497.

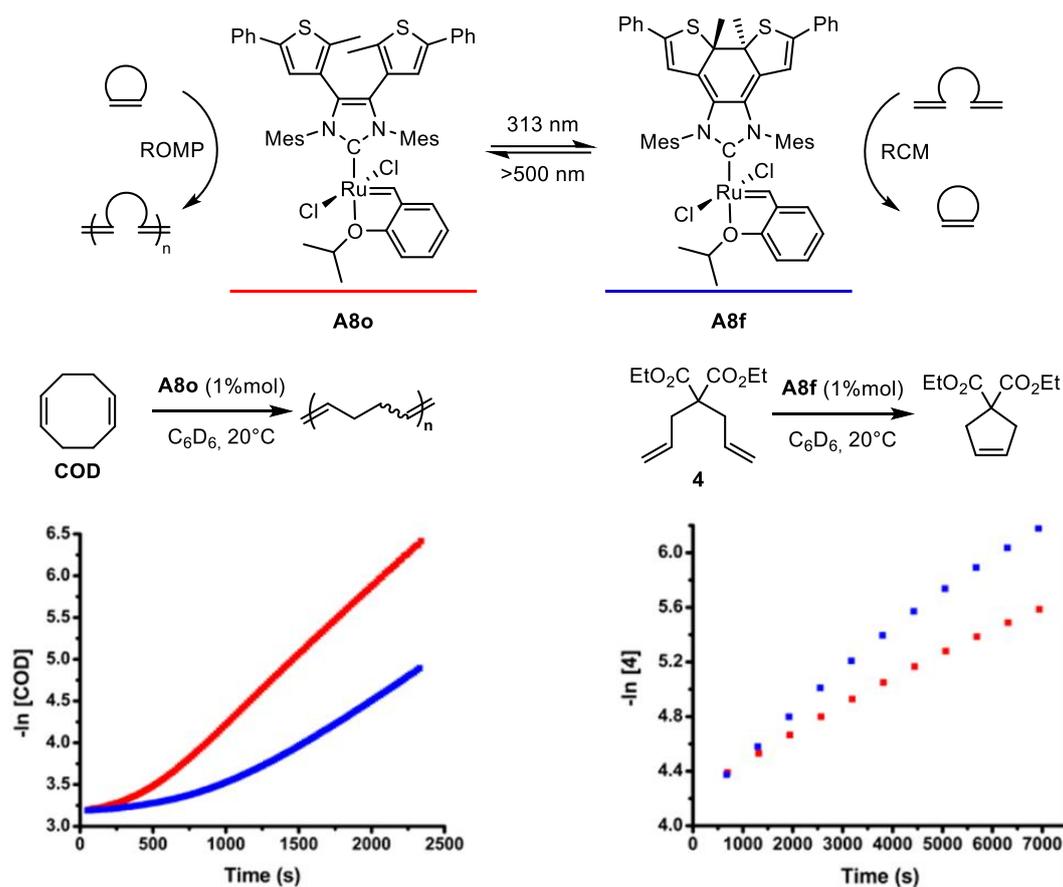


Schéma 7 : Contrôle du type de réaction de métathèse (gauche : RCM, droite : ROMP) en fonction de l'état d'isomérisation de **A8** (rouge : forme ouverte, bleu : forme fermée). Adapté de la réf. 18.

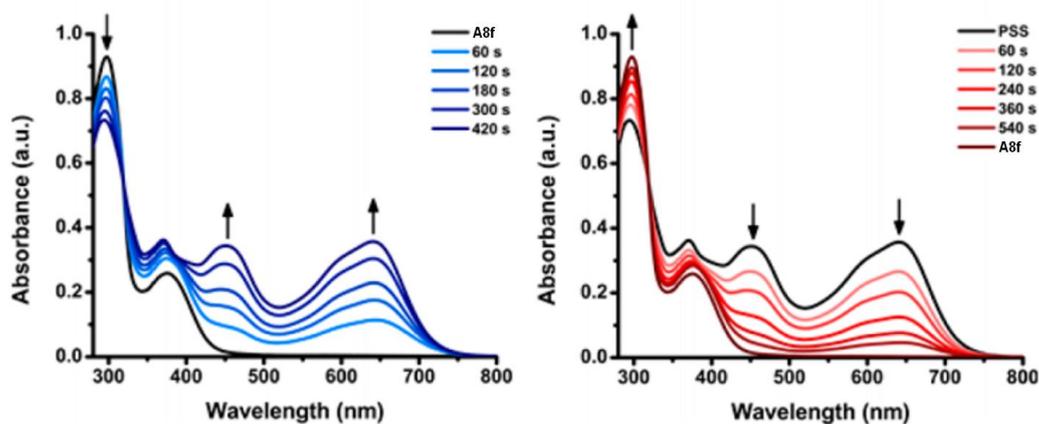


Figure 8 : Évolution du spectre d'absorption de **A8f** et du **PSS**_{>500} (**A8o/A8f** : 91/9) après irradiation à $\lambda > 500$ nm (gauche) et du **PSS**₃₁₃ (**A8o/A8f** : 32/68) après irradiation à 313 (droite) dans C_6H_6 . Adaptée de la réf. 18.

V. Complexes de type arène-Ru

L'équipe de Lapinte et d'Akita¹⁹ a décrit des complexes de type **A9o/A9f**, combinant deux arène-ruthénium et un DAE (Schéma 8). Ces complexes montrent des propriétés de photochromisme avec une conversion quantitative pour la réaction de fermeture de **A9o** en **A9f** après irradiation à $\lambda < 360$ nm et pour la réaction d'ouverture de **A9f** en **A9o** après irradiation à $\lambda > 560$ nm (Figure 9). L'association avec des ruthéniums permet d'avoir de nouvelles propriétés d'électrochromisme absentes sur le ligand DAE seul. Ainsi, l'oxydation à deux électrons de **A9o** conduit à la formation d'un système bi-radicalaire qui se réarrange spontanément en un composé **A9f²⁺** comportant un cycle DAE fermé et un motif vinylidène. La réduction à deux électrons de ce complexe conduit à l'espèce **A9f**.

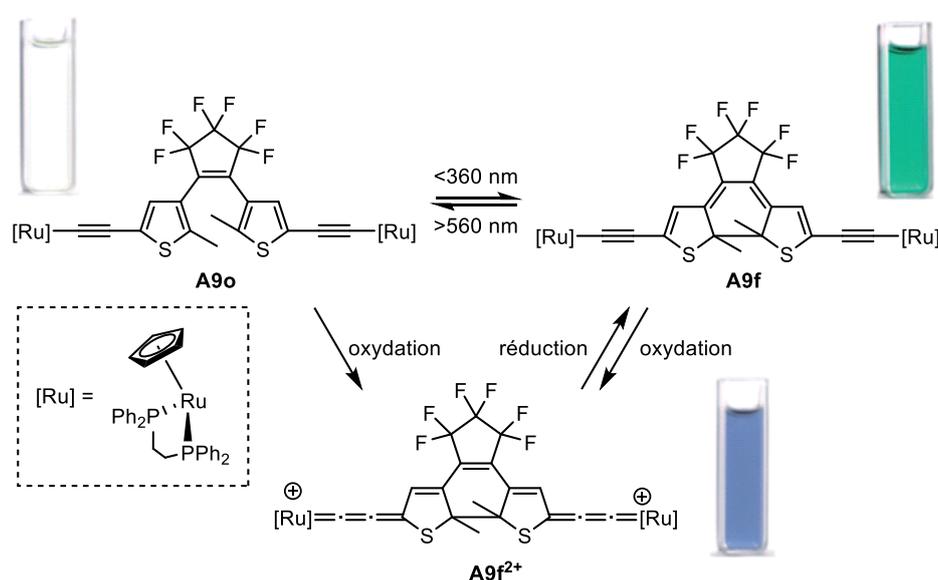


Schéma 8 : Complexe de type arène-Ru **A9** portant un DAE ainsi que sa photo et électroisomérisation. Adapté de la réf. 19.

¹⁹ Y. Tanaka, T. Ishisaka, A. Inagaki, T. Koike, C. Lapinte, M. Akita, *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 4762–4776.

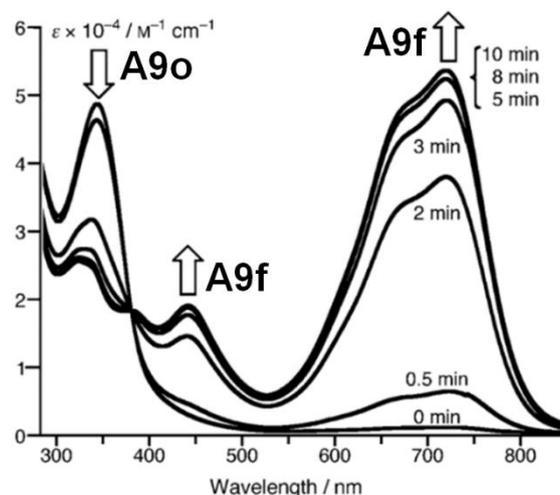


Figure 9 : Évolution du spectre d'absorption de **A9o** vers **A9f** après irradiation dans l'UV dans le THF. *Adaptée de la réf. 19.*

Un système similaire de type $\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{Ru}$ lié à un photochrome dihydroazulène (DHA) **A10** a été décrit par l'équipe de Kadziola et Nielsen (Schéma 9).²⁰ Ce complexe **A10** peut passer par six états en fonction du stimulus qui lui est appliqué : photon, électron ou proton H^+ . La forme (A) est inerte photochimiquement mais peut être oxydée électrochimiquement (Ru^{II} vers Ru^{III}) et former un vinylidène (F). Ce dernier est converti totalement sous irradiation à 400 nm en vinylheptafulvène VHF (E), qui peut être réduit électrochimiquement en alcyne (D). De plus, la protonation de (A) en présence d'acide trifluoroacétique (TFA) entraîne une transformation de l'alcyne en vinylidène (B) qui peut s'ouvrir sous irradiation à 399 nm en vinylheptafulvène VHF (C) (Figure 10). Ce dernier peut revenir thermiquement vers (B) ($t_{1/2} = 118$ min à 25°C dans l'acétonitrile) ou réagir avec l'hexaméthylsilazane (HMDS) pour redonner l'alcyne (D) qui revient à l'état initial (A) thermiquement ($t_{1/2} = 206$ min à 25°C dans l'acétonitrile). Par ailleurs, les auteurs ont calculé le pourcentage de régénération après un cycle de type $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{A}$ qui est de 78% alors qu'il est de 59% pour un cycle de type $\text{A} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{E} \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{A}$.

²⁰ A. Vlasceanu, C. L. Andersen, C. R. Parker, O. Hammerich, T. J. Morsing, M. Jevric, S. Lindbaek Broman, A. Kadziola, M. B. Nielsen, *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 7514–7523.

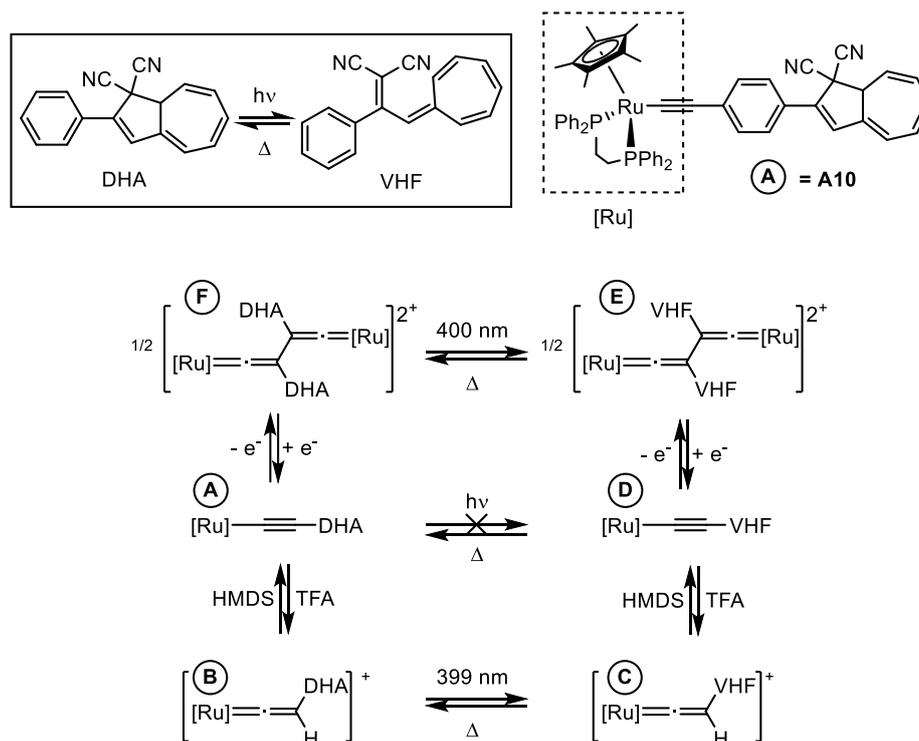


Schéma 9 : Photoisomérisation du dihydroazulène (DHA) en vinylheptafulvène (VHF) (haut) et complexe **A10** de type arène-Ru portant un DHA (haut) ainsi que ses six états accessibles par différents stimuli : photon, électron, proton H^+ (bas). *Adapté de la réf. 20.*

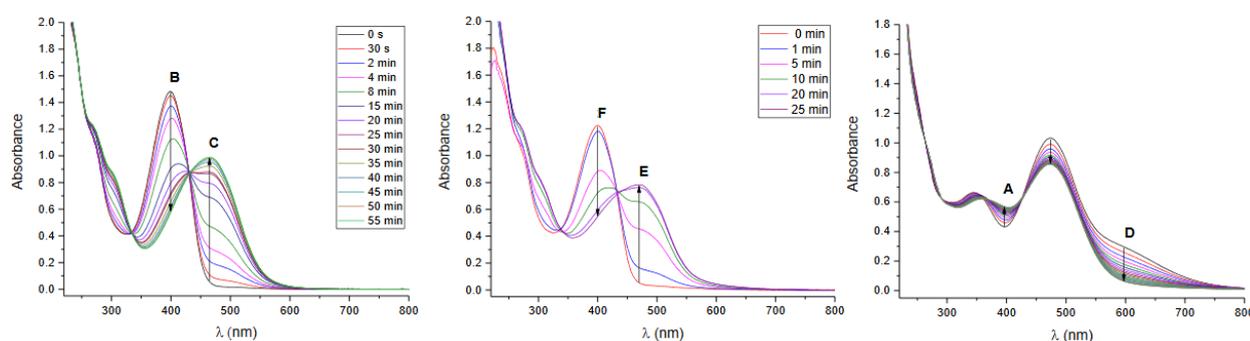


Figure 10 : Évolution des spectres d'absorption de **A10** des états B→C sous irradiation à 399 nm (gauche), F→E sous irradiation à 400 nm (centre) et D→A à température ambiante (droite) dans l'acétonitrile. *Adaptée de la réf. 20.*

Une structure originale dans laquelle un groupement arène du photochrome est directement coordonné au centre métallique a été décrite par l'équipe d'Akita (Schéma 10).²¹ La merocyanine **E-A11** est ainsi isomérisée sous irradiation à la lumière visible (lampe Xe) en **Z-A11** qui se cyclise rapidement en deux diastéréoisomères **A11f1** et **A11f2** (Figure 11) avec une conversion totale. Ces diastéréoisomères sont en équilibre à travers la forme **Z-A11**. Une irradiation dans l'UV du mélange **A11f1/A11f2** conduit à un retour à **E-A11** avec une

²¹ A. Moriuchi, K. Uchida, A. Inagaki, M. Akita, *Organometallics* **2005**, *24*, 6382–6392.

conversion de 66%.

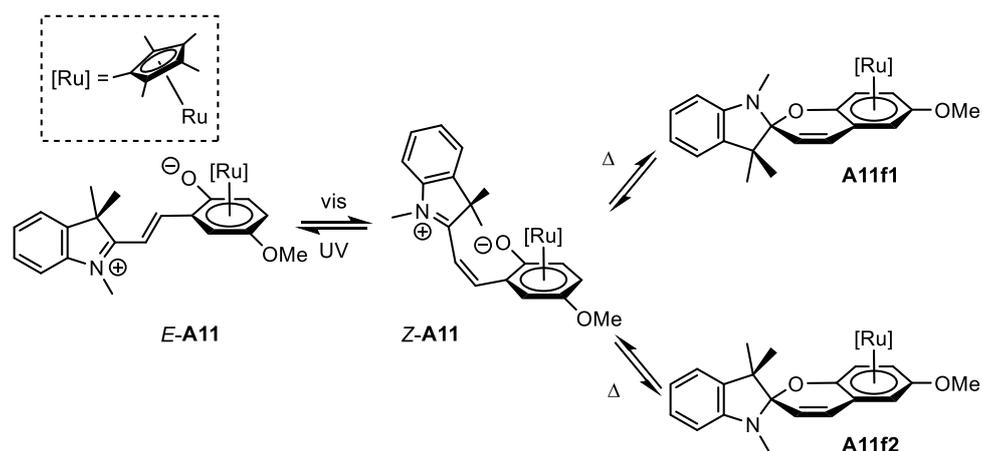


Schéma 10 : Complexe **A11** de type arène-Ru directement lié à une merocyanine et sa photoisomérisation vers ses formes spiropyranes **A11f1** et **A11f2**. Adapté de la réf. 21.

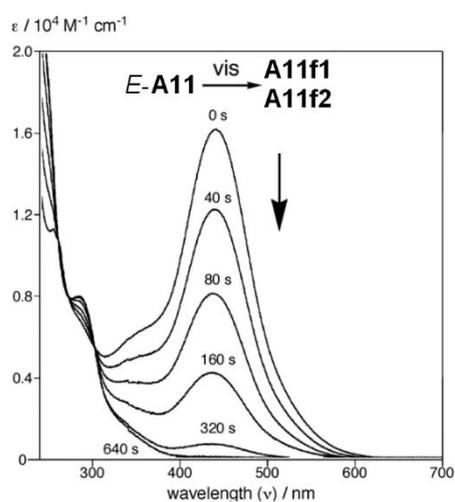


Figure 11 : Évolution du spectre d'absorption de *E*-**A11** après irradiation dans le visible. Adaptée de la réf. 21.

D'autres complexes, comportant des ligands de type anthraquinone ou benzimidazole liés à un azobenzène ont été étudiés par l'équipe de Das²² et montrent des propriétés distinctes. Les complexes à base d'anthraquinone de type *E*-**A12** subissent sous irradiation UV (254 nm) une photoisomérisation en isomère *Z*-**A12** qui ne revient pas thermiquement vers sa forme initiale *E*-**A12** (Schéma 11a et Figure 12)

²² D. Phapale, D. Das, *J. Organomet. Chem.* **2020**, 913, 121203.

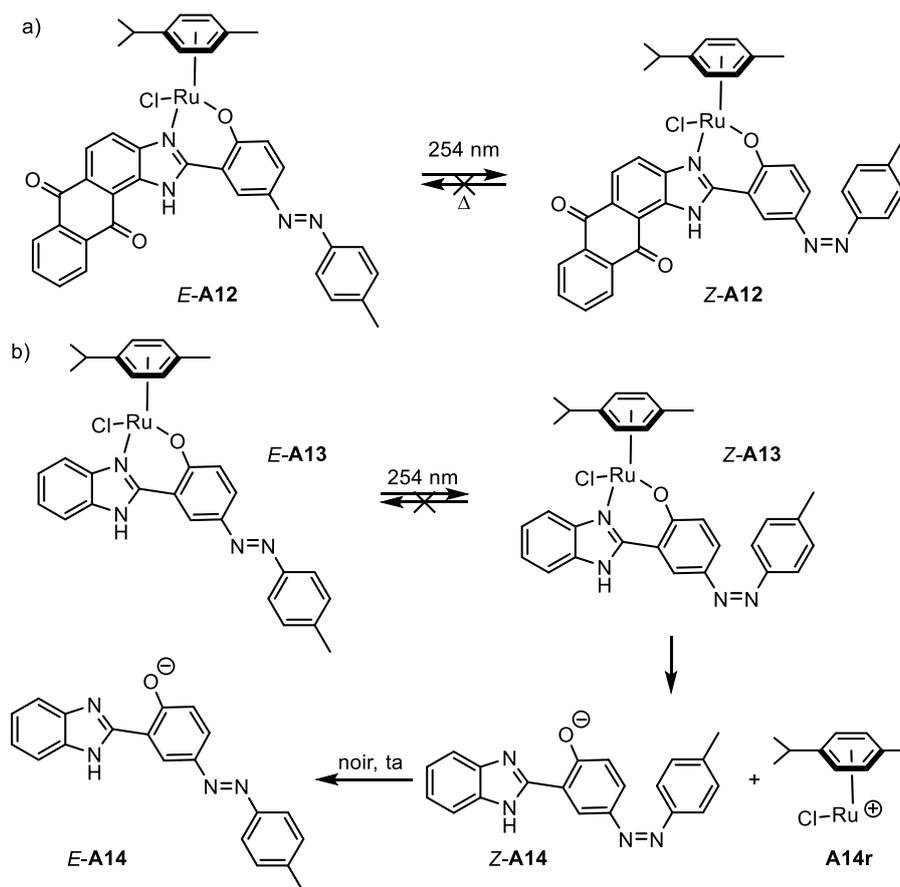


Schéma 11 : a) Photoisomérisation irréversible du complexe *E-A12* à base d'antraquinone et b) photodissociation du complexe *E-A13* à base de benzimidazole. Adapté de la réf. 22.

Les complexes à base de benzimidazole ont un comportement différent, l'irradiation de *E-A13* à 254 nm entraîne son isomérisation en *Z-A13* qui se dégrade ensuite (Schéma 11b et Figure 12). L'hypothèse avancée par les auteurs est que la formation photoinduite de *Z-A13* est rapidement suivie de sa dissociation en un complexe de type arène-ruthénium **A14r** et en ligand benzimidazole *Z-A14*, qui revient thermiquement vers sa forme *E-A14*.

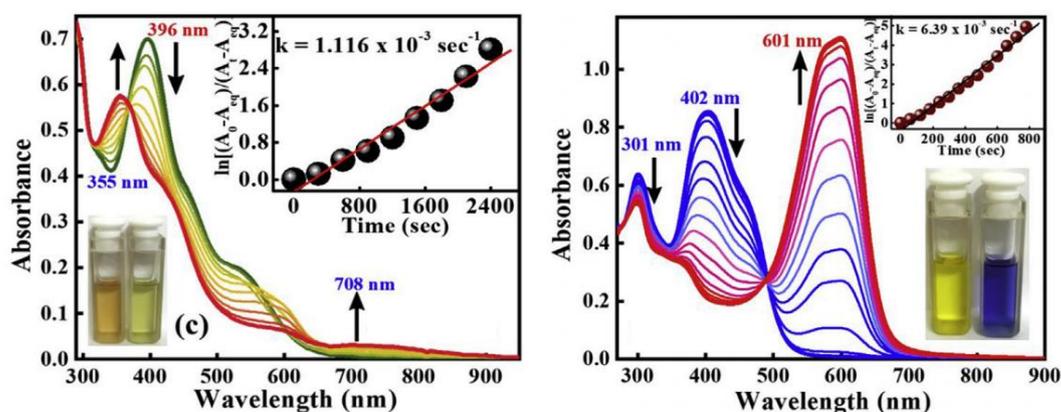


Figure 12 : Évolution des spectres d'absorption de *E-A12* (gauche) et *E-A13* (droite) sous irradiation à 254 nm dans le DCM. Adapté de la réf. 22.

Enfin, plusieurs complexes arène-ruthénium de type **A16** comportant des ligands azobenzènes *o*-sulfonamide ont été développés au laboratoire PPSM au cours de la thèse de Claire Deo (Schéma 12).^{23,24} Ces composés, préparés en une étape à partir de l'azobenzène **A15**, montrent un motif de coordination peu courant, avec une liaison N=N pointant vers l'extérieur du cycle à cinq chaînons formé par chélation du métal (on parle de liaison exocyclique). Les propriétés de photoisomérisation de ce complexe après irradiation à 405 nm ont été étudiées par spectroscopie d'absorption et le temps de demi-vie de l'isomère *Z* a été déterminé (6,5 min dans l'acétonitrile à température ambiante). Ce système a une bonne résistance à la fatigue puisque après 10 cycles irradiation/retour à température ambiante et dans l'obscurité, l'absorbance à 530 nm reste quasi inchangée.

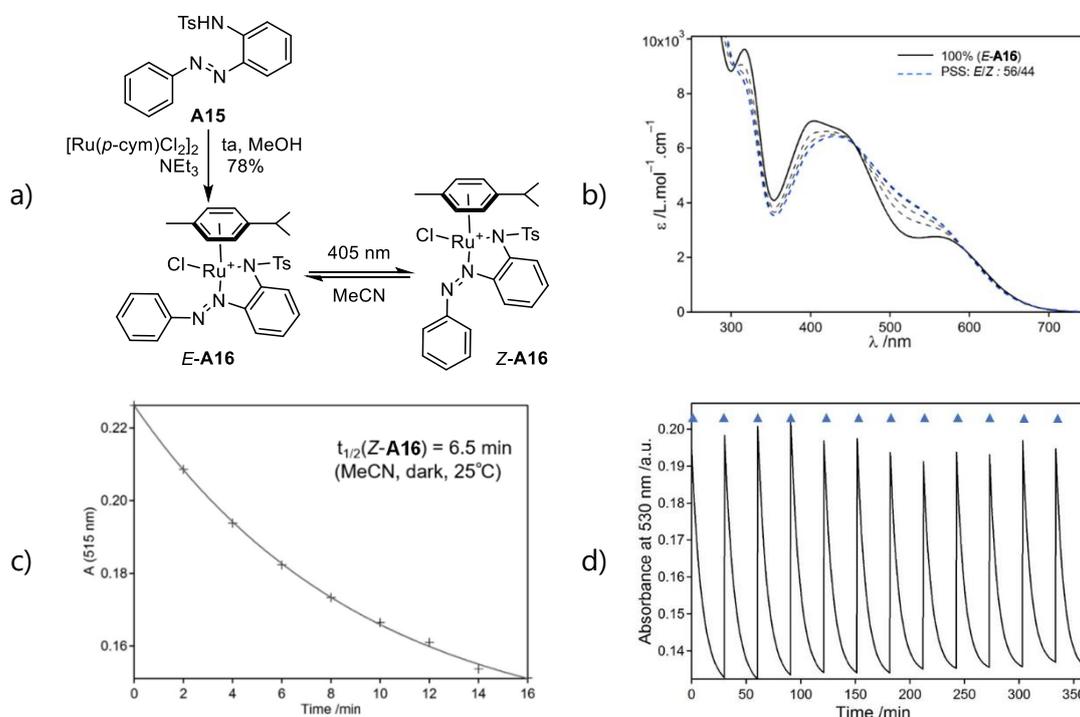


Schéma 12 : a) Synthèse de *E*-**A16**, b) évolution du spectre d'absorption de *E*-**A16** après irradiation à 405 nm, c) évolution de l'absorbance à 515 nm au cours du temps et d) résistance à la fatigue du couple *E*-**A16**/*Z*-**A16**.

Adapté de la réf. 23.

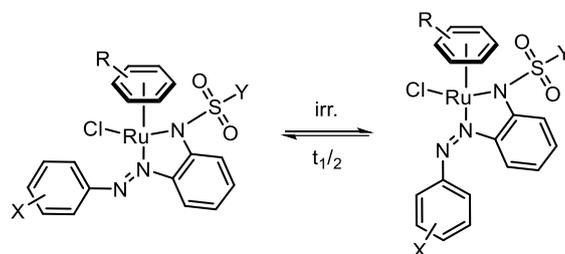
L'influence de la structure sur les propriétés photophysiques a également été explorée en faisant varier la nature du ligand arène (benzène, *para*-cymène ou hexaméthylbenzène), du sulfonamide (méthyle, tosyle ou trifluorométhyle) et des substituants sur le phényle de

²³ C. Deo, N. Bogliotti, R. Métivier, P. Retailleau, J. Xie, *Organometallics* **2015**, *34*, 5775–5784.

²⁴ C. Deo, H. Wang, N. Bogliotti, Y. Zang, P. Retailleau, X.-P. He, J. Li, J. Xie, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *820*, 111–119.

l'azobenzène (F ou OMe). La comparaison des temps de demi-vie des isomères Z de ces complexes (température ambiante, obscurité, acétonitrile) révèle que la substitution sur l'azobenzène, sur la sulfonamide et sur l'arène n'a qu'un impact relativement modéré sur le temps de demi-vie qui reste de l'ordre de la dizaine de minute (Tableau 1).

Tableau 1 : Substitution des complexes arène-ruthénium. *Adapté des réf. 23 et 24.*



Composé	Structure	$t_{1/2}$ (ta, CH ₃ CN)	Composé	Structure	$t_{1/2}$ (ta, CH ₃ CN)
A17		0,4 min	A20		8,1 min
A18		2,3 min	A21		10,1 min
A19		2,3 min	A22		26,5 min

Les travaux présentés ci-après aux chapitres II et III portent sur d'autres modifications de la structure de complexe arène-ruthénium(II) et l'étude de leurs propriétés.

**CHAPITRE II : Synthèse,
structure et propriétés de
complexes arène-ruthénium(II)
portant un ligand azobenzène
o-sulfonamide**

I. Contexte des travaux : le photocontrôle de l'activité catalytique

Les composés photochromes, par leur propriété géométrique ou électronique modulables avec un apport de photon, ont été exploités pour le photocontrôle de réactions chimiques.^{25,26} Une description de quelques systèmes est donnée ci-après, afin d'illustrer la diversité des catalyseurs photochromes et des réactions mises en jeu.

Le composé *E*-**B1**, décrit par l'équipe de Hecht, est un azobenzène portant une pipéridine liée par une lactone (Schéma 13).²⁷ Sous la forme *E*, la pipéridine est inactive en raison de l'encombrement induit par les groupements R de l'azobenzène. Après irradiation à 365 nm, elle s'isomérise en forme *Z*-**B1**, ce qui rend la pipéridine accessible, et lui permet de jouer son rôle de base dans le milieu. Ce principe a été démontré dans une réaction de Henry entre l'aldéhyde **B2** et le nitro-propane **B3** (Schéma 14). Le produit de réaction **B4** n'est visible que lorsque **B2** et **B3** sont mis en présence d'une quantité catalytique (10%mol) de **B1**, préalablement irradié à 365 nm (mélange *E/Z* : 1/9). Lorsque la même réaction est réalisée en présence de *E*-**B1** pur, aucune formation de **B4** n'est observée. Bien que l'action catalytique de **B1** ne soit ici pas contrôlée *in situ*, cet exemple démontre qu'il est possible d'exploiter le changement de géométrie d'un azobenzène pour contrôler une activité catalytique.

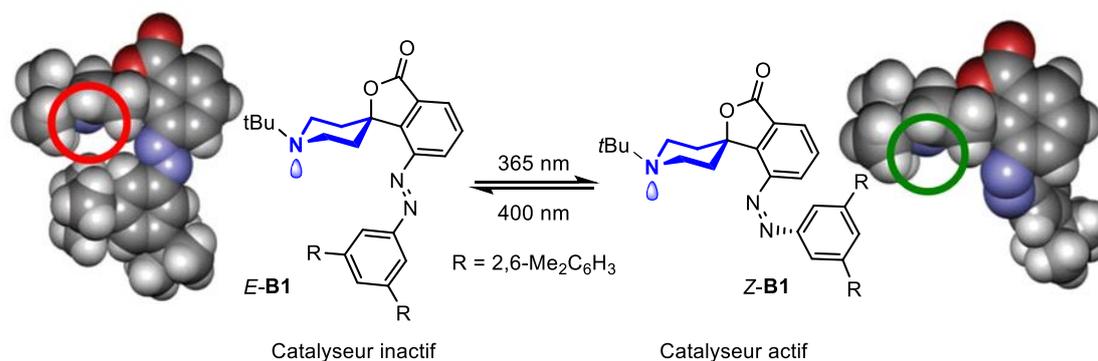


Schéma 13 : Système azobenzène-pipéridine activé par irradiation dans l'UV. Adapté de la réf. 27.

²⁵ a) I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 347–356, b) G. Mayer, A. Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *118*, 5020–5042.

²⁶ Revues sur le photocontrôle de la réactivité chimique: a) R. S. Stoll, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5054–5075, b) V. Blanco, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5341–5370, c) G. Romanazzi, L. Degennaro, P. Mastrorilli, R. Luisi, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4100–4114, d) D. Majee, S. Presolski, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 2244–2252, e) M. Vltaković, B. S. L. Collins, B. L. Feringa, *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 17080–17111, f) J. Choudhury, S. Semwal, *Synlett* **2018**, *29*, 141–147, g) B. M. Neilson, C. W. Bielawski, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1874–1885, h) H. D. Samachetty, N. R. Branda, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2351–2359, i) O. Galangau, L. Norel, S. Rigaut, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 17879–17891.

²⁷ M. V. Peters, R. S. Stoll, A. Kühn, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5968–5972.

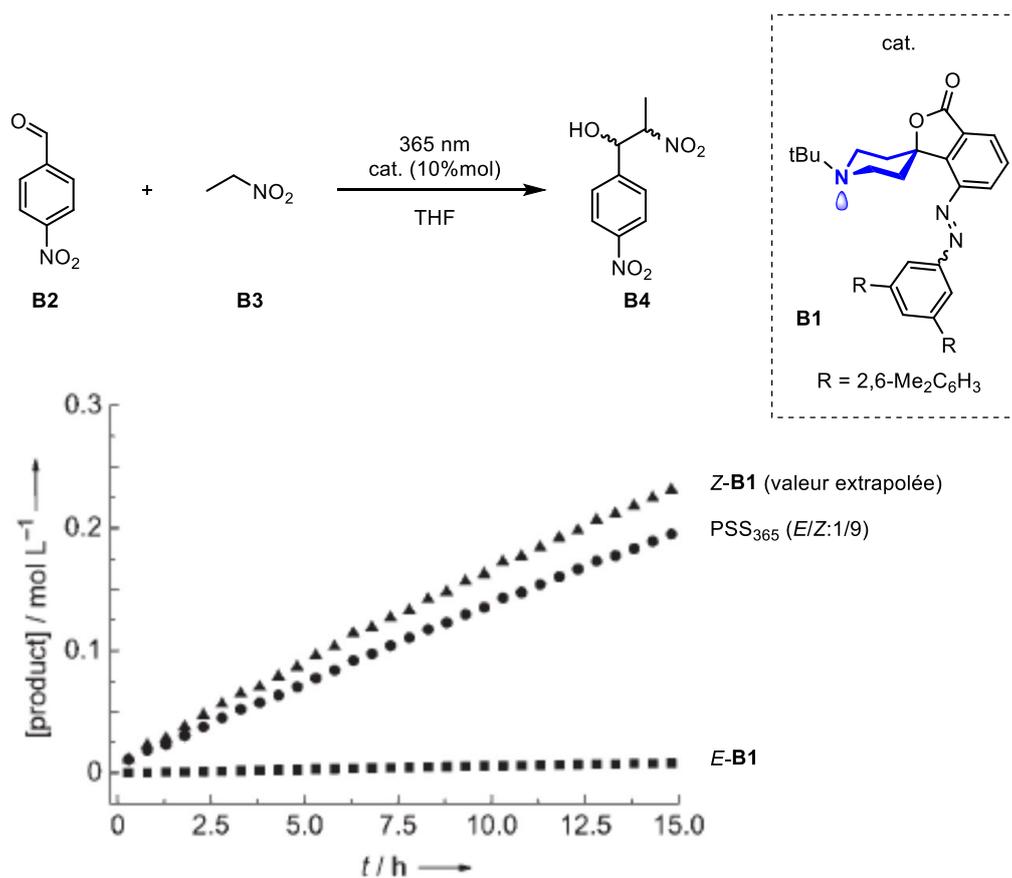


Schéma 14 : Évolution de la concentration de **B4** en fonction du temps. Adapté de la réf. 27.

L'équipe de Dube a décrit le complexe formé par liaison hydrogène entre l'hémithioindigo comportant un groupement sulfoxyde *E*-**B5** et la thiourée **B6**, connue comme catalyseur électrophile.²⁸ Ce complexe [*E*-**B5**•**B6**] est inactif mais une irradiation à 450 nm induit l'isomérisation de la double liaison vers *Z*-**B5**, ce qui induit une gêne stérique des deux groupements méthyles entraînant la rupture des liaisons hydrogènes et la libération du catalyseur **B6** (Schéma 15). Ce processus est réversible par irradiation à 520 nm.

²⁸ K. Grill, H. Dube, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19300–19307.

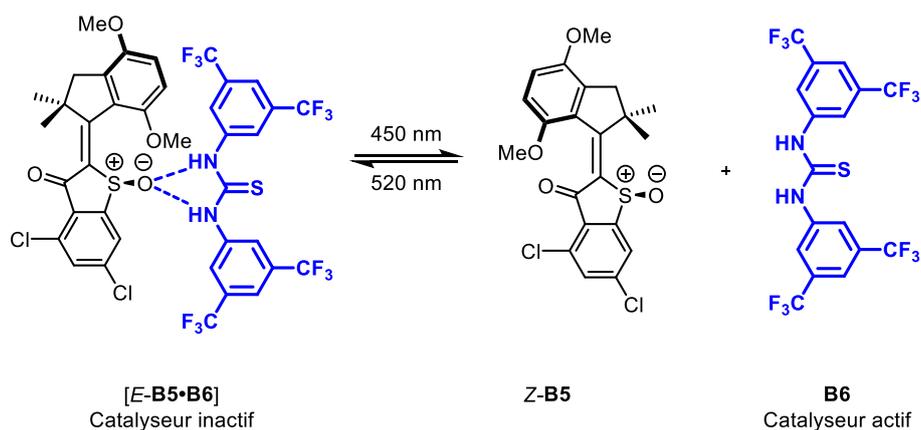


Schéma 15 : Système hemithioindigo-thiourée activé par irradiation dans le visible. *Adapté de la réf. 28.*

Ce système a été exploité dans une réaction de type addition de Michael entre le nitro-styrène **B7** et le dérivé d'anisole **B8**. La thiourée **B6**, libérée après irradiation à 450 nm, catalyse la réaction de formation du composé **B9** par activation du nitro-styrène **B7** par liaisons hydrogènes en formant le complexe **[B7•B6]** (Schéma 16). La cinétique de formation de **B9** peut être significativement réduite par irradiation à 520 nm (reformation du complexe **[E-B5•B6]**) et de nouveau accélérée en irradiant à 450 nm (libération du catalyseur **B6**).

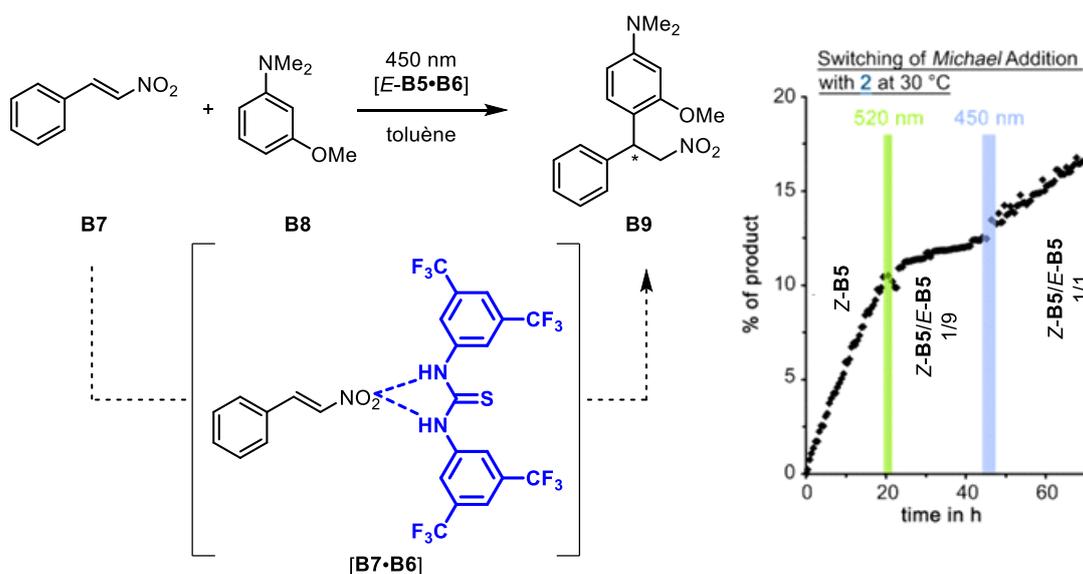


Schéma 16 : Évolution du % de produit **B9** formé en fonction du temps et de la longueur d'onde d'irradiation. *Adapté de la réf. 28.*

L'équipe de Boyer a utilisé la mérocyanine **B10o** pour catalyser une réaction de polymérisation.²⁹ Une irradiation à 460 nm entraîne la cyclisation de **B10o** en spiropyrane **B10f** avec libération d'un proton H⁺ dans le milieu, qui va catalyser une réaction de polymérisation (Schéma 17). La réaction retour **B10f** vers **B10o** s'effectue quant à elle thermiquement. Ainsi, l'irradiation de **B10o** à 460 nm, en présence du monomère **B11**, d'acrylate **B12**, de lactone **B13** et du catalyseur photoredox **ZnTPP**, induit la polymérisation par ouverture de cycle (**B11**+**B13**) pour former le polymère **A**. Une seconde irradiation, à 635 nm entraîne une polymérisation de type PET-RAFT initiée par **ZnTPP** avec **B12** pour conduire au polymère **B**. Ce processus peut être répété afin d'obtenir les polymères **C** et **D**.

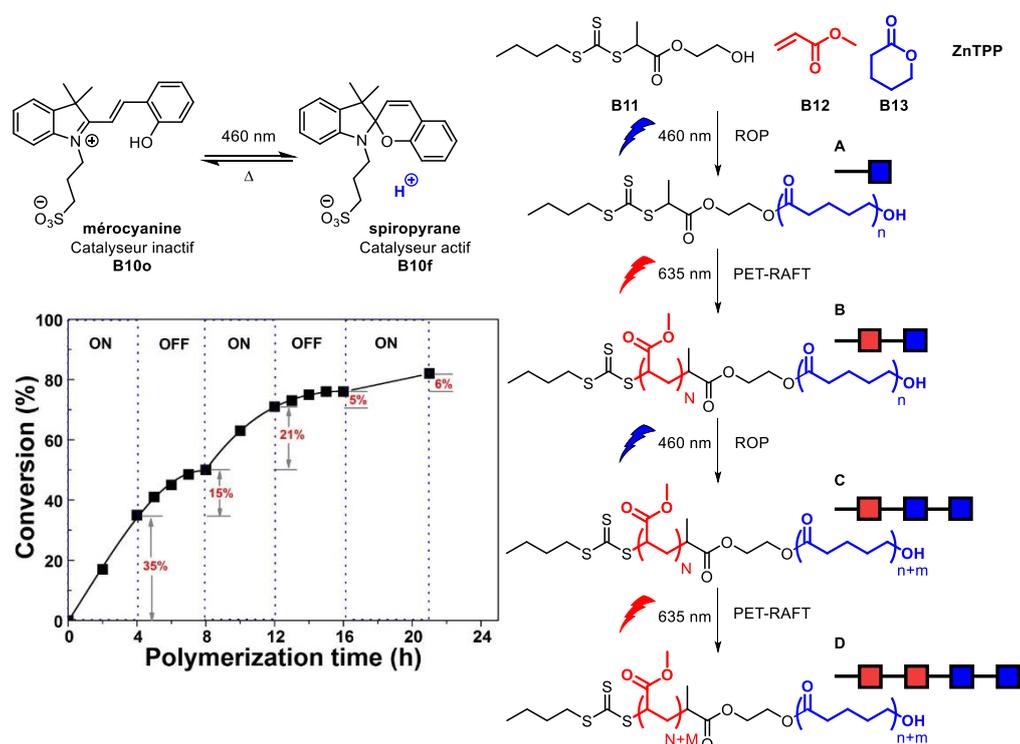


Schéma 17 : Système mérocyanine-spiropyrane activé par irradiation dans le visible avec libération de H⁺ et son utilisation pour de la polymérisation contrôlée. Adapté de la réf. 29.

Un autre exemple est basé sur l'utilisation du diaryléthène **B14o**, développé par l'équipe de Kawai (Schéma 18).³⁰ Sous irradiation à 365 nm, le DAE se ferme sous sa forme **B14f** et évolue spontanément en anion triflate et en cation **B14f⁺**, qui par son caractère acide de Lewis, est un catalyseur actif dans la réaction de Mukaiyama aldol entre la cétone **B14a** et l'éther silylé **B14b** pour former **B14c**.

²⁹ C. Fu, J. Xu, C. Boyer, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 7126–7129.

³⁰ R. Mizutsu, R. Asato, C. J. Martin, M. Yamada, Y. Nishikawa, S. Katao, M. Yamada, T. Nakashima, T. Kawai *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 20043–20047.

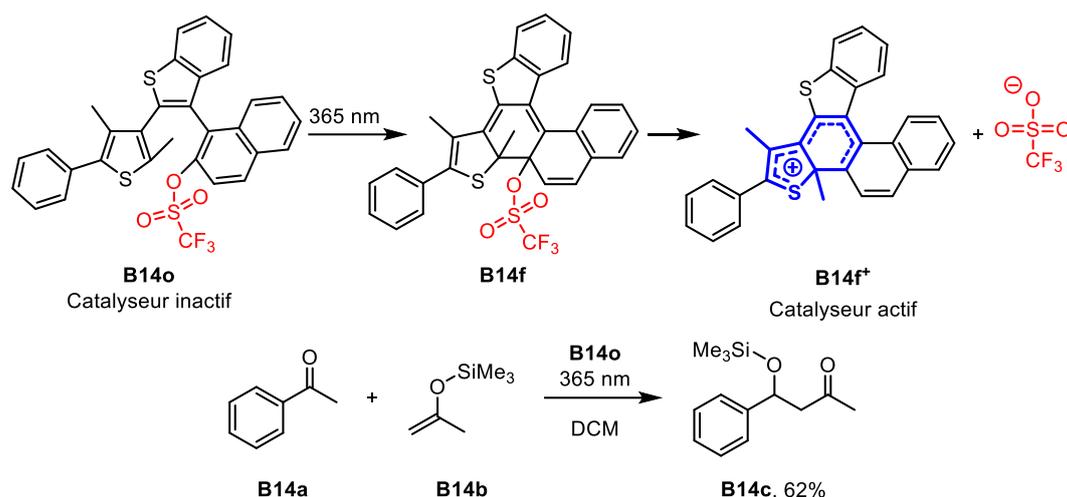


Schéma 18 : Système DAE activé par irradiation dans l'UV avec formation spontanée d'un acide de Lewis pour la catalyse d'une réaction de Mukaiyama aldol. *Adapté de la réf. 30.*

Enfin, les travaux de thèse de Claire Deo dans notre laboratoire ont démontré la possibilité d'utiliser des complexes arène-ruthénium portant un ligand azobenzène *o*-sulfonamide pour le photorelavage d'entité catalytique (Schéma 19).³¹ Le complexe cationique *Z*-**B15** conduit, sous irradiation à 405 nm, au relavage de triphénylphosphine et à la formation d'un complexe *E*-**B16**. Cette réaction réversible est dépendante du solvant puisqu'une conversion d'environ 50% est observée dans le dichlorométhane ou l'acétone (non coordinants) alors qu'elle est quantitative dans le DMSO, la pyridine ou l'acétonitrile (coordinants). Une application originale de cette réaction a consisté à exploiter le photorelavage de la triphénylphosphine pour la photoinitiation d'une réaction d'aza-Morita-Baylis-Hillman (MHB) entre l'imine **B17** et la cétone **B18** pour former le produit **B19**. Le suivi de cette réaction par RMN ¹H confirme que c'est l'irradiation à 405 nm qui permet d'initier cette transformation.

³¹ C. Deo, N. Bogliotti, P. Retailleau, J. Xie, *Organometallics* **2016**, *35*, 2694-2700

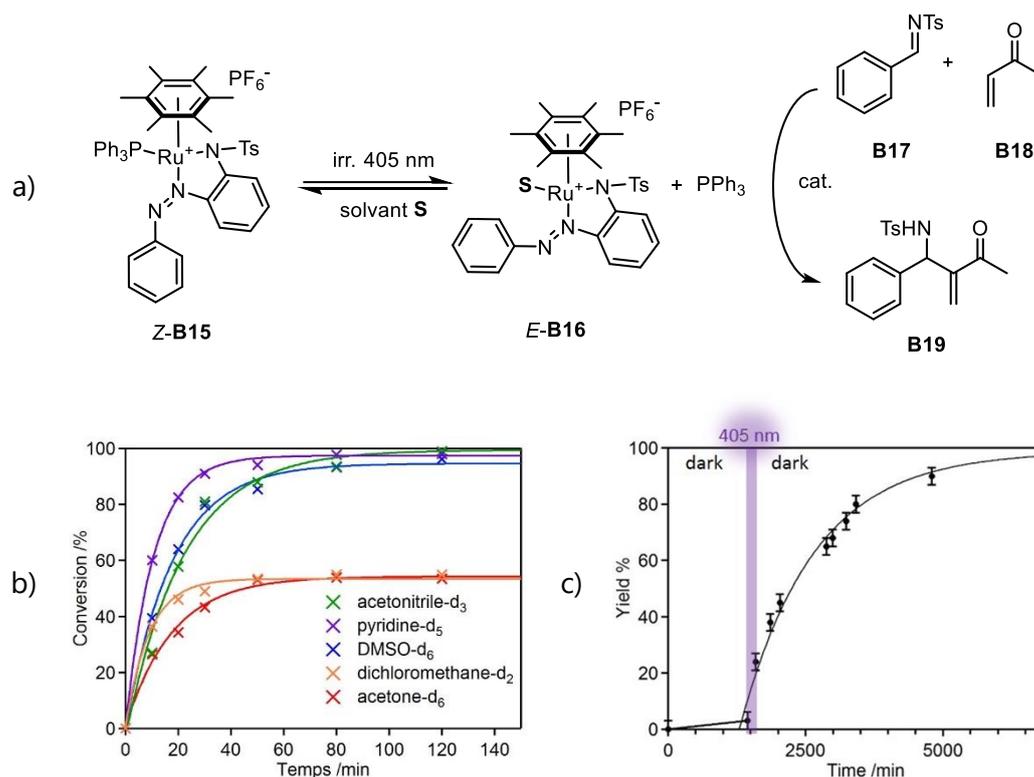


Schéma 19 : a) Principe du photorechargement de PPh_3 à partir de **Z-B15** et initiation de la catalyse d'une réaction d'aza MHB, b) quantification par RMN ^1H du relargage de PPh_3 à partir de **Z-B15** en fonction du solvant après irradiation à 405 nm, c) % de **B19** formé lors d'une réaction d'aza MHB entre **B17** et **B18** catalysée par **Z-B15**, la zone violette correspond à l'irradiation à 405 nm. Adapté de la réf. 31.

C'est dans ce contexte, et dans la continuité des travaux de thèse de Claire Deo, qu'a été envisagée la préparation d'une série de complexes de type **B21** (en faisant varier la nature des groupements R, R' et L) à partir de prolégands azobenzènes *o*-sulfonamide de type **B20**. L'objectif est ici d'étudier l'influence de ces modifications sur la structure et les propriétés des complexes formés, dans l'optique de photorecharger le ligand L pour le déclenchement de réactions chimiques (Schéma 20).

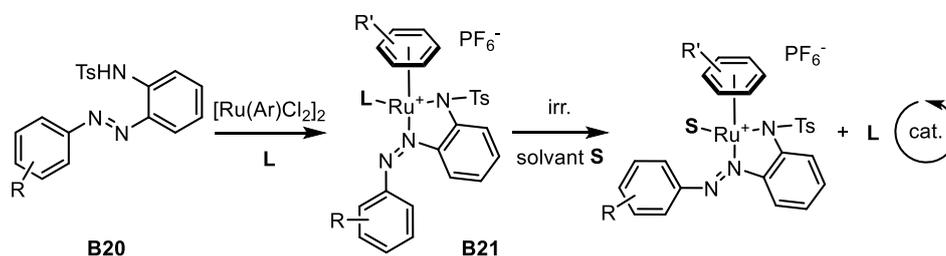


Schéma 20 : Accès aux complexes cibles **B21**.

II. Synthèse et propriétés photophysiques des azobenzènes *o*-sulfonamide

II.1. Synthèse des azobenzènes

Les six structures de prolégands **C3** à **C8** envisagées diffèrent par leur fonctionnalisation en position *ortho* : **C3** est non substitué, **C5** à **C8** sont monosubstitués et **C4** est disubstitué (Schéma 21).

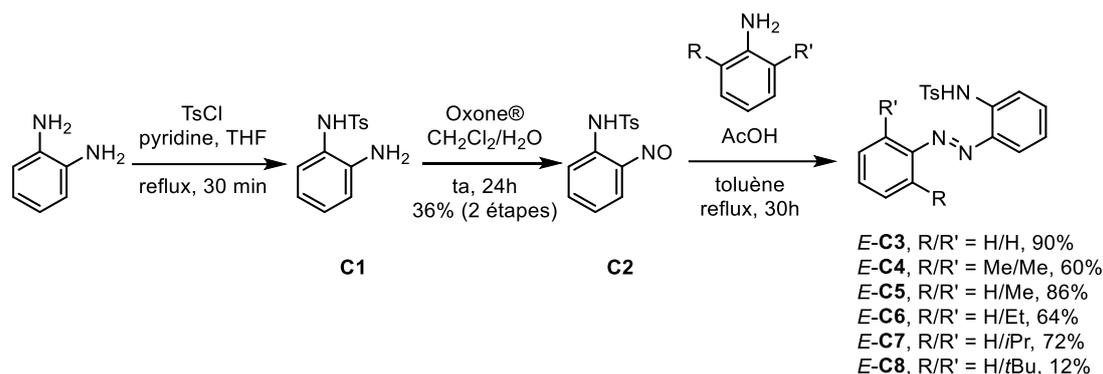


Schéma 21 : Synthèse des ligands azobenzènes *o*-sulfonamide.

La synthèse des azobenzènes *o*-sulfonamide **C3** à **C8** se fait en trois étapes. La première est une mono-tosylation de la 2-amino-aniline qui se fait en présence de chlorure de tosyl et de pyridine dans le THF à reflux (66°C) pendant 30 minutes. Après lavage avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (pour éliminer la pyridine), le brut réactionnel, composé majoritairement de **C1**, est directement engagé dans l'étape d'oxydation avec l'oxone pour conduire au nitroso **C2** avec un rendement de 36% sur deux étapes. La dernière étape de synthèse de nos azobenzènes est un couplage de Mills, qui est une méthode classique d'accès aux azobenzènes.^{32,33} La fonction nitroso portée par **C2** réagit avec différentes anilines en milieu acide, à reflux du toluène (110°C) pour former nos azobenzènes cibles (**C3** à **C8**) sous configuration *E* avec des rendements compris entre 60 et 90%, à l'exception du dérivé **C8** comportant un groupement *tert*-butyle, qui est obtenu avec un rendement de 12%. Ce faible rendement s'explique par l'encombrement stérique induit par la présence du groupement *tert*-butyle, réduisant la réactivité de l'aniline de départ comme l'atteste sa présence en quantité significative à l'issue de la réaction. Un essai avec un montage Dean-Stark, permettant de déplacer l'équilibre en éliminant l'eau produite au cours de la réaction, a été réalisé mais ne conduit pas à un changement significatif du rendement.

³² S. Bellotto, R. Reuter, C. Heinis, H. A. Wegner, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 9826–9834.

³³ P. Viehmann, S. Hecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 1825–1830.

II.2. Propriétés photophysiques et étude par calculs DFT et TD-DFT

Les propriétés photophysiques de ces azobenzènes *o*-sulfonamide **C3** à **C8** ont été étudiées par spectroscopie d'absorption dans le dichlorométhane. Le comportement des six azobenzènes est similaire : les isomères *E* de départ possèdent une bande très intense centrée à 330 nm et une seconde beaucoup plus faible centrée à 450 nm (Figure 13 et Annexe Figure 61). Une irradiation à 334 nm entraîne une isomérisation *E*→*Z*, comme l'atteste la diminution de la bande à 330 nm et l'augmentation de la bande à 450 nm jusqu'à atteindre un état photostationnaire (PSS) dont la composition est dépendante de la substitution (voir ci-après). Notons la présence de deux points isobestiques à 289 et 431 nm pour **C3**, à 291 et 435 nm pour **C4**, à 293 et 437 nm pour **C5**, à 294 et 433 nm pour **C6**, à 295 et 433 nm pour **C7** et à 294 et 433 nm pour **C8**. Sur la base de la diminution d'intensité de la bande vers 330 nm, une estimation du pourcentage d'isomère *Z* peut être faite. Elle est supérieure ou égale à 66% pour **C3**, à 45% pour **C4**, à 57% pour **C5**, à 51% pour **C6**, à 49% pour **C7** et à 37% pour **C8**. Les transitions électroniques calculées par TD-DFT en suivant une méthode décrite dans la littérature,³⁴ sont en accord avec les spectres expérimentaux, ainsi les orbitales naturelles de transition (NTO)³⁵ associées à ces transitions ont été calculées (Tableau 2 et Annexe Tableau 18). Pour les isomères *E*, l'épaule observé vers 450-510 nm correspond à une transition $n \rightarrow \pi^*$, alors que la bande d'absorption large observée vers 330 nm correspond à deux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.³⁶ Dans le cas des isomères *Z*, la bande vers 500 nm correspond à une transition $n \rightarrow \pi^*$, alors que la bande d'absorption observée vers 320 nm correspond à deux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

³⁴ D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. E. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 465, 226–229.

³⁵ R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 4775–4777.

³⁶ A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4422.

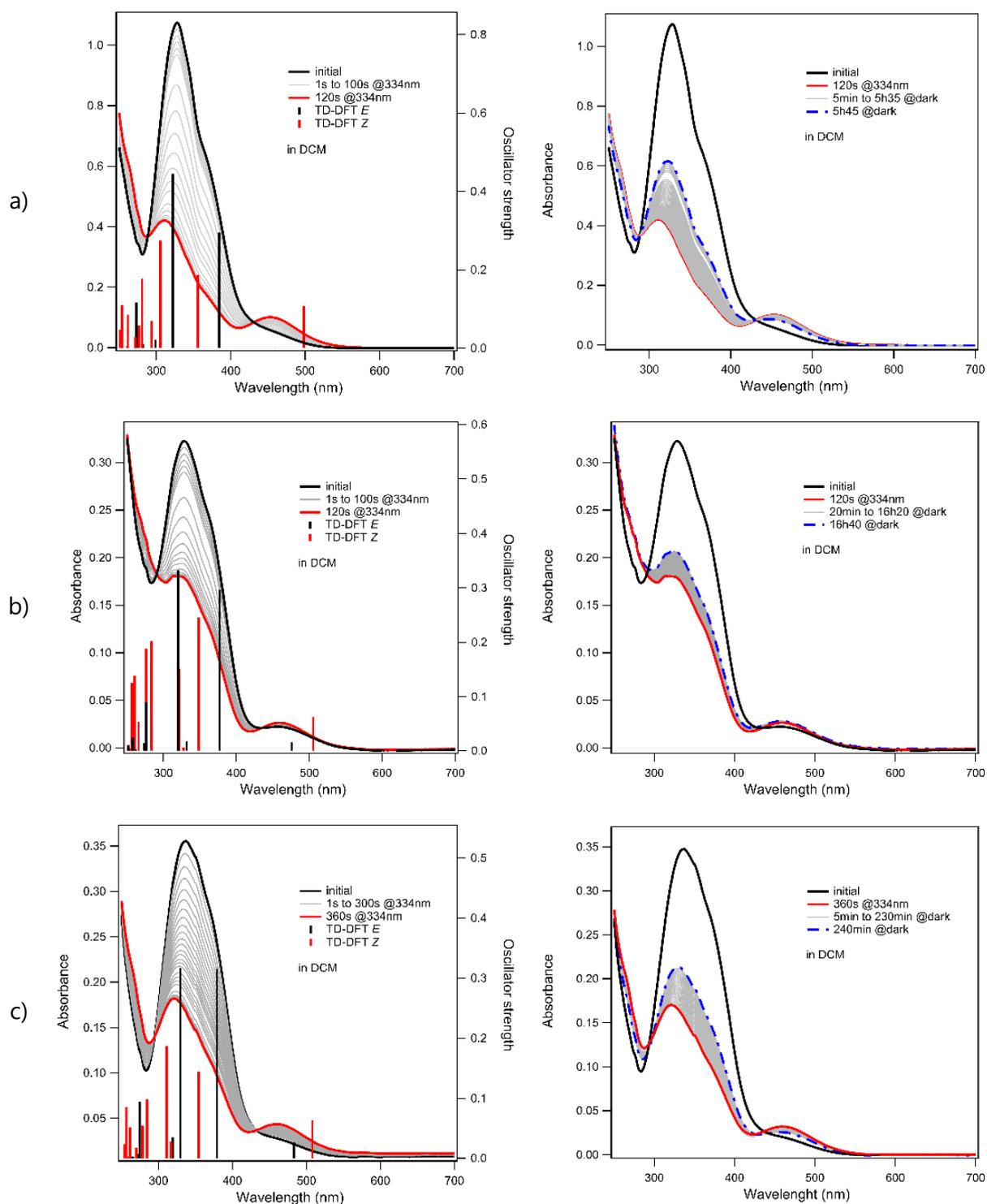


Figure 13 : Évolution du spectre d'absorption des prolifigands a) *E*-**C3**, b) *E*-**C4** et c) *E*-**C7** après irradiation puis retour à ta dans le dichlorométhane et transitions électroniques calculées par TD-DFT des isomères *E* et *Z* de **C3**, **C4** et **C7** au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311G(d,p).

La vitesse du retour thermique $Z \rightarrow E$ des composés **C3** à **C8**, déterminée à température ambiante et dans l'obscurité en solution dans le dichlorométhane à partir du PSS₃₃₄ varie en fonction de la substitution (Figure 14 et Tableau 3).

Tableau 2 : Paires d'orbitales naturelles de transition (NTO) des isomères *E* et *Z* de **C3**, **C4** et **C7** de « trou » (gauche) vers « particule » (droite) pour les transitions électroniques majoritaires calculées par TD-DFT au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-611G(d,p).

<i>E</i> - C3	322 nm $\pi \rightarrow \pi^*$			<i>Z</i> - C3	305 nm $\pi \rightarrow \pi^*$		
	385 nm $\pi \rightarrow \pi^*$				356 nm $\pi \rightarrow \pi^*$		
	459 nm $n \rightarrow \pi^*$				498 nm $n \rightarrow \pi^*$		
<i>E</i> - C4	320 nm $\pi \rightarrow \pi^*$			<i>Z</i> - C4	321 nm $\pi \rightarrow \pi^*$		
	377 nm $\pi \rightarrow \pi^*$				348 nm $\pi \rightarrow \pi^*$		
	476 nm $n \rightarrow \pi^*$				505 nm $n \rightarrow \pi^*$		
<i>E</i> - C7	330 nm $\pi \rightarrow \pi^*$			<i>Z</i> - C7	311 nm $\pi \rightarrow \pi^*$		
	379 nm $\pi \rightarrow \pi^*$				355 nm $\pi \rightarrow \pi^*$		
	483 nm $n \rightarrow \pi^*$				508 nm $n \rightarrow \pi^*$		

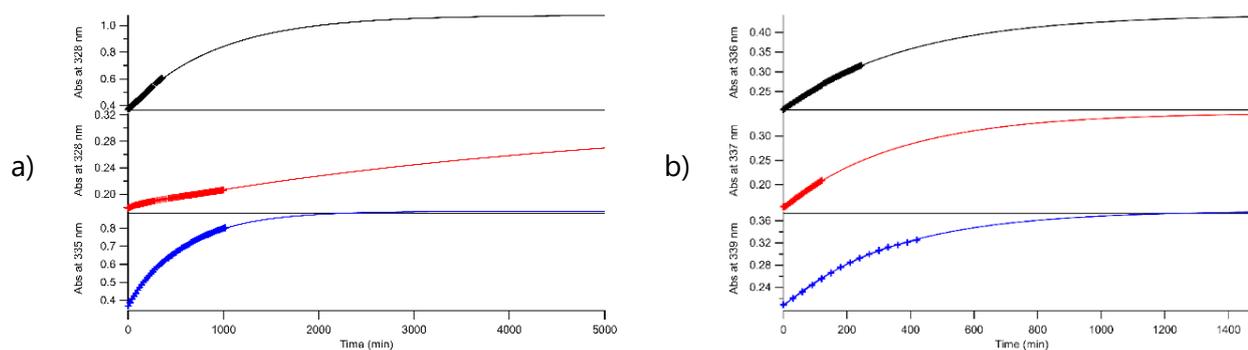
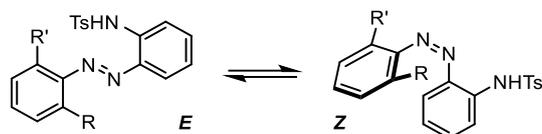


Figure 14 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps de a) Z-**C3** (noir), Z-**C4** (rouge) et Z-**C5** (bleu) et b) Z-**C6** (noir), Z-**C7** (rouge) et Z-**C8** (bleu) dans le dichlorométhane à température ambiante et les courbes d'ajustement des points expérimentaux selon un modèle exponentiel.

Une diminution du temps de demi-vie de l'isomère Z est observée avec l'augmentation de l'encombrement stérique sur la position *ortho*, passant de 621 min pour Z-**C3** à 241 min pour Z-**C7**. Notons que la stabilité de l'isomère Z est fortement améliorée avec une substitution sur les deux positions *ortho* de l'azobenzène comme dans le cas de Z-**C4** avec un temps de demi-vie de 3525 min.

Tableau 3 : Pourcentage d'isomère Z au PSS₃₃₄ et temps de demi-vie des azobenzènes **C3**, **C4**, **C5**, **C6**, **C7** et **C8** de configuration Z dans le dichlorométhane à ta.



R/R' =	H/H, C3	H/Me, C5	H/Et, C6	H/ <i>i</i> Pr, C7	H/ <i>t</i> Bu, C8	Me/Me, C4
% de Z	≥ 66%	≥ 57%	≥ 51%	≥ 49%	≥ 37%	≥ 45%
$t_{1/2}$ (min) de Z	621	416	272	249	241	3525

Ainsi, cette étude met en évidence l'influence de la structure sur la stabilité de l'isomère Z des azobenzènes *o*-sulfonamide synthétisés : la présence d'un groupement alkyle sur une seule position en *ortho* de la liaison N=N déstabilise l'isomère Z (composés **C5**, **C6**, **C7** et **C8**) par rapport au composé non substitué (**C3**) alors qu'une double substitution (**C4**) entraîne sa stabilisation.

III. Synthèse et propriétés photophysiques des complexes arène-Ru(II)

III.1. Complexes chloro-ruthénium

III.1.a. Synthèse

La synthèse des complexes de ruthénium **C9** à **C13** à partir des azobenzènes *o*-sulfonamide **C3**, **C5**, **C6**, **C7** et **C8** se fait en une étape, par réaction avec le dimère de ruthénium hexaméthylbenzène dichloré [Ru(hmbz)Cl₂]₂ en présence de triéthylamine dans le méthanol. Tous ces complexes sont obtenus sous la forme de l'isomère *E* (liaison N=N exocyclique) avec d'excellents rendements allant de 81% à 100% à l'exception de **C13**, obtenu en mélange d'isomères *E/Z*: 2/1 (Schéma 22). L'attribution de l'isomère *E-C13* en tant qu'espèce majoritaire est basée sur la comparaison des spectres d'absorption UV-vis (Voir Figure 16 et Figure 17 ci-après) et sur les résultats de modélisation moléculaire par DFT décrits à la partie IV. Notons que le traitement doit être adapté en fonction des complexes obtenus, par exemple, pour *E-C9*, le solide obtenu en fin de réaction est lavé avec du méthanol et de l'éther de pétrole. Ce traitement est inadapté pour les complexes *E-C10*, *E-C11*, *E-C12* et *E-C13* solubles dans le méthanol : il est donc nécessaire de concentrer le brut réactionnel et de laver le solide à l'éther de pétrole.

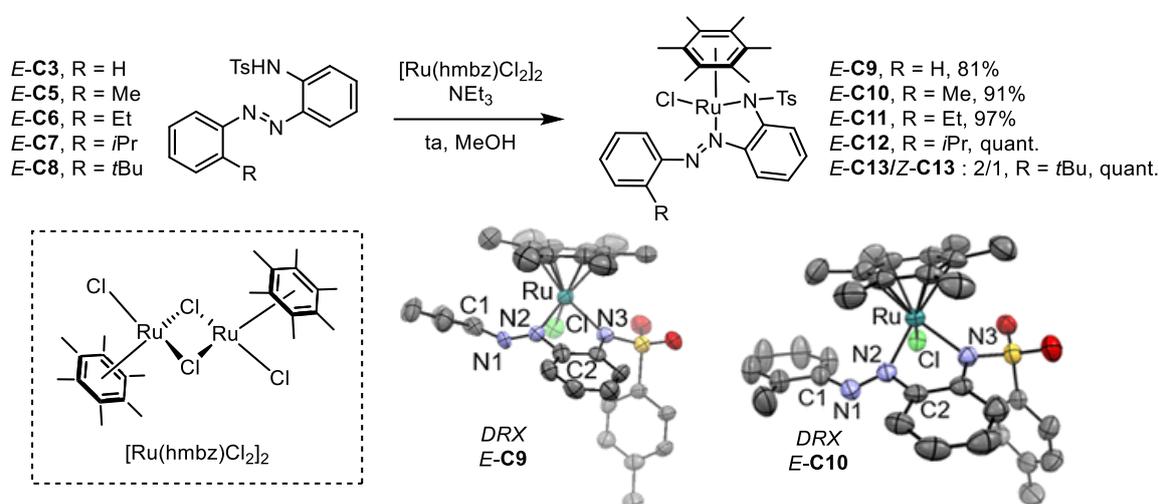


Schéma 22 : Synthèse des complexes *E-C9*, *E-C10*, *E-C11*, *E-C12* et *E-C13/Z-C13* et représentation ORTEP de *E-C9* et *E-C10*. Les atomes d'hydrogène ont été omis par soucis de clarté.

Notons également que la réaction de *E-C4* dans les mêmes conditions, conduit exclusivement à *Z-C14*, isolé avec un rendement de 62%, comme confirmé par DRX (Schéma 23). Une rationalisation de ces résultats issue d'une comparaison des géométries par modélisation moléculaire par DFT sera présentée dans la partie III.1.b.

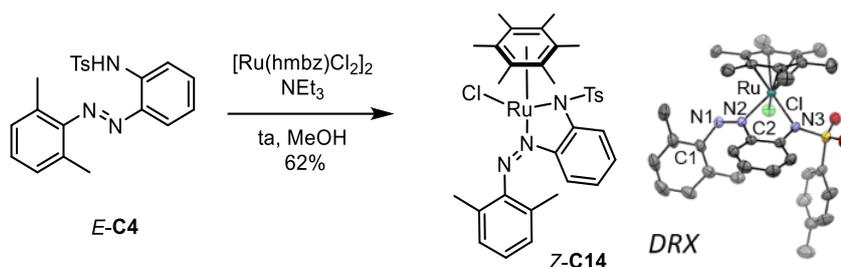


Schéma 23 : Synthèse du complexe **Z-C14** et sa représentation ORTEP. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

La comparaison des spectres RMN ^1H de ces complexes dans l'acétone- d_6 montre un déblindage du signal à 8,69 ppm de **E-C9** (dd attribué à H_{15} , voir partie exp.) vers 9,50 ppm pour **E-C10**, **E-C11** et **E-C12** (Figure 15). Les signaux aromatiques entre 6,62 et 8,15 ppm sont comparables pour ces quatre complexes. En revanche, le spectre RMN du mélange de **Z/E-C13** diffère par plusieurs points : le signal correspondant à H_{15} est déblindé à 10,10 ppm pour l'isomère **Z** et blindé à 7,69 ppm pour l'isomère **E**) et les signaux aromatiques s'étalent sur une gamme plus large (5,77 à 8,16 ppm) avec un dédoublement du nombre de signaux.

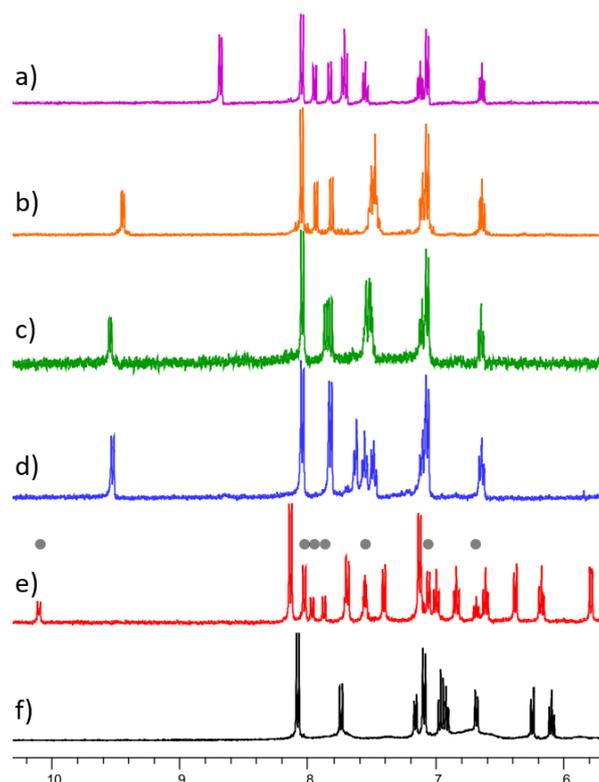


Figure 15 : Portion des spectres RMN ^1H de a) **E-C9**, b) **E-C10**, c) **E-C11**, d) **E-C12**, e) **Z/E-C13** et f) **Z-C14** dans l'acétone- d_6 . Les signaux marqués par un cercle gris correspondent à **Z-C13**.

La structure moléculaire des complexes **E-C9**, **E-C10** et **Z-C14** montre une géométrie classique de type « tabouret de piano » autour du ruthénium avec une longueur de liaison Ru-N comprise entre 2,051 et 2,130 Å, une longueur de liaison azo N=N autour de 1,27 Å et

un angle N2-Ru-N3 de l'ordre de 77° (Tableau 4). L'angle dièdre C1-N1-N2-C2 est de l'ordre de 174° pour les complexes *E*-**C9** et *E*-**C10** et de 15° pour le complexe *Z*-**C14**. Dans le dernier composé, une diminution de la distance Ru-centroïde et de l'angle N2-Ru-Cl de 0,03 Å et 10°, respectivement est observée.

Tableau 4 : Comparaison des longueurs de liaison et des angles déterminés par DRX sur les complexes *E*-**C9**, *E*-**C10** et *Z*-**C14**.

	<i>E</i> - C9	<i>E</i> - C10	<i>Z</i> - C14
Ru-N2 ^[a]	2,10(2)	2,097(2)	2,051(1)
Ru-N3 ^[a]	2,12(1)	2,125(3)	2,130(2)
N1-N2 ^[a]	1,28(3)	1,273(4)	1,263(2)
Ru-cent. ^{[a],[b]}	1,710	1,714	1,687
N2-Ru-N3 ^[a]	77,4(6)	77,09(9)	76,28(6)
N2-Ru-Cl ^[a]	94,5(5)	97,56(7)	86,01(4)
C1-N1-N2-C2 ^[a]	-174(2)	175,1(3)	-14,9(3)

[a] longueur des liaisons en Å, angles en deg. [b] centroïde

III.1.b. Propriétés photophysiques et étude par calculs DFT

Les propriétés photophysiques des complexes chloro-arène-ruthénium ont été étudiées par spectroscopie d'absorption dans le dichlorométhane. Pour *E*-**C9**, *E*-**C10**, *E*-**C11**, *E*-**C12** et *Z/E*-**C13**, les spectres initiaux sont similaires avec trois bandes centrées sur 325 nm, 400 nm, et 490 nm, et un épaulement centré sur 600 nm (Figure 16). Pour *E*-**C9**, *E*-**C10**, *E*-**C11** et *E*-**C12**, une irradiation à 405 nm entraîne une disparition de la bande à 325 nm, une diminution d'intensité de la bande à 400 nm, un décalage dans le rouge d'environ 10 nm de la bande à 490 nm et un affaissement de l'épaulement à 600 nm. Trois points isobestiques sont retrouvés sur ces complexes chlorés : à 302, 482 et 592 nm pour **C9**, à 303, 489 et 575 nm pour **C10**, à 307, 507 et 582 nm pour **C11** et à 308, 509 et 580 nm pour **C12**. Après avoir réalisé une étude visant à déterminer les meilleurs paramètres pour la modélisation de nos systèmes par DFT et TD-DFT (voir Annexe Tableau 16, Tableau 17 et Figure 60), les transitions électroniques calculées par TD-DFT se sont avérées globalement en accord avec les spectres expérimentaux (Figure 16 et Figure 17). Une analyse NTO montre un transfert de charge du ruthénium vers l'azobenzène (MLCT Ru vers π^* de la liaison azo) pour les deux bandes à plus basse énergie, une transition $n \rightarrow \pi^*$ et une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ pour les isomères *E*, alors qu'on retrouve principalement des transferts de charge du ruthénium vers l'azobenzène (MLCT Ru vers π^* de la liaison azo) pour les isomères *Z* (Tableau 5, Tableau 6 et Annexe Tableau 19, Tableau 20 et Tableau 21).

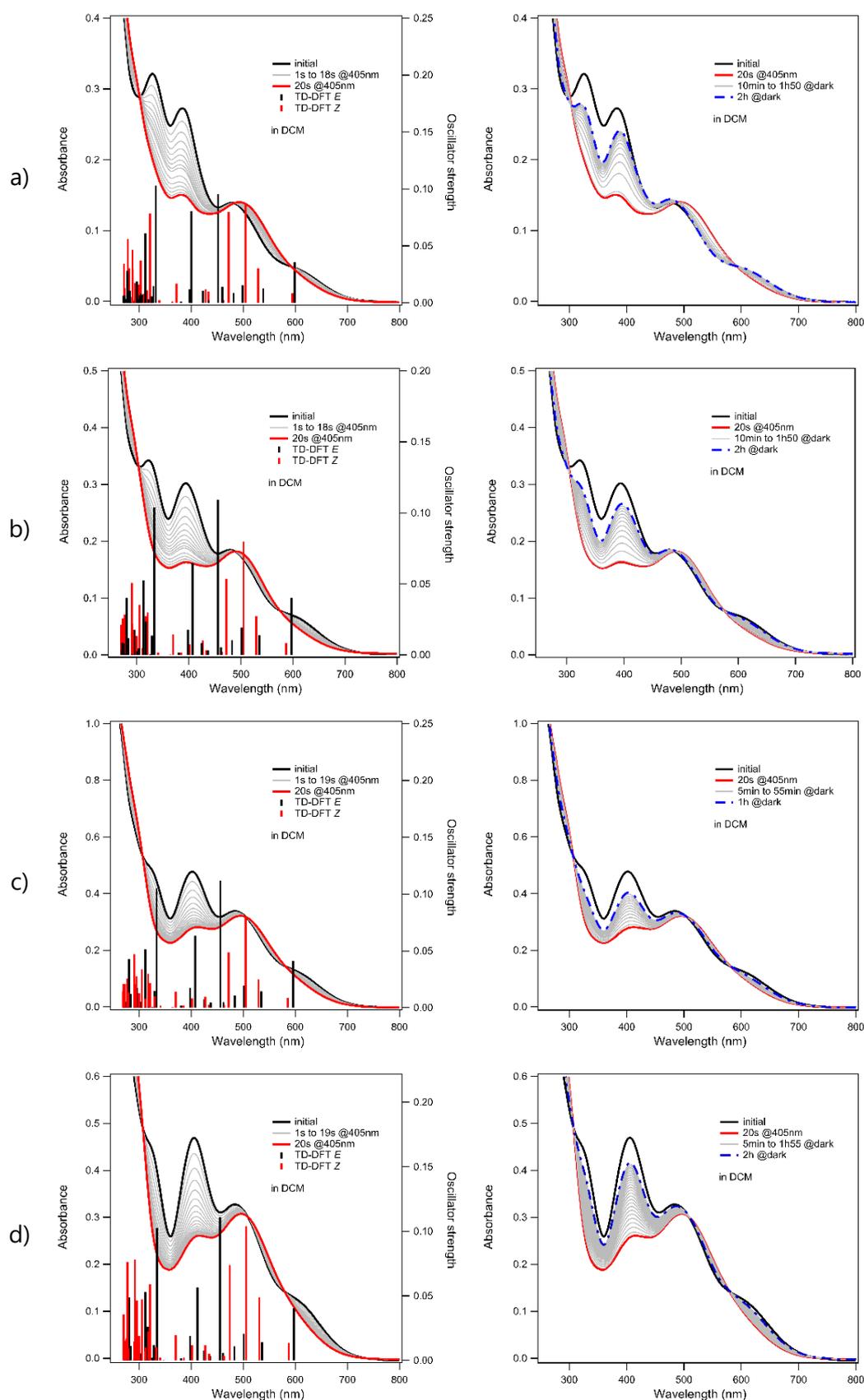


Figure 16 : Évolution du spectre d'absorption des complexes a) *E*-C9, b) *E*-C10, c) *E*-C11 et d) *E*-C12 et après irradiation puis retour thermique dans le dichlorométhane et TD-DFT des isomères *E* et *Z* de C9, C10, C11 et C12 au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}//B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}.

Tableau 5 : Paires d'orbitales naturelles de transition (NTO) des isomères *E* et *Z* de **C9** de « trou » (gauche) vers « particule » (droite) pour les transitions électroniques majoritaires calculées par TD-DFT au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}//B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}.

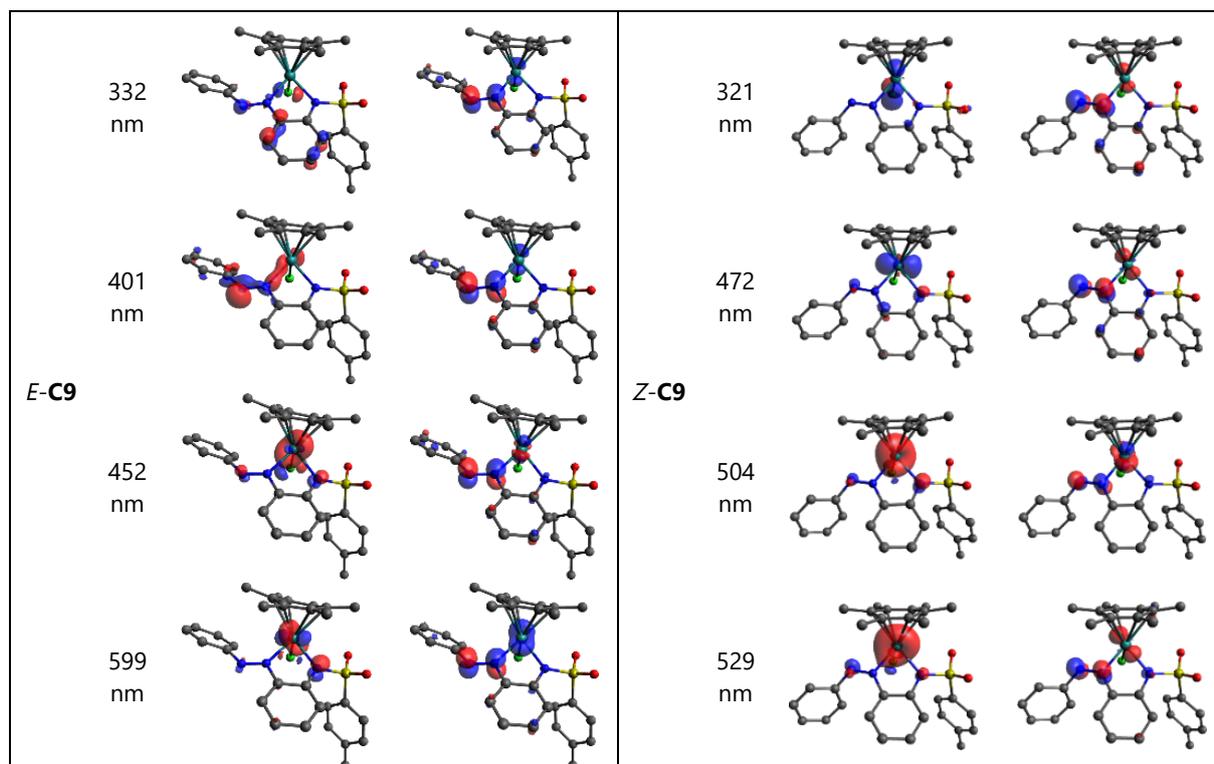


Figure 17 : Évolution du spectre d'absorption du complexe *Z/E*-**C13** après irradiation puis retour thermique dans le dichlorométhane et TD-DFT des isomères *E* et *Z* au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}//B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}.

Tableau 6 : Nature des transitions électroniques des isomères *E* et *Z* de **C9**, **C10**, **C11**, **C12**, **C13** et **C14** calculées par TD-DFT au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}//B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}.

Composé	λ/nm	Transition	Composé	λ/nm	Transition	Composé	λ/nm	Transition
E-C9	332	$\pi \rightarrow \pi^*$	E-C10	334	$\pi \rightarrow \pi^*$	E-C11	334	$\pi \rightarrow \pi^*$
	401	$n \rightarrow \pi^*$		407	$n \rightarrow \pi^*$		408	$n \rightarrow \pi^*$
	452	MLCT		456	MLCT		456	MLCT
	599	MLCT		597	MLCT		596	MLCT
Z-C9	321	MLCT	Z-C10	370	$\pi \rightarrow \pi^*$	Z-C11	291	$\pi \rightarrow \pi^*$
	472	MLCT		472	MLCT		472	MLCT
	504	MLCT		505	MLCT		505	MLCT
	529	MLCT		530	MLCT		529	MLCT
E-C12	334	$\pi \rightarrow \pi^*$	E-C13	339	$\pi \rightarrow \pi^*$	E-C14	414	MLCT
	413	$n \rightarrow \pi^*$		410	$n \rightarrow \pi^*$		464	$n \rightarrow \pi^*$
	455	MLCT		463	MLCT		498	MLCT
	597	MLCT		590	MLCT		570	MLCT
Z-C12	371	$n \rightarrow \pi^*$	Z-C13	404	$\pi \rightarrow \pi^*$	Z-C14	374	MLCT
	474	MLCT		480	MMCT		468	MLCT
	506	MLCT		516	MLCT		489	MLCT
	531	MLCT		545	MLCT		576	MLCT

Le comportement de **C13** sous irradiation à 405 nm est différent des autres complexes chlorés, puisqu'une augmentation de l'intensité des bandes est observée jusqu'à atteindre un état photostationnaire, qui n'évolue pas dans l'obscurité et à température ambiante (Figure 17). Afin de comprendre cette observation, une solution de *Z/E-C13* (rapport 1/2) a été irradiée à 405 nm et l'évolution de la composition du mélange suivie par RMN ^1H . Les résultats montrent la disparition progressive de *Z-C13* au profit de *E-C13* (Figure 18).

L'amplitude de diminution de l'intensité des bandes d'absorption nous donne une indication sur la proportion d'isomère *Z* dans l'état photostationnaire des complexes **C9**, **C10**, **C11** et **C12** (Tableau 7). Ainsi, le pourcentage d'isomère *Z* au PSS₄₀₅ est peu impacté par la substitution du ligand avec une proportion supérieure à 42%. Le temps de demi-vie de l'isomère *Z* déterminé à température ambiante dans le dichlorométhane varie peu avec la substitution (entre 22 et 63 min) (Figure 19).

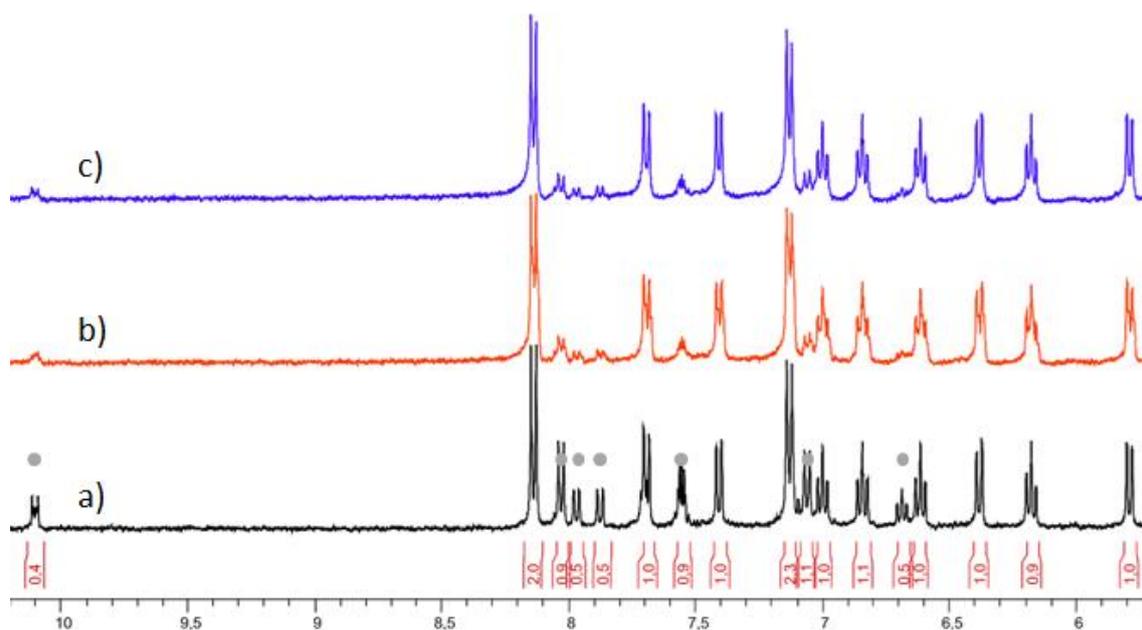


Figure 18 : Portion du spectre RMN ^1H de a) *Z/E*-**C13**, après irradiation à 405 nm pendant b) 1h et c) 2h dans l'acétone- d_6 . Les signaux marqués par un cercle gris correspondent à *Z*-**C13**.

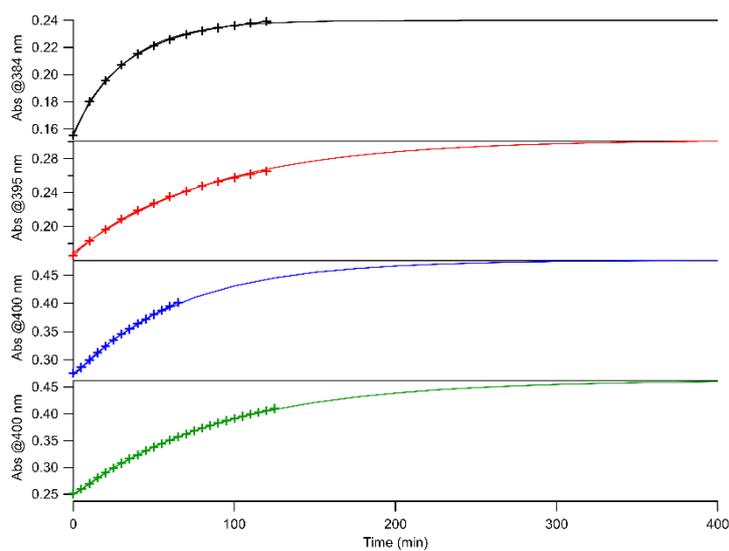
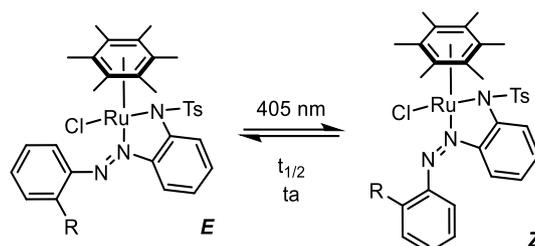


Figure 19 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps de *Z*-**C9** (noir), *Z*-**C10** (rouge), *Z*-**C11** (bleu) et *Z*-**C12** (vert) dans le dichlorométhane à température ambiante et les courbes d'ajustement des points expérimentaux selon un modèle exponentiel.

Tableau 7 : Pourcentage d'isomère Z au PSS₄₀₅ et demi-vie des complexes **C9**, **C10**, **C11** et **C12** dans le dichlorométhane et à ta.

R =	H, C9	Me, C10	Et, C11	<i>i</i> Pr, C12
% de Z	≥ 45%	≥ 46%	≥ 42%	≥ 45%
t _{1/2} (min) de Z	22	62	46	63

Le spectre d'absorption de Z-**C14** diffère fortement de celui des autres complexes. Deux bandes se distinguent: une première assez faible à 363 nm et une deuxième plus intense à 487 nm (Figure 20a). Une irradiation à 485 nm d'une solution de Z-**C14** dans le méthanol entraîne une augmentation et un décalage vers le bleu de 40 nm de la bande à 363 nm ainsi qu'une diminution d'intensité de la bande à 487 nm. Deux points isobestiques sont visibles à 293 et 393 nm soulignant l'absence de réaction secondaire. Aucune évolution n'est observée même après 1h30 dans le noir. Cependant, une seconde irradiation à 313 nm modifie le spectre avec une diminution de la bande à 316 nm (Figure 20b). Ce dernier revient à sa position initiale après 17h dans le noir. Un suivi de cette réaction par CCM et RMN ¹H a montré que l'irradiation à 485 nm entraînait non pas une isomérisation du complexe mais une photodissociation de l'azobenzène E-**C4** (Schéma 24). Ce type de phénomène de photodissociation a déjà été observé dans la littérature (voir composé E-**A13** du Chap. I, Partie V.).²² Cette expérience a aussi été effectuée dans le dichlorométhane, et dans ce cas l'irradiation à 485 nm ne conduit qu'à une très faible modification du spectre d'absorption (Figure 20c) démontrant le rôle du solvant dans le processus de photodissociation (nécessité d'un solvant protique et/ou coordonnant).

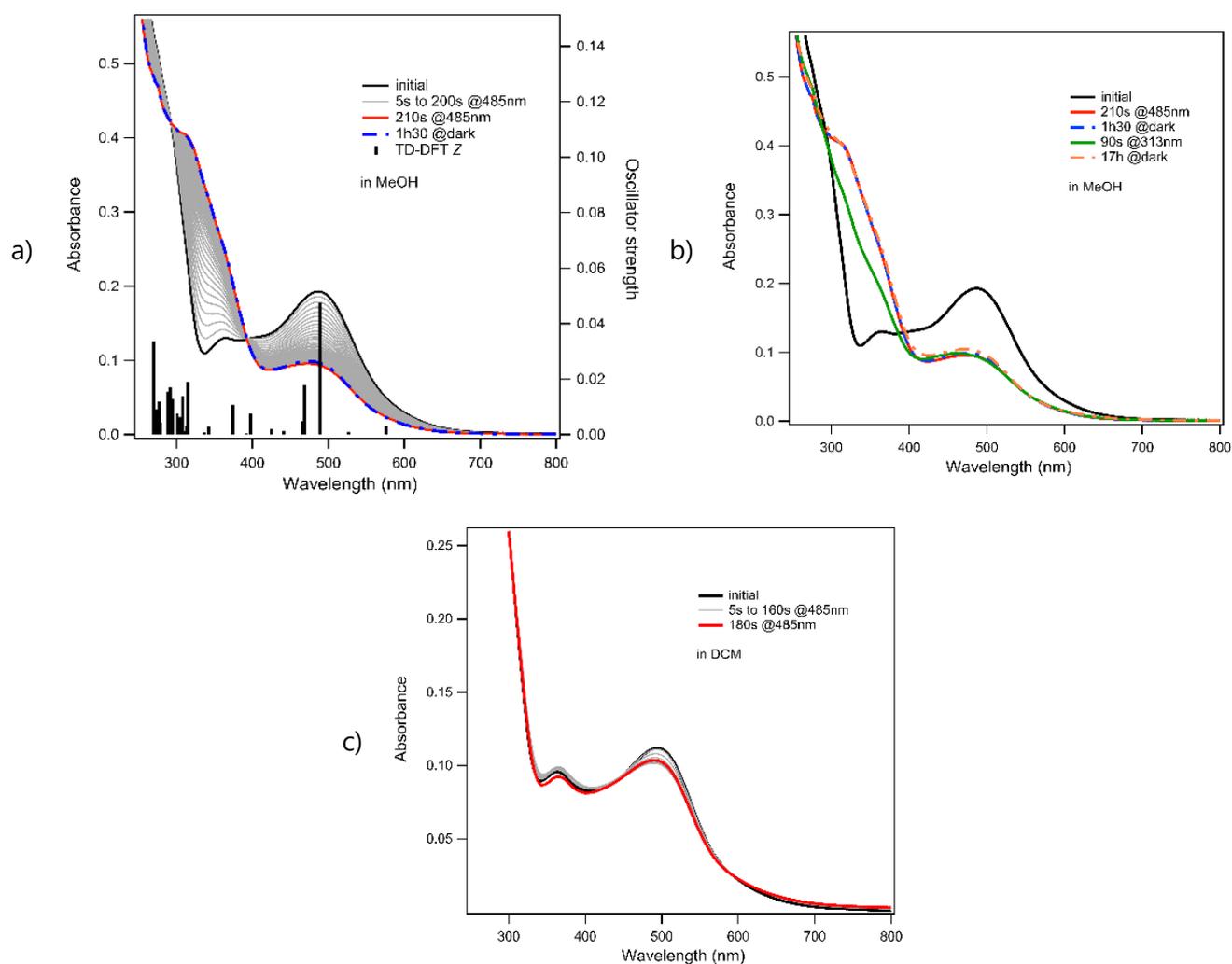


Figure 20 : Évolution du spectre d'absorption du complexe **Z-C14** a) après irradiation à 485 nm puis retour à ta et b) après irradiation à 313 nm puis retour à ta dans le méthanol ou c) le dichlorométhane et transitions électroniques calculées par TD-DFT des isomères *E* et *Z* de **C14** au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}//B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}.

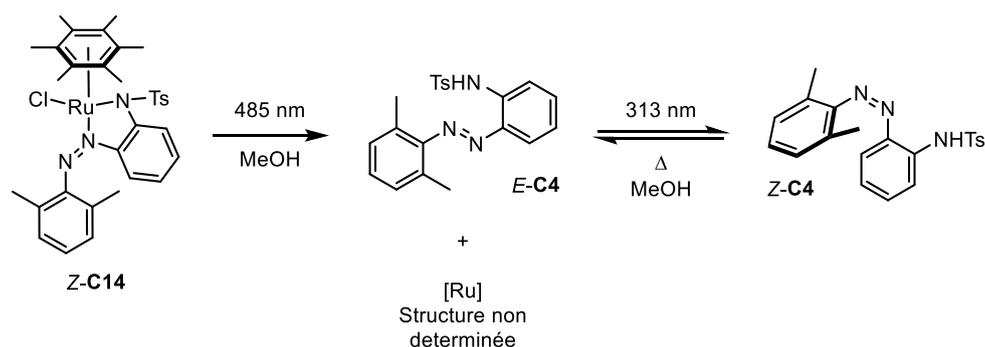


Schéma 24 : Photodissociation de **Z-C14** après irradiation à 485 nm puis isomérisation du ligand **E-C4** à 313 nm.

Les calculs TD-DFT et une analyse NTO montrent un possible remplissage des orbitales anti-liantes π^* de **C14** sous irradiation à 485 nm (Tableau 6 et Annexe Tableau 19), l'absence de photoisomérisation réversible n'est donc pas imputable à des raisons électroniques mais

plutôt à l'interaction stérique défavorable des groupements méthyles en position *ortho* de l'azobenzène et de l'hexaméthylbenzène dans la configuration *E* induisant la décoordination du ligand (Figure 21a). La diminution des contraintes stériques au niveau du ligand arène pourrait donc permettre de retrouver des propriétés de photocommutation. Afin de confirmer cette hypothèse, le complexe **C14'** a été préparé par réaction de **C4** avec le dimère de ruthénium *para*-cymène dichloré [Ru(*p*-cym)Cl₂]₂ en présence de triéthylamine dans le méthanol (Figure 21b). Le spectre RMN ¹H du produit obtenu montre la présence de deux jeux de signaux avec un rapport 1/1 qui peuvent être attribués aux deux isomères *E* et *Z* de **C14'**. L'irradiation de ce mélange de composés *E/Z*-**C14'** ne montre cependant aucune évolution du spectre RMN ¹H.

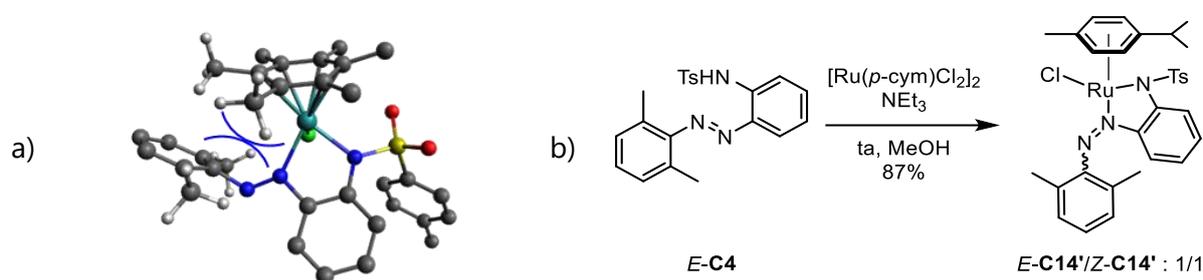


Figure 21 : a) Structure modélisée de *E*-**C14** au niveau B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru} et b) synthèse de **C14'**.

III.2. Complexes cationiques aqua et portant un ligand phosphoré ou azoté

III.2.a. Synthèse et structure

Les chloro-complexes *E*-**C9**, *E*-**C10**, *E*-**C11** et *E*-**C12** ont été transformés en complexes cationiques aqua *E*-**C15**, *E*-**C16**, *E*-**C17** et *E*-**C18** en une étape, par action de l'hexafluorophosphate d'argent permettant l'abstraction du chlore avec la formation d'un précipité de chlorure d'argent (Schéma 25). Notons que cette réaction entraîne une dégradation des complexes *E/Z*-**C13** et *Z*-**C14**.

Sur la base d'études structurales réalisées par DFT (voir partie IV), les complexes *E*-**C15** et *E*-**C16** adoptent vraisemblablement une structure appelée « **endo-E** » dans laquelle le centre métallique est inclus dans un cycle à six chaînons, alors que les complexes *E*-**C17** et *E*-**C18** (dont la structure a été confirmée par DRX) présentent une structure appelée « **exo-E** » dans laquelle le centre métallique est inclus dans un cycle à cinq chaînons.

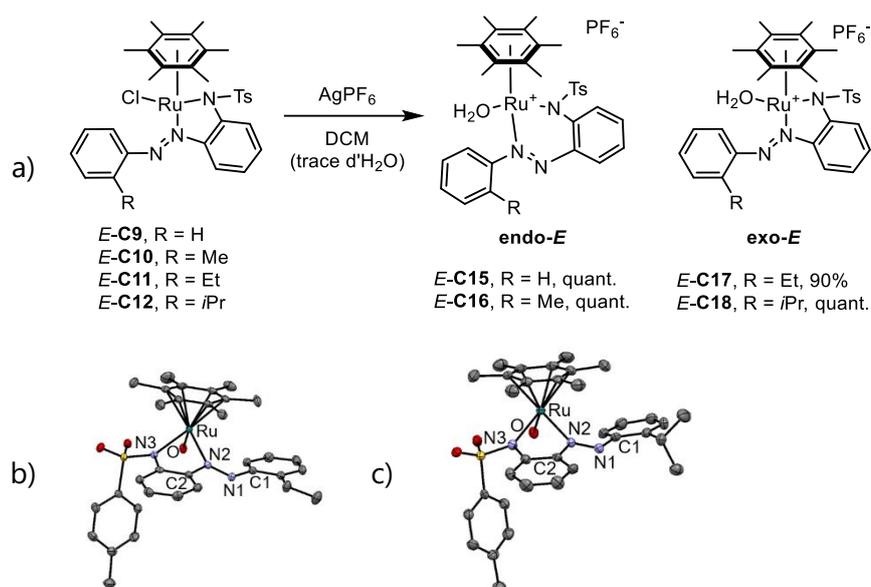


Schéma 25 : a) Synthèse des complexes $E\text{-C15}$, $E\text{-C16}$, $E\text{-C17}$ et $E\text{-C18}$ et représentation ORTEP de b) $E\text{-C17}$ et c) $E\text{-C18}$. Les atomes d'hydrogène et le contre-ion PF_6^- ont été omis par soucis de clarté.

La structure des complexes $E\text{-C17}$ et $E\text{-C18}$ a été élucidée par DRX et montre une géométrie classique de type « tabouret de piano » autour du ruthénium avec une longueur de liaison Ru-N comprise entre 2,109 et 2,123 Å, une distance Ru-centroïde de l'ordre de 1,702 Å, une longueur de liaison azo N=N de 1,274 Å et des angles N2-Ru-N3 et N2-Ru-O de l'ordre de 76° et 95°, respectivement (Tableau 8). L'angle dièdre C1-N1-N2-C2 est de l'ordre de 177°. Le passage d'un substituant éthyle à isopropyle affecte peu la géométrie des complexes cationiques aqua.

Tableau 8 : Comparaison des longueurs de liaison et des angles sur les complexes $E\text{-C17}$ et $E\text{-C18}$.

	$E\text{-C17}$	$E\text{-C18}$
Ru-N2 ^[a]	2,115(2)	2,123(5)
Ru-N3 ^[a]	2,115(2)	2,109(6)
N1-N2 ^[a]	1,274(3)	1,274(8)
Ru-cent. ^{[a],[b]}	1,703	1,701
N2-Ru-N3 ^[a]	75,6(5)	75,9(2)
N2-Ru-O ^[a]	95,2(4)	95,3(2)
C1-N1-N2-C2 ^[a]	178,3(2)	176,5(6)

[a] longueur des liaisons en Å, angles en deg. [b] centroïde

III.2.b. Réactivité des complexes aqua

La réactivité des complexes aqua *E*-**C15**, *E*-**C16** et *E*-**C18** a ensuite été étudiée en présence d'entités nucléophiles phosphorées telles que la triphénylphosphine (PPh₃), la tributylphosphine (PBU₃) et le triméthoxyphosphite (P(OMe)₃), ou des dérivés azotés tels que la diméthylaminopyridine (DMAP), la tetraméthylguanidine (TMG) ou le diazabicycloundécène (DBU) (Schéma 26).

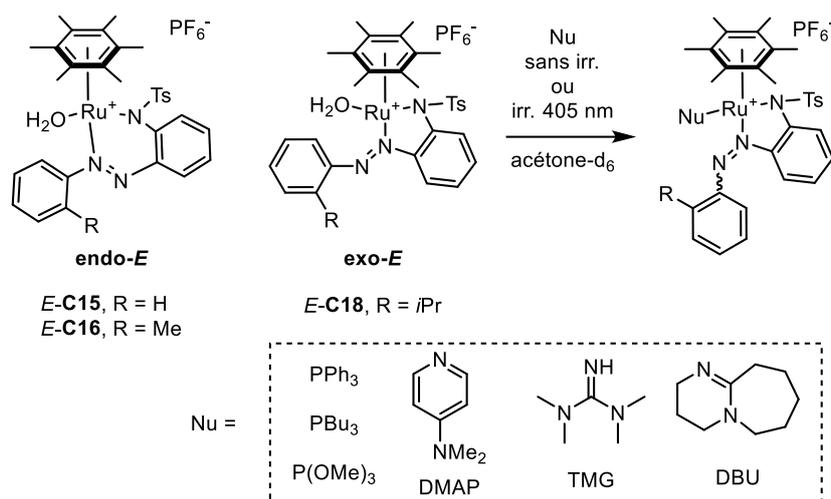


Schéma 26 : Réactions des complexes cationiques *E*-**C15**, *E*-**C16** et *E*-**C18** en présence de nucléophiles.

III.2.b.i. Réactions avec des nucléophiles phosphorés

Les premiers essais, réalisés en tube RMN, se sont concentrés sur la réaction de *E*-**C15**, *E*-**C16** ou *E*-**C18** avec la triphénylphosphine (1,2 équivalents) dans l'acétone-d₆ dans l'obscurité ou sous irradiation à 405 nm (Schéma 27). En l'absence d'irradiation, *E*-**C15** se dégrade en présence de triphénylphosphine (environ 30% de complexe *E*-**C15** restant dans le brut réactionnel après 24h) tandis qu'après irradiation à 405 nm pendant 2h, la formation du complexe *Z*-**C19** est observée. Toutefois, ce complexe *Z*-**C19** se dégrade progressivement (à l'échelle de quelques heures dans l'obscurité) en solution conduisant au relargage dans le milieu de la triphénylphosphine. Cette dégradation est accélérée sous l'effet d'une irradiation prolongée à 405 nm. Pour *E*-**C16** et *E*-**C18**, la réaction avec la triphénylphosphine s'effectue avec ou sans irradiation à 405 nm pour conduire à la formation exclusive de *Z*-**C20** et *Z*-**C21**, dont la structure a été confirmée par diffraction aux rayons X.

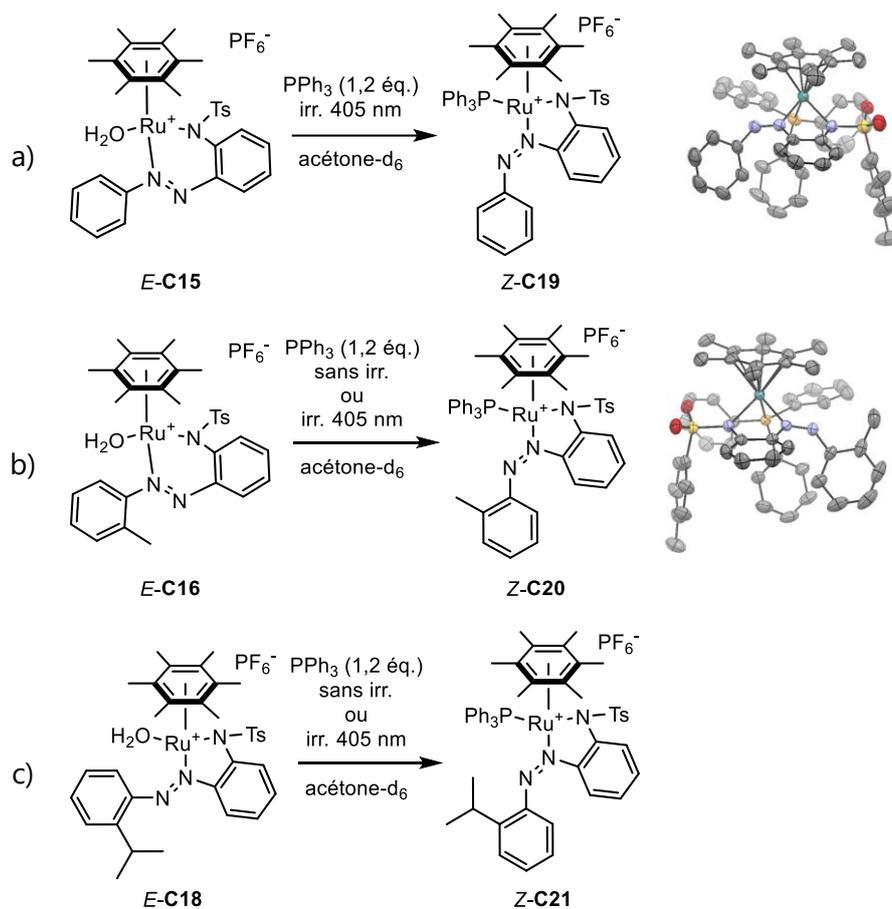


Schéma 27 : Formation des complexes a) *Z*-**C19**,³¹ b) *Z*-**C20**, c) *Z*-**C21** et leur représentation ORTEP. Les atomes d'hydrogène et le contre-ion PF_6^- ont été omis par soucis de clarté.

La réaction de *E*-**C15** et *E*-**C16** avec la tributylphosphine a aussi été suivie par RMN ^1H dans l'acétone- d_6 et conduit, en l'absence d'irradiation, à la formation des complexes *Z*-**C22** et *Z*-**C23** (Schéma 28). La structure cristallographique de *Z*-**C22** avait été préalablement confirmée par DRX.³¹

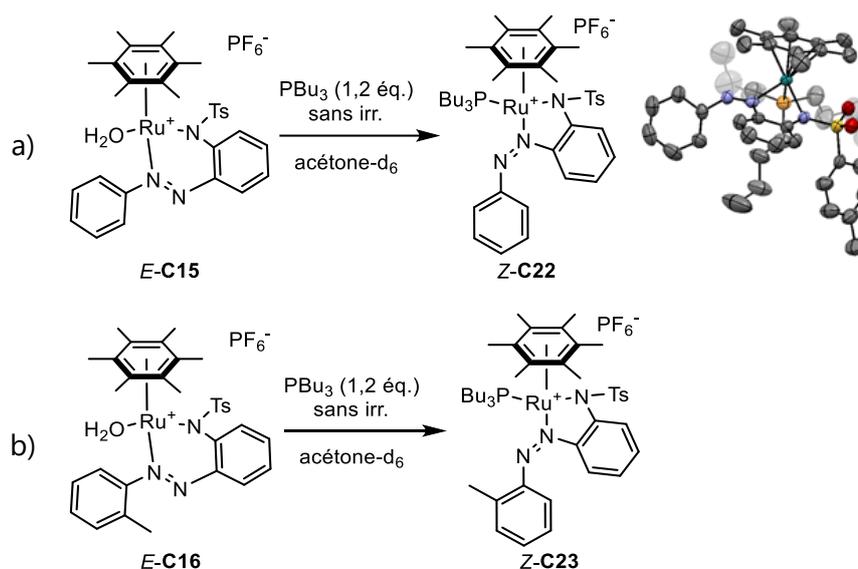


Schéma 28 : Formation des complexes a) $Z\text{-C22}$ ³¹ et b) $Z\text{-C23}$ et la représentation ORTEP de $Z\text{-C22}$. Les atomes d'hydrogène et le contre-ion PF_6^- ont été omis par soucis de clarté.

Comme précédemment montré,³¹ la réactivité du triméthoxyphosphite (10 équivalents) avec $E\text{-C15}$ en l'absence d'irradiation conduit à un mélange $E/Z\text{-C24}$: 1/1 qui évolue après 18h en solution en faveur de l'isomère E (rapport E/Z : 4/1) (Schéma 29). Le motif de coordination de $E\text{-C24}$, confirmé par DRX, est ici « **endo-E** » (centre métallique inclus dans un cycle à six chaînons). De manière surprenante, la réaction de $E\text{-C16}$ dans les mêmes conditions conduit après quelques jours exclusivement au complexe $Z\text{-C25}$ (structure confirmée par DRX).

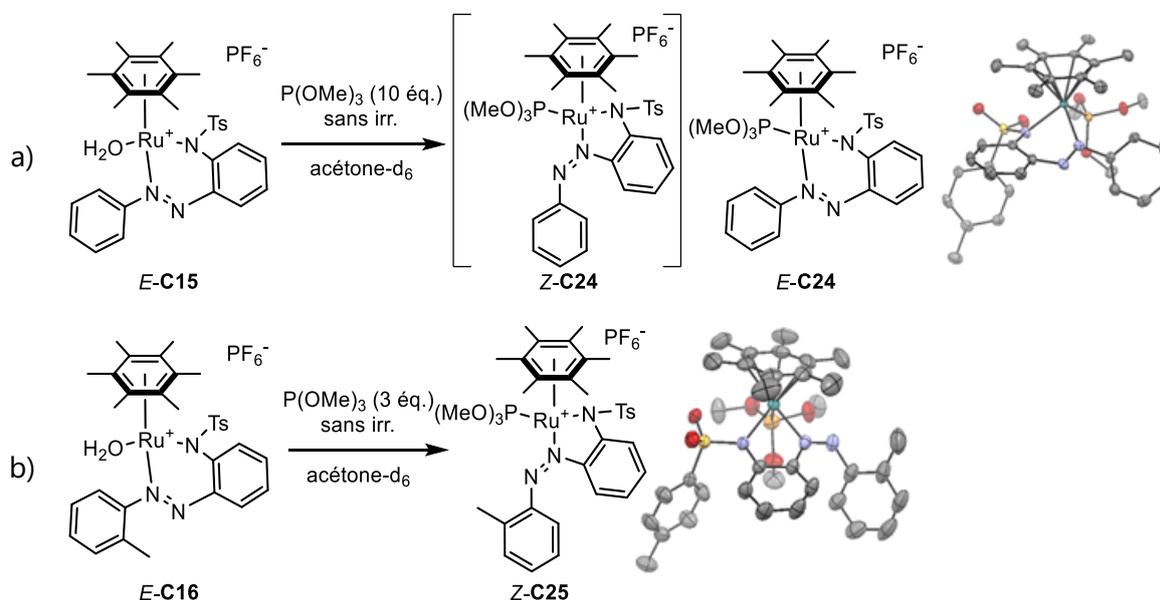


Schéma 29 : Formation des complexes a) $Z/E\text{-C24}$ et b) $Z\text{-C25}$ et leur représentation ORTEP. Les atomes d'hydrogène et le contre-ion PF_6^- ont été omis par soucis de clarté.

III.2.b.ii. Réactions avec des nucléophiles azotés

La réaction de *E*-**C15** ou *E*-**C16** avec la TMG ou le DBU (1,2 équivalents) à température ambiante dans l'acétone- d_6 et dans l'obscurité ou après irradiation à 405 nm conduit, dans chaque cas, à un produit majoritaire qui se dégrade lors des tentatives de purification par chromatographie sur gel de silice (augmentation de la complexité des signaux RMN ^1H) (Schéma 30).

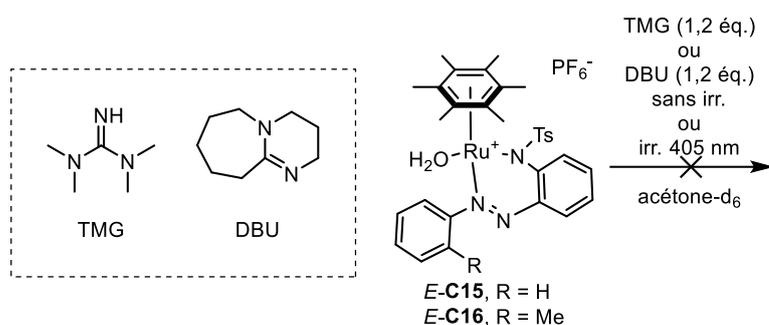


Schéma 30 : Réactivités des complexes *E*-**C15** et *E*-**C16** avec la TMG ou le DBU.

Les essais des nucléophiles azotés se sont alors tournés vers la DMAP (Schéma 31). La réaction de *E*-**C15** en présence de 1,2 équivalents de DMAP à température ambiante dans l'acétone- d_6 et dans l'obscurité conduit immédiatement à la formation d'un nouveau produit majoritaire *E*-**C26** dont la structure n'a pas été précisément déterminée. Ce dernier évolue après plusieurs jours en solution vers le complexe *Z*-**C26** (rapport *E/Z* : 1/1 après 5 jours) et cette évolution peut être accélérée par une irradiation à 405 nm (rapport *E/Z* : 1/4 après 2h d'irradiation) (Figure 22). La structure de *Z*-**C26** a été confirmée par DRX.

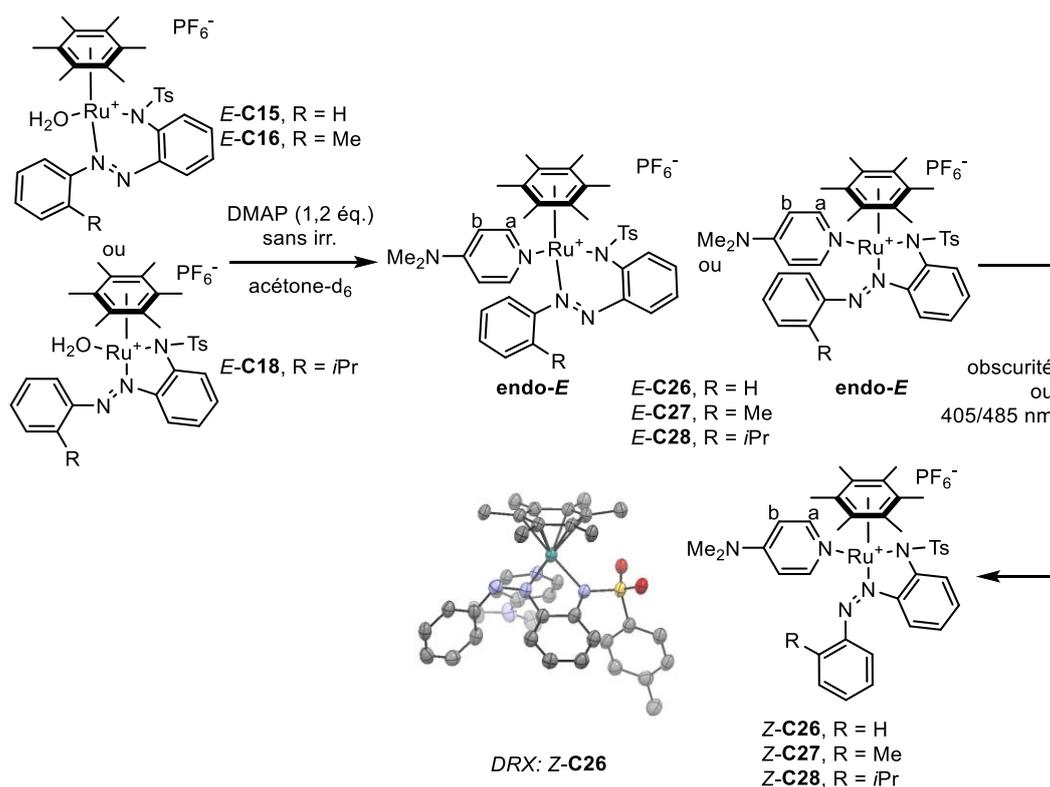


Schéma 31 : Réactivité des complexes **C15**, **C16**, et **C18** en présence de DMAP et représentation ORTEP de **Z-C26**.

La réactivité de la DMAP avec **E-C16** et **E-C18** est similaire, montrant tout d'abord la formation de nouvelles espèces **E-C27** et **E-C28** (Figure 23 et Figure 24), qui évoluent en solution vers les complexes **Z-C27** et **Z-C28** (rapport E/Z : 1/2 pour **C27** et rapport E/Z : 9/1 pour **C28**). Cette évolution peut être accélérée par une irradiation à 405 ou 485 nm (rapport E/Z : 1/4 après 2h d'irradiation à 485 nm pour **C27** et 100% de Z après 2h d'irradiation à 405 nm pour **C28**). Notons dans le cas de **C27** et **C28** un dédoublement des signaux de la DMAP lié, observés dans les spectres RMN ^1H par rapport à **C26** probablement dû à une désymétrisation en raison des groupements méthyle et *iso*-propyle.

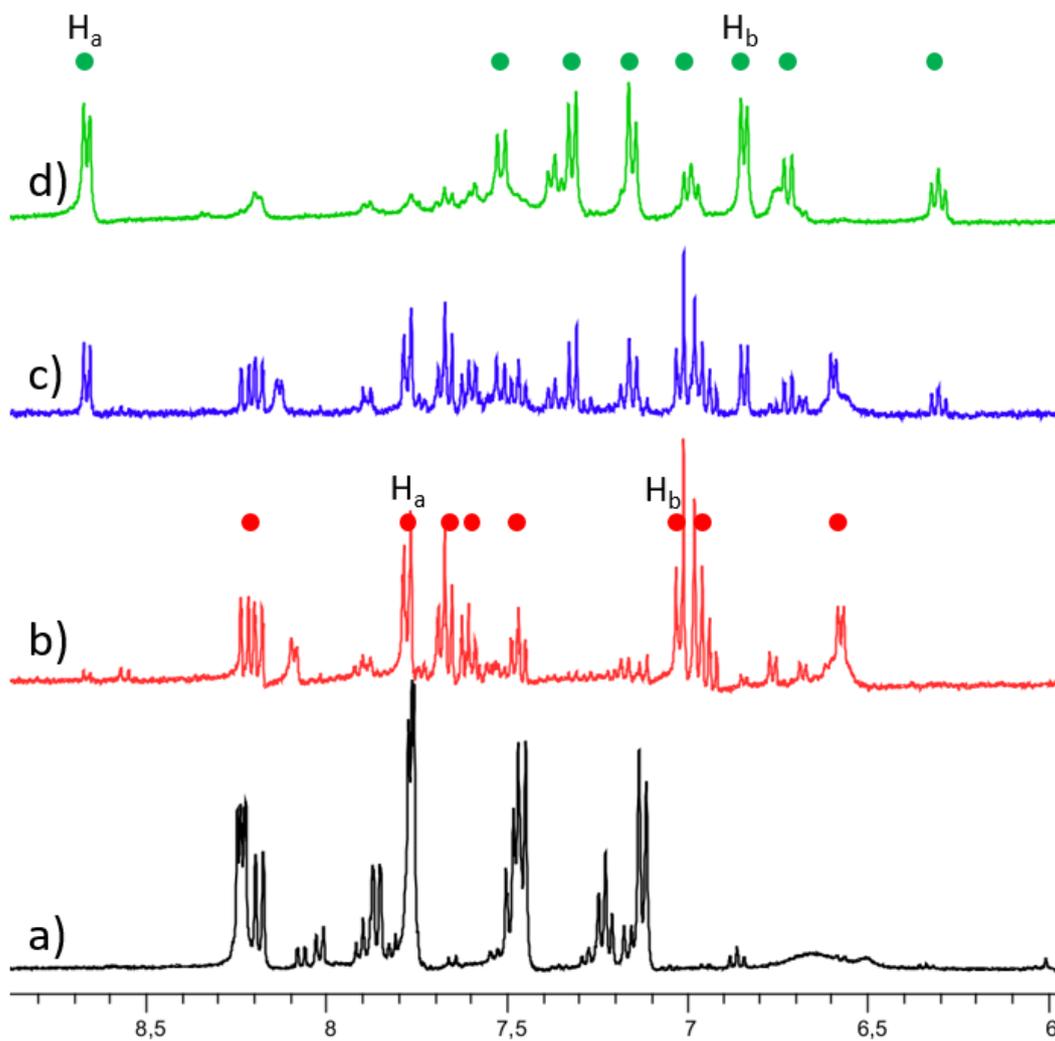


Figure 22 : Portions du spectre RMN ^1H dans l'acétone- d_6 a) de *E*-**C15**, b) après ajout d'un équivalent de DMAP, c) après 5 jours dans l'obscurité ou d) après 2h d'irradiation à 405 nm. Les signaux marqués par un cercle rouge correspondent à *E*-**C26** et par un cercle vert à *Z*-**C26**.

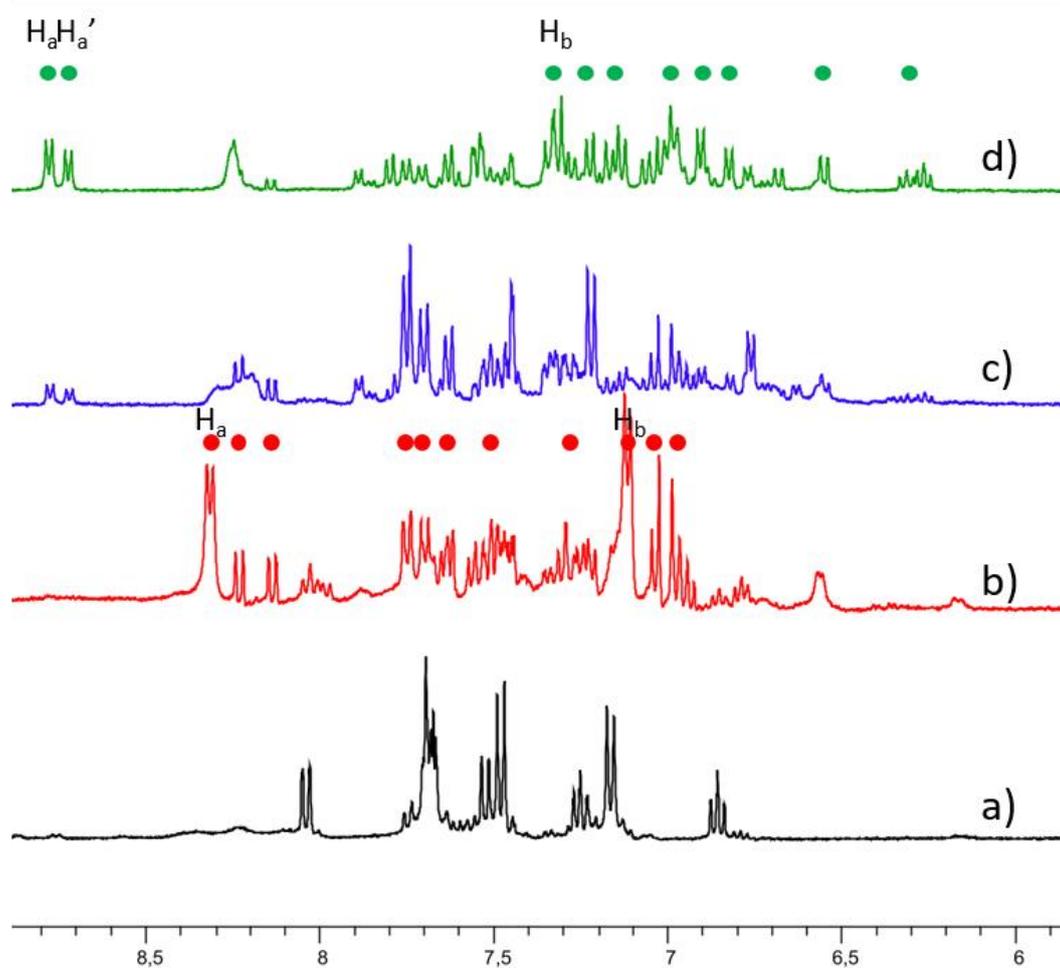


Figure 23 : Portions du spectre RMN ¹H dans l'acétone-*d*₆ a) de *E*-C16 et après ajout d'un équivalent de DMAP sans irradiation b) après 2h, c) après 17h dans l'obscurité et d) après 2h d'irradiation à 485 nm. Les signaux marqués par un cercle rouge correspondent à *E*-C27 et par un cercle vert à *Z*-C27.

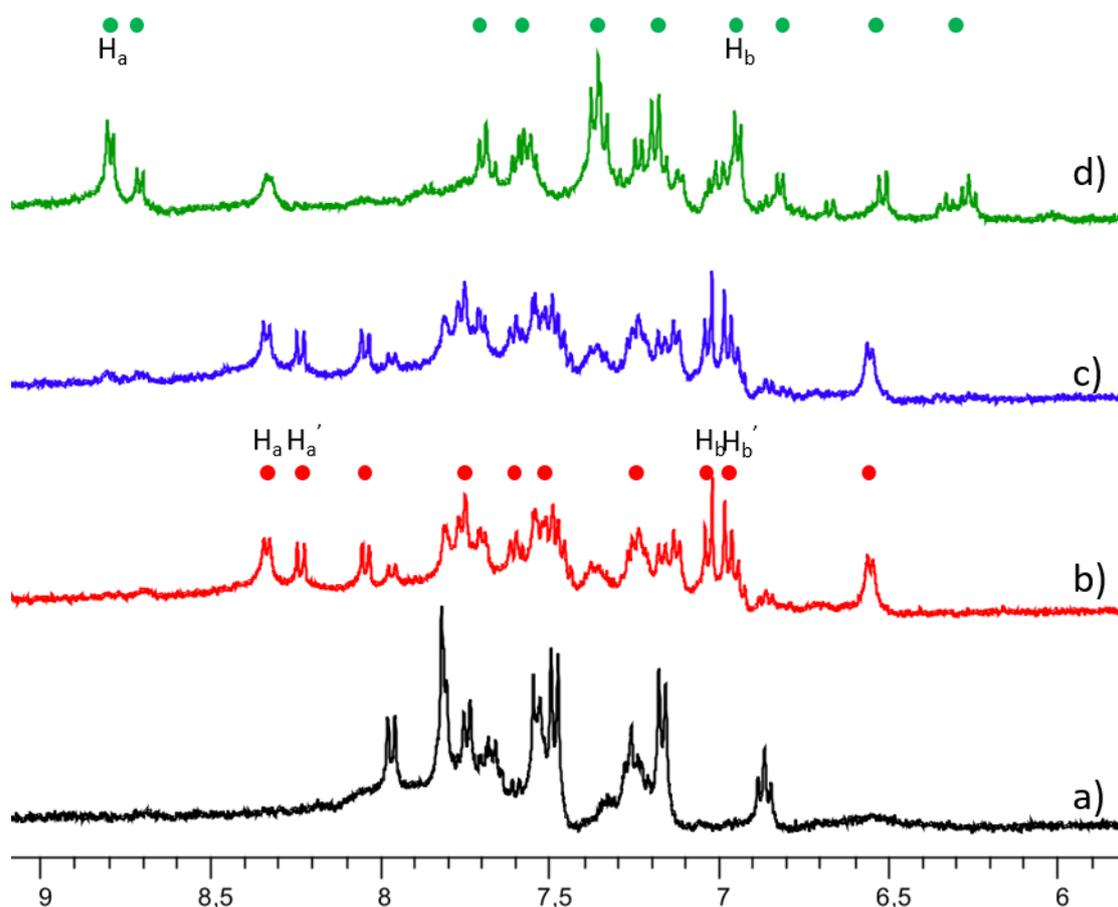


Figure 24 : Portions du spectre RMN ^1H dans l'acétone- d_6 a) de *E*-**C18** et b) après ajout d'un équivalent de DMAP sans irradiation, c) après 2h et d) après 2h d'irradiation à 405 nm. Les signaux marqués par un cercle rouge correspondent à *E*-**C28** et par un cercle vert à *Z*-**C28**.

III.2.b.iii. Bilan et autres essais préliminaires

Ces différents essais nous ont ainsi permis d'obtenir dix complexes portant un nucléophile phosphoré ou azoté, et dont les structures sont présentées à la Figure 25. Notons que les complexes *Z*-**C19**, *Z*-**C22** et *E*-**C24** ont été précédemment décrits,³¹ mais que les autres sont inédits.

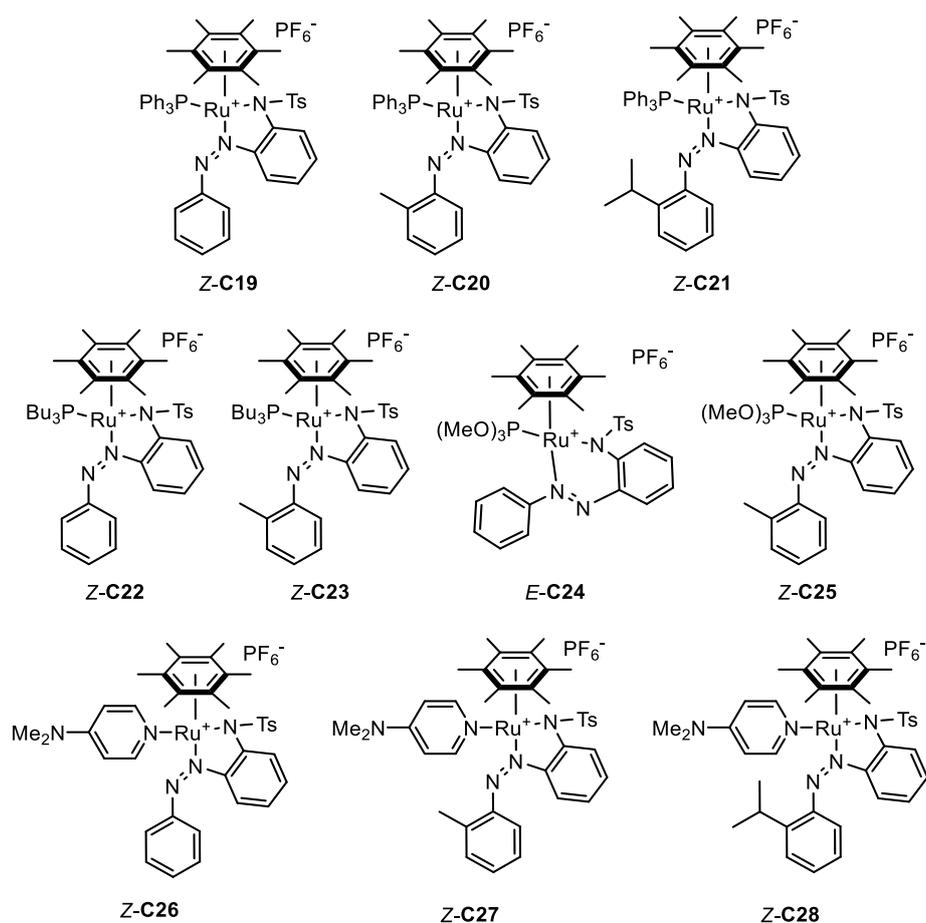


Figure 25 : Complexes arène-Ru synthétisés portant un azobenzène *o*-sulfonamide et un ligand phosphoré ou azoté.

Des essais préliminaires de réaction avec la tris-*para*-tolylphosphine ($P(p\text{-tolyl})_3$), la pyridyldiphényl-phosphine ($PPh_2\pi$), la 2,5-lutidine (LTD) et la 4-styrylpyridine³⁷ (SPY) ont aussi été effectués et semblent conduire aux complexes attendus de configuration *Z* (par comparaison avec les spectres RMN ¹H des complexes *Z*-**C19**, *Z*-**C20** et *Z*-**C26** dont la structure a été confirmée par DRX) (Schéma 32). Ce sont donc des pistes à explorer plus en détail, en particulier, le complexe dérivé de la styrylpyridine qui permettrait d'avoir un système avec potentiellement quatre états accessibles (isomères *E* et *Z* de la styrylpyridine et de l'azobenzène *o*-sulfonamide).

³⁷ E. Niknam, F. Panahi, A. Khalafi-Nezhad, *J. Organomet. Chem.* **2021**, 935, 121676–121687.

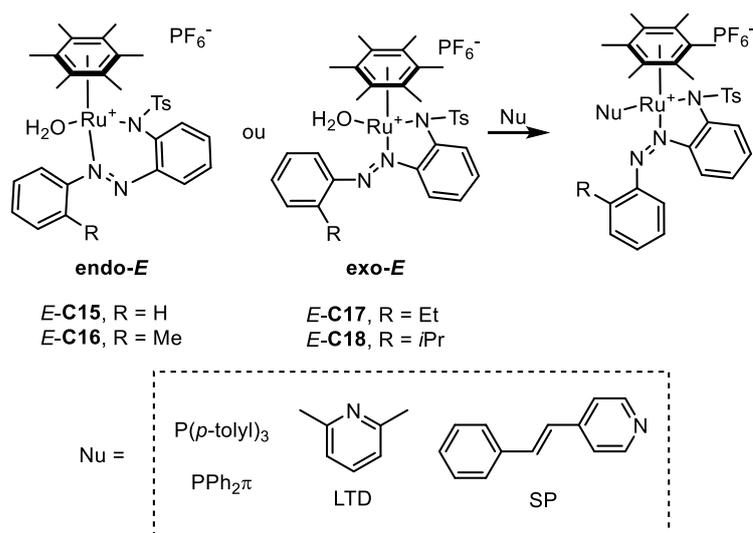


Schéma 32 : Essais préliminaires de réaction de **C15**, **C16** et **C18** avec des nucléophiles phosphorés ou azotés semblant indiquer la formation des complexes Z.

IV. Rationalisation des motifs de coordination observés par calculs DFT

Une partie des complexes préparés ont pu être cristallisés et leur structure élucidée par DRX, montrant l'existence possible de trois motifs de coordination différents : **exo-E** dans lequel la liaison N=N de configuration *E* pointe vers l'extérieur d'un chélate cinq chaînons impliquant le centre métallique, **exo-Z** dans lequel la liaison N=N de configuration *Z* pointe vers l'extérieur d'un chélate à cinq chaînons impliquant le centre métallique et **endo-E** dans lequel la liaison N=N de configuration *E* est incluse à l'intérieur d'un chélate à six chaînons impliquant le centre métallique (Figure 26).

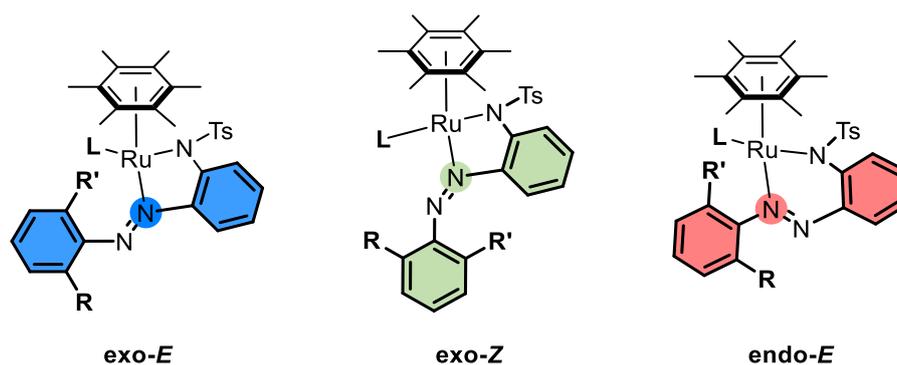


Figure 26 : Motifs de coordination retrouvés sur les complexes arène-Ru portant un ligand azobenzène *o*-sulfonamide.

Pour chacun des complexes **C9** à **C28** synthétisés, la modélisation des trois isomères a été effectuée par DFT et leur énergie a ensuite été comparée (Tableau 9). Notons que dans le cas des composés **C10** à **C13**, **C16** à **C18**, **C20**, **C21**, **C23**, **C25**, **C27** et **C28**, qui peuvent donner lieu à deux jeux de diastéréoisomères (par inversion des positions R et R'), seules les structures d'énergie minimale ont été ici considérées.

Tableau 9 : Énergies relatives (kJ/mol) des différents motifs de coordination sur les complexes de ruthénium calculées par DFT au niveau B3LYP/6-311G(d,p){C,H,O,S,Cl,P}/LANL2DZ{Ru}.

Composé	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C14' ^[c]	C15	C16	C17	C18
L =	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
R =	H	Me	Et	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	Me	Me	H	Me	Et	<i>i</i> Pr
R' =	H	H	H	H	H	Me	Me	H	H	H	H
exo-E kJ/mol	0 ^[a]	0 ^[a]	0	0	0	26,4	0	16,6	1,0	0 ^[a]	0 ^[a]
exo-Z kJ/mol	14,3	13,7	13,2	12,9	14,6	0 ^[a]	13,4	33,5	19,4	18,7	17,4
endo-E kJ/mol	11,2	23,7	25,9	28,5	- ^[b]	54,5	60,3	0	0	1,6	7,9

Composé	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28
L =	PPh ₃	PPh ₃	PPh ₃	PBu ₃	PBu ₃	P(OMe) ₃	P(OMe) ₃	DMAP	DMAP	DMAP
R =	H	Me	<i>i</i> Pr	H	Me	H	Me	H	Me	<i>i</i> Pr
R' =	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
exo-E kJ/mol	- ^[b]	- ^[b]	- ^[b]	93,4	- ^[b]	85,3	7,0	11,0	9,3	11,0
exo-Z kJ/mol	0 ^[a]	0 ^[a]	0	0 ^[a]	0 ^[a]	6,0	0 ^[a]	0 ^[a]	0	0
endo-E kJ/mol	- ^[b]	- ^[b]	- ^[b]	37,4	36,0	0 ^[a]	12,9	8,6	22,2	28,0

[a] structure identifiée par DRX, [b] structure inatteignable (contrainte stérique), [c] arène = *p*-cym

Les calculs réalisés montrent que pour les chloro-complexes **C9** (non substitué) et **C10** à **C13** (monosubstitué), ainsi que pour les complexes aqua **C17** et **C18**, l'isomère **exo-E** est celui de plus basse énergie, en accord avec les structures isolées et déterminées par DRX pour **C9**, **C10**, **C17** et **C18**. Pour les complexes aqua **C15** et **C16**, l'isomère **endo-E** est étonnamment le plus stable. La préférence de **C14** pour l'isomère **exo-Z** mise en évidence par DRX est ici confirmée par les calculs DFT (stabilisation d'environ 26 et 54 kJ/mol par rapport aux formes **exo-E** et **endo-E**, respectivement). Le remplacement du ligand par hexaméthylbenzène par un *para*-cymène dans **C14'** change la préférence en faveur de l'isomère **exo-E**.

Les complexes **C19** à **C23** comportant un ligand PPh₃ ou PBu₃ montrent une claire préférence pour l'isomère **exo-Z**, confirmée par DRX pour **C19**, **C20**, **C22** et **C23**. Dans le cas du complexe **C24**, l'isomère **endo-E** est à peine plus stable que **exo-Z** (environ 6 kJ/mol), ce qui corrobore

l'observation expérimentale décrite au Schéma 29a selon laquelle ces deux espèces sont initialement formées, avant que la composition du mélange n'évolue vers l'isomère le plus stable (**endo-E**), dont la structure a été confirmée par DRX. L'introduction d'un groupement méthyle dans le complexe **C25** conduit à une préférence pour l'isomère **exo-Z**, seule espèce observée expérimentalement (Schéma 29b) et dont la structure a été résolue par DRX.

Les complexes **C26** à **C28** comportant un ligand DMAP, montrent également une préférence pour l'isomère **exo-Z**, en accord avec la structure déterminée par DRX pour **C26**. En revanche, si avec **C26**, la forme **endo-E** est plus stable que **exo-E** (environ 9 et 11 kJ/mol, respectivement par rapport à **exo-Z**), la tendance est inversée dans le cas de **C27** et **C28** (**exo-E** plus stable que **endo-E** à environ 9-11 et 22-28 kJ/mol, respectivement, par rapport à **exo-Z**). Ces données tendent à suggérer que l'intermédiaire formé lors de la réaction de **E-C15** avec la DMAP (Schéma 31) serait de type **endo-E**, alors qu'il serait de type **exo-E** dans la réaction impliquant **E-C16** et **E-C18**.

V. Conclusion et perspectives

Ainsi, ces travaux réalisés ont conduit à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux prolégands azobenzènes *o*-sulfonamide, substitués en position *ortho* par des groupements alkyles, et de leurs complexes chloro-arène-ruthénium. Ces chloro-complexes ont ensuite été activés en complexes aqua, dont la réactivité vis-à-vis de différents nucléophiles phosphorés et azotés a été étudiée. Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence de la nature des ligands (arène ou nucléophile phosphoré/azoté) ainsi que des groupements alkyles des azobenzènes *o*-sulfonamide sur la configuration de la liaison N=N et le motif de coordination adopté par le complexe. La comparaison par calculs DFT des énergies relatives des trois possibles isomères (**exo-E**, **exo-Z** et **endo-E**) pour les complexes synthétisés montrent que toutes les structures résolues par DRX correspondent aux isomères de plus basse énergie, ouvrant ainsi la voie à une méthode robuste de prédiction et d'analyse des géométries dans cette série de composés.

Les perspectives de ces travaux viseront à étudier le comportement sous irradiation des complexes cationiques de ruthénium comportant des ligands phosphorés (PPh₃, PBu₃ et P(OMe)₃) et azotés (DMAP) synthétisés, particulièrement dans l'optique du photodéclenchement d'activité catalytique par photorelaxage du ligand nucléophile.

**CHAPITRE III : Synthèse,
structure et propriétés de
complexes arène-ruthénium(II)
portant un ligand dérivé de la
2,2'-azobispyridine**

I. Introduction : les azopyridines comme ligands de métaux

L'azobenzène, qui peut subir une isomérisation $E \rightarrow Z$ réversible sous l'effet de la lumière (ou $Z \rightarrow E$ spontanée dans l'obscurité), est une molécule photochrome couramment utilisée dans une grande variété d'applications (Schéma 33).^{36,38} L'ajout d'un atome d'azote en position 2, 3 ou 4 conduit à l'azopyridine, une famille de composés capables de coordonner différents métaux tels que le Ni,^{39,40} le Re,⁴¹ le Fe⁴² ou encore l'Ir.⁴³

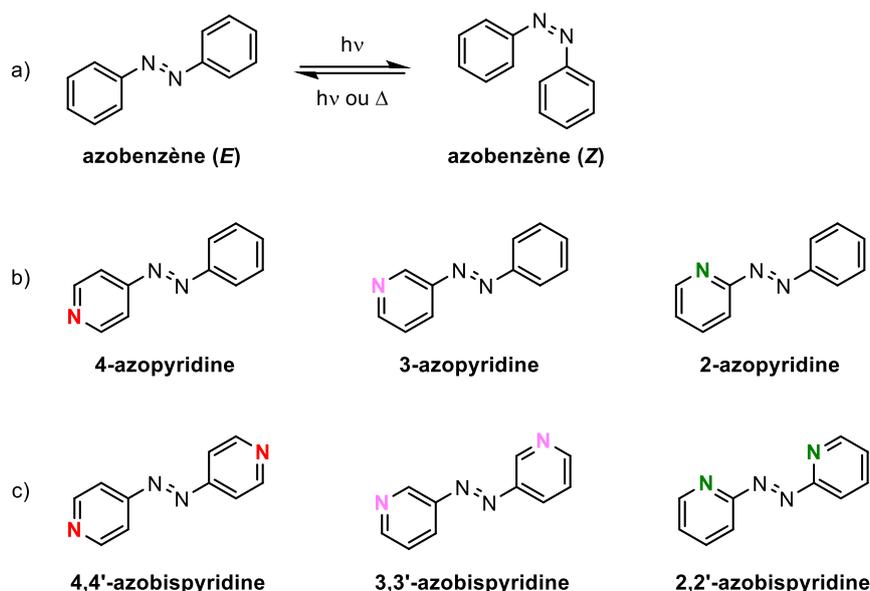


Schéma 33 : a) Isomérisation de l'azobenzène E vers Z et les différents isomères b) d'azopyridine et c) d'azobispyridines symétriques.

Ces composés ont été exploités pour former des polymères⁴⁴ ou en tant qu'agents cytotoxiques contre les cellules cancéreuses.^{45,46,47} La 4,4'-azobispyridine (la plus couramment utilisée), ainsi que ses isomères 3,3' et 2,2' montrent également des propriétés intéressantes en chimie de coordination puisque la position des atomes d'azote et l'isomérisation de la liaison

³⁸ H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.

³⁹ M. Dommaschk, M. Peters, F. Gutzeit, C. Schütt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, S. Tiwari, C. Riedel, S. Boretius, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7552–7555.

⁴⁰ J. Ludwig, J. Gröbner, M. Dommaschk, L. M. Huber, M. K. Peters, J.-B. Hövener, R. Herges, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2020**, *24*, 480–488.

⁴¹ V.W.-W. Yam, Y. Yang, J. Zhang, B.W.-K. Chu, N. Zhu, *Organometallics* **2001**, *20*, 4911–4918

⁴² S. Megow, H.-L. Fitschen, F. Tuczek, F. Temps, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 6048–6054.

⁴³ A. Telleria, J. Pérez-Miqueo, A. Altube, E. García-Lecina, A. de Cózar, Z. Freixa, *Organometallics* **2015**, *34*, 5513–5529.

⁴⁴ H. Ren, P. Yang, F. M. Winnik, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 5955–5961.

⁴⁵ S. J. Dougan, M. Melchart, A. Habtemariam, S. Parsons, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10882–10894.

⁴⁶ A. H. Velders, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, D. de Vos, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2966–2967.

⁴⁷ A. C. G. Hotze, M. Bacac, A. H. Velders, B. A. J. Jansen, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 1743–1750.

azo influent sur le motif de coordination au centre métallique (Figure 27). Ainsi, les motifs **I-A** et **I-B** se retrouvent sur les 3,3'- et les 4-4'-azobispyridines avec un lien monodentate^{48, 49, 50, 51, 52, 53} ou avec un pont bis(monodentate).^{54, 55, 56, 57, 58, 59} Pour la 2,2'-azobispyridine, une coordination binucléaire de type **II** conduisant à la formation d'un cycle à cinq chaînons avec un centre métallique, ou de type **III** impliquant deux centres métalliques^{58, 60} est principalement observée.^{61, 62, 63, 64, 65, 66} Un seul exemple de motif de coordination de type **IV** dans lequel la double liaison N=N de configuration *Z* interagit avec un Ti(II) a été décrit par le groupe de Beckhaus.⁶⁷ Cet exemple est particulièrement original puisqu'il implique une isomérisation du ligand (*E*→*Z*) suite à la coordination au métal, ainsi qu'une chélation multiple sur le ligand. Notons enfin que le motif **V**, dans lequel une 2,2'-azobispyridine de configuration *Z* chélate un centre métallique par les atomes d'azote des groupements pyridines (sans participation de la liaison N=N), suggéré par Baldwin en 1969,⁶⁸ n'a à ce jour encore jamais été décrit dans la littérature.

⁴⁸ D. K. Maity, A. Dey, S. Ghosh, A. Halder, P. P. Ray, D. Ghoshal, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 251–263.

⁴⁹ S. Kulovi, S. Dalbera, S. K. Dey, S. Maiti Choudhury, H. Puschmann, E. Zangrando, S. Dalai, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 5233–5242.

⁵⁰ F. Arslan Biçer, S. Yildirim, W. Kaim, M. Bubrin, *J. Coord. Chem.* **2017**, *70*, 2853–2869.

⁵¹ Q.-X. Zhou, Y. Zheng, T.-J. Wang, Y.-J. Chen, K. Li, Y.-Y. Zhang, C. Li, Y.-J. Hou, X.-S. Wang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10684–10686.

⁵² G. Pourrieux, F. Fagalde, I. Romero, X. Fontrodona, T. Parella, N. E. Katz, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4084–4091.

⁵³ V. W.-W. Yam, V. C.-Y. Lau, L.-X. Wu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1461–1468.

⁵⁴ F. Haque, A. Halder, S. Ghosh, D. Ghoshal, *Polyhedron* **2019**, *161*, 289–297.

⁵⁵ B. Santra, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 1866–1871.

⁵⁶ M.-X. Li, X.-Q. Wang, Z.-X. Wang, M. Shao, S. Zhu, X. He, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *446*, 143–149.

⁵⁷ P. Rajakannu, R. Howlader, A. C. Kalita, R. J. Butcher, R. Murugavel, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 55–66.

⁵⁸ M. Bardají, M. Barrio, P. Espinet, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2570–2577.

⁵⁹ W.-Y. Wong, S.-H. Cheung, S.-M. Lee, S.-Y. Leung, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 36–45.

⁶⁰ A. Das, T. M. Scherer, A. D. Chowdhury, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1675–1684.

⁶¹ F. Arslan, H. Ölmez, M. Odabaşoğlu, O. Büyükgüngör, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1641–1644.

⁶² S. Sengupta, I. Chakraborty, A. Chakravorty, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *6*, 1157–1160.

⁶³ A. Dogan, B. Sarkar, A. Klein, F. Lissner, T. Schleid, J. Fiedler, S. Zálaiš, V. K. Jain, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5973–5980.

⁶⁴ S. Maity, S. Kundu, T. Weyhermüller, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1300–1313.

⁶⁵ Y. Karaman, N. Menek, F. A. Bicer, H. Olmez, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 3106–3116.

⁶⁶ N. E. Clayman, M. A. Manumpil, B. D. Matson, S. Wang, A. H. Slavney, R. Sarangi, H. I. Karunadasa, R. M. Waymouth, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10856–10860.

⁶⁷ O. Theilmann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Organometallics* **2009**, *28*, 2799–2807.

⁶⁸ D. A. Baldwin, A. B. P. Lever, R. V. Parish, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 107–115.

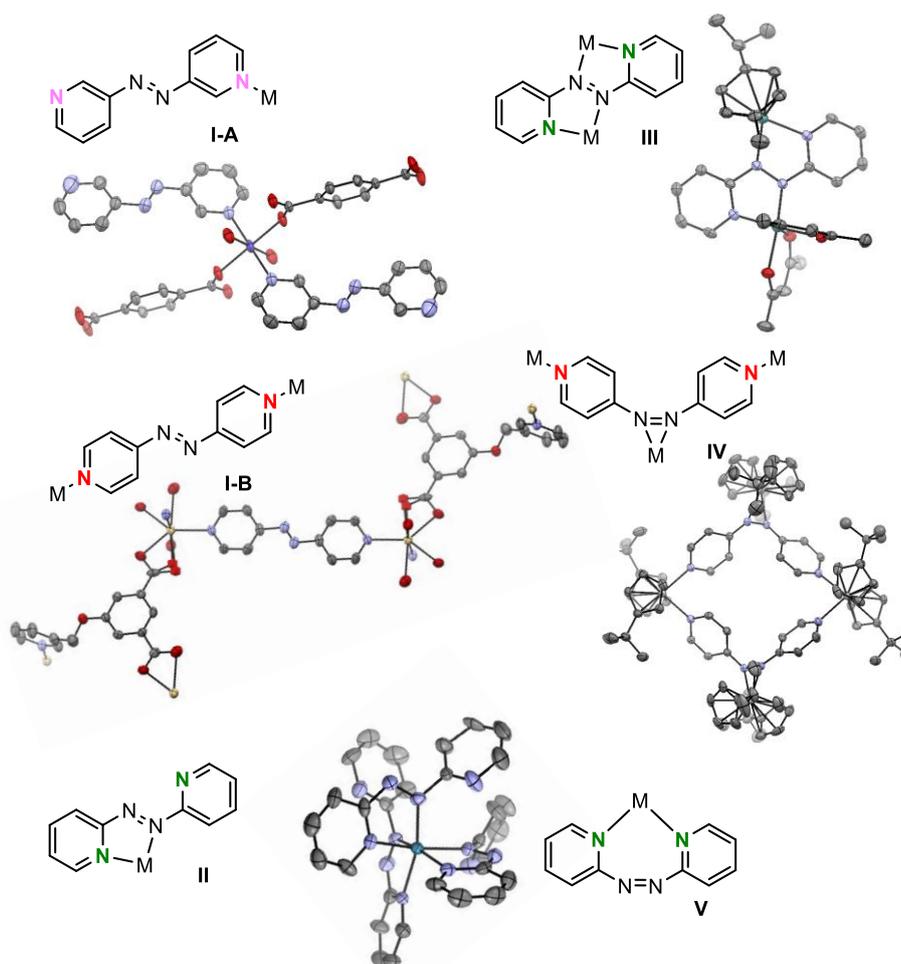


Figure 27 : Motifs de coordinations adoptés par les azobispyridines symétriques et exemple d'une structure DRX (I-A : M = Co,⁵⁴ I-B : M = Cd,⁵⁶ II : M = Re,⁶² III : M = Ru,⁶⁰ IV : M = Ti⁶⁷).

Quel que soit le motif de coordination mis en jeu, les complexes dérivés de l'azobispyridine synthésisés impliquent une grande variété de métaux tels que Cd(II),^{48,50,54,56,57,61} Cu(I),^{48,55,66} Cu(II),^{48,50,57,66} Re(I),^{52,53,64} Ni(II),^{50,57,65} Zn(II),^{50,65} Ru(II),^{50,51,61} Ag(I),^{49,58} Co(II),^{54,57} Re(II) et (V)⁶² Pt(II),⁶³ Hg(II),⁵⁰ Au(I),⁵⁸ Mn(II),⁵⁷ W(0) et Os(0),⁵⁹ et Ti(II).⁶⁷ Cependant, leur comportement sous irradiation a été étonnamment peu étudié⁵² ; l'un des rares exemples montrant la photoisomérisation réversible $E \rightarrow Z$ est un complexe de rhénium E -Re portant une 4,4'-azobispyridine (Schéma 34).

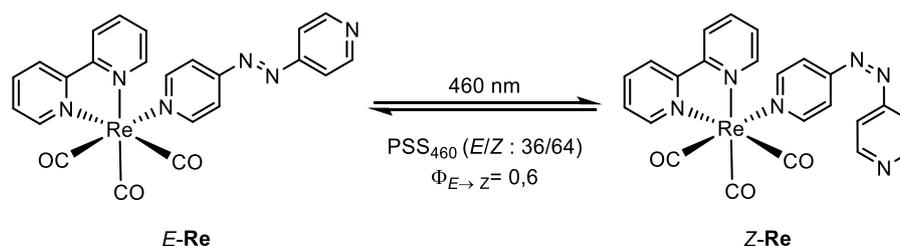


Schéma 34 : Photoisomérisation du complexe E -Re portant une 4,4'-azobispyridine. Adapté de la réf. 52.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous souhaitons accéder à des complexes présentant le nouveau motif de type **V** afin d'explorer leurs propriétés et leur comportement sous irradiation. Afin de tirer profit de l'expérience acquise lors de la synthèse des complexes précédents (cf. Chap. II), notre choix s'est porté sur des structures arène-ruthénium(II) telles que **Z-D1-bz** à **Z-D4-hmbz**, comportant des variations du ligand arène et des substituants en position *para* du cycle pyridine (Figure 28). Les complexes **E-D1-bz** à **E-D4-hmbz** ont également été préparés à des fins de comparaison.

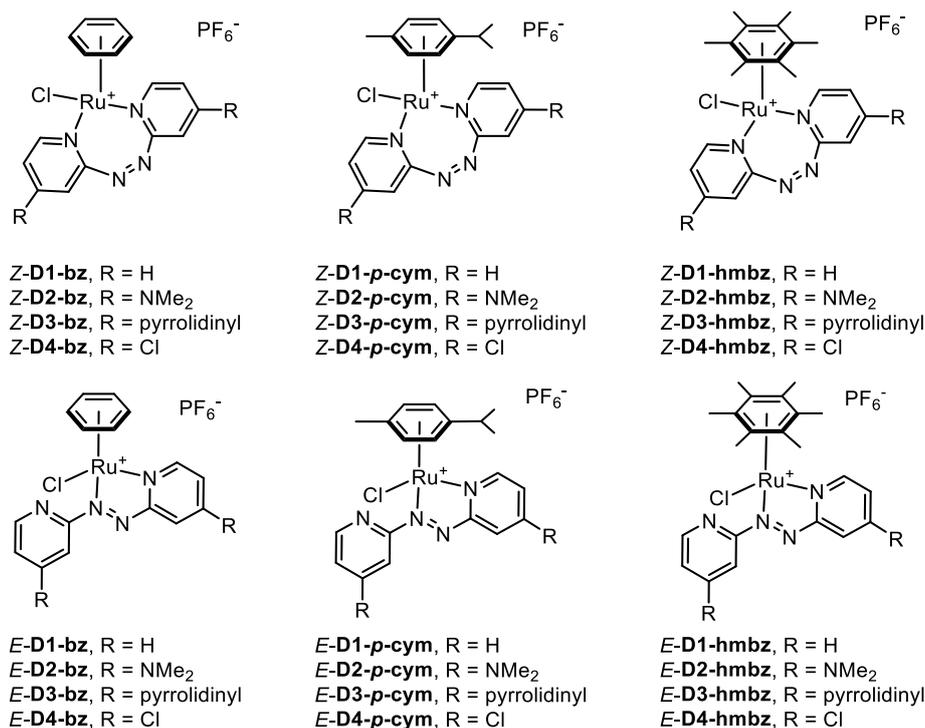


Figure 28 : Complexes arène-ruthénium(II) cibles de configuration Z ou E.

II. Synthèse et propriétés photophysiques des ligands

II.1. Synthèse des ligands azobispyridines

L'accès aux dérivés azobispyridines **D1** à **D4**, précurseurs des complexes **D1-bz** à **D4-hmbz**, a été envisagé selon trois différentes stratégies : un couplage oxydant d'une fonction amine, une réaction de substitution d'un groupement halogéné et un couplage réducteur d'une fonction nitro (Figure 29).

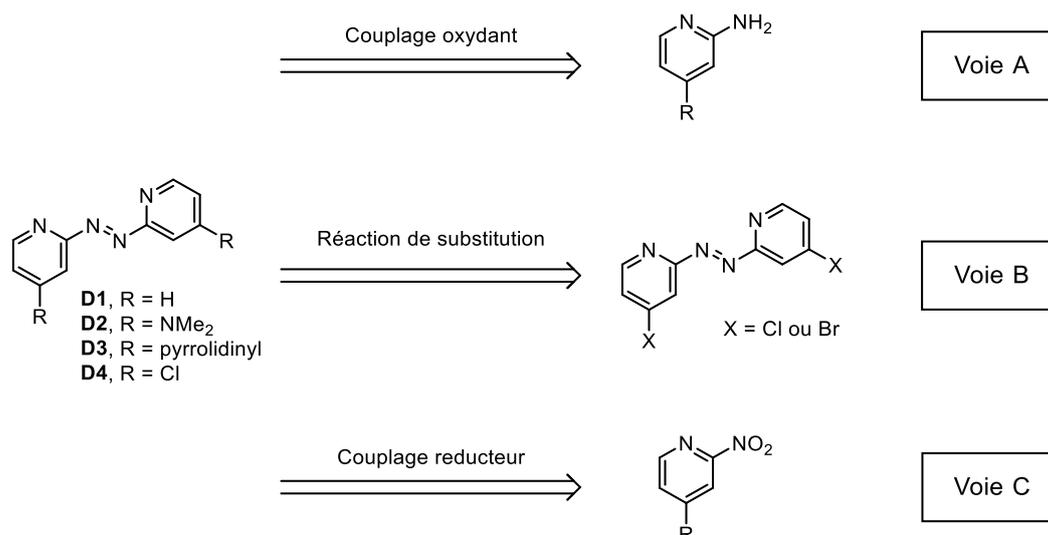


Figure 29 : Voie d'accès aux ligands **D1**, **D2**, **D3** et **D4**.

II.1.a. Voie A : Approche par couplage oxydant

La 2,2'-azobispyridine **D1** est accessible en une seule étape à partir de la 2-amino-pyridine **D1a** par un couplage oxydant en présence d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium avec un rendement de 46% (Schéma 35).⁶⁹

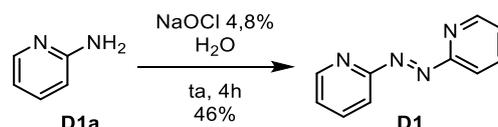


Schéma 35 : Synthèse du ligand **D1**.

La 2-amino-4-chloro-pyridine **D2a** est traitée par une solution aqueuse de diméthylamine 40% m/v sous irradiation micro-ondes pour conduire à **D2b** avec un très bon rendement de 95% (Schéma 36).⁷⁰ L'oxydation de **D2b** avec l'hypochlorite de sodium, dans les mêmes conditions que **D1**, n'a conduit qu'à la formation du produit de chloration de **D2c**, comme suggéré par la présence dans le spectre RMN ¹H de seulement deux signaux aromatiques à 6,30 et 7,80 ppm montrant un couplage ³J de 6,0 Hz et d'un signal large à 4,76 ppm correspondant à l'amine. L'oxydation de **D2b** par le dioxyde de manganèse n'a permis d'isoler que le réactif de départ **D2b** (Schéma 36).

⁶⁹ N. Campbell, A. W. Henderson, D. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1281-1285.

⁷⁰ Jung, F. H., *WO2006/040522 A1* **2006**, 88.

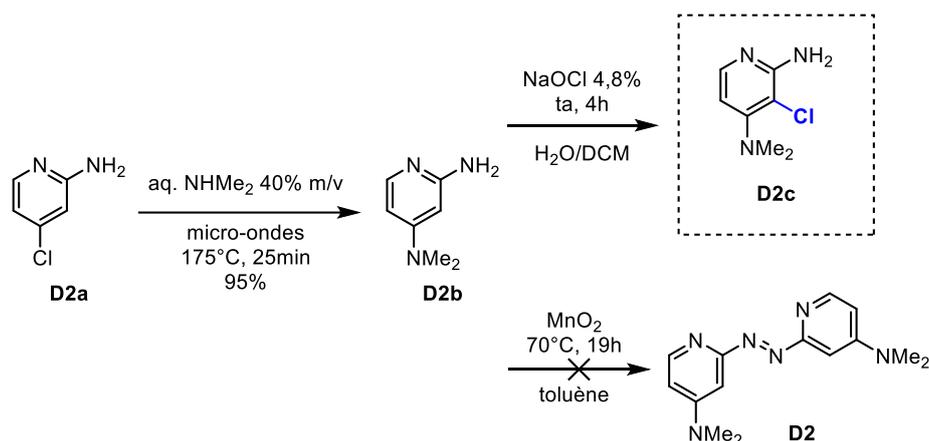


Schéma 36 : Synthèse de **D2b** et essais de couplage oxydant de **D2b** pour la formation de **D2**.

II.1.b. Voie B : Approche par réaction de substitution

La première réaction de substitution utilisée est un couplage de Buchwald-Hartwig sur le réactif modèle **D2d** en présence d'un catalyseur au palladium ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1%mol), d'une phosphine (RuPhos, 2,5%mol) et d'une base (*t*-BuONa, 2,4 équ.) en condition inerte (Schéma 37).⁷¹ Ces essais ont été réalisés avec le chlorhydrate de diméthylammonium ou la pyrrolidine, et ont conduit aux produits désirés **D2e** et **D3a** avec des bons rendements de 56 et 74%, respectivement.

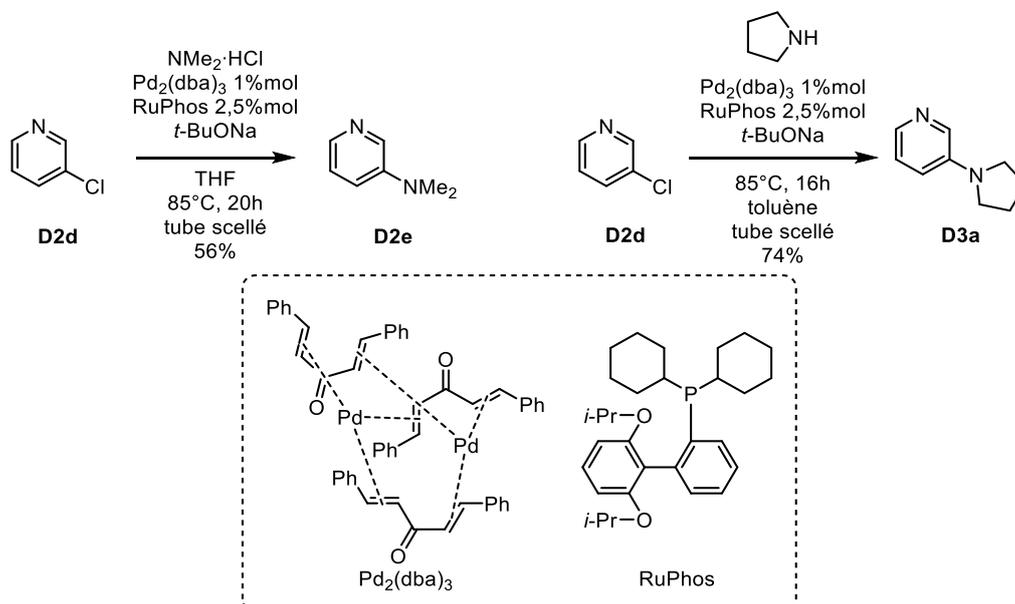


Schéma 37 : Réactions modèles pour les couplages de Buchwald-Hartwig.

Suite à ces résultats concluants, les substrats cibles **D4** et **D5** ont été préparés par un

⁷¹ D. Maiti, B. P. Fors, J. L. Henderson, Y. Nakamura, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 57–68.

couplage oxydant à l'hypochlorite de sodium avec des rendements de l'ordre de 40% (Schéma 38). Étonnamment, l'isomère **Z-D5** est également formé à hauteur d'environ 8%. Des essais de substitution par la diméthylamine dans les conditions de Buchwald-Hartwig ont été effectués en faisant varier le solvant (THF ou toluène), la température (85°C à 100°C), le temps de réaction (2h30 à 24h) et la quantité de réactifs (1,2 à 32 équivalents de $\text{NMe}_2\cdot\text{HCl}$, 3 à 4%mol de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 6 à 8%mol de RuPhos et 2,0 à 32 équivalents de $t\text{-BuONa}$). Aucune réaction n'est observée à partir de **D5**, alors que **D4** est converti en une nouvelle espèce **D4c**, vraisemblablement une azobispyridine symétrique mais ne comportant pas de groupement diméthylamine comme attesté par l'absence de signaux vers 3 ppm dans le spectre RMN ^1H (Schéma 38).

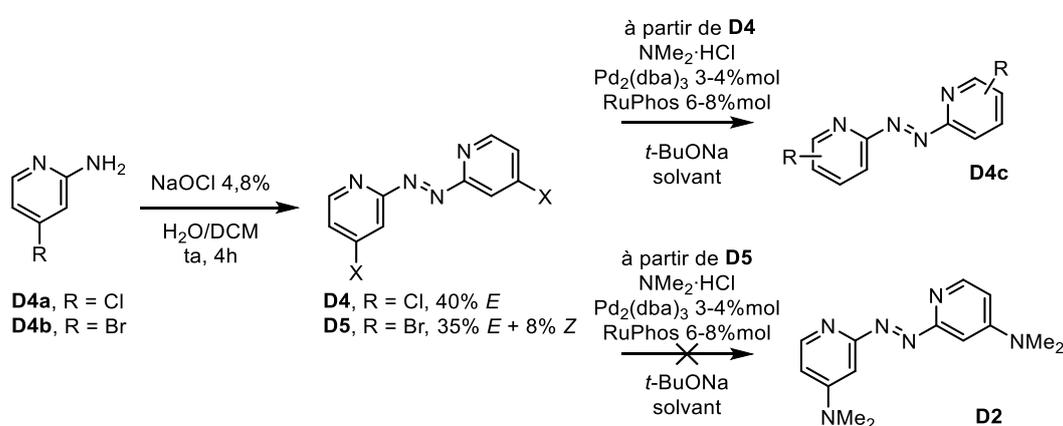


Schéma 38 : Synthèse de **D4** et **D5** et essais de couplage de Buchwald-Hartwig entre **D4** ou **D5** et $\text{NMe}_2\cdot\text{HCl}$.

La substitution par la pyrrolidine a aussi été testée à partir de **D4** et **D5** en faisant varier le solvant (THF ou toluène), la température (85°C à 100°C), le temps de réaction (5h à 24h) et la quantité de réactifs (2,2 à 10 équivalents de pyrrolidine, 2 à 3%mol de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 4 à 6%mol de RuPhos, 2,2 à 2,4 équivalents de $t\text{-BuONa}$) mais seuls les réactifs de départ sont isolés (Schéma 39).

Ainsi, malgré de nombreux essais, la substitution de **D4** et **D5** par la diméthylamine ou la pyrrolidine par un couplage de Buchwald-Hartwig s'est avérée inefficace. Il est possible que cela soit dû à la désactivation du palladium par coordination à l'azobispyridine pour former le complexe de type **D4d/D5a**, dépourvu d'activité catalytique (Schéma 39). L'ajout d'un excès de catalyseur pourrait permettre de confirmer cette hypothèse.

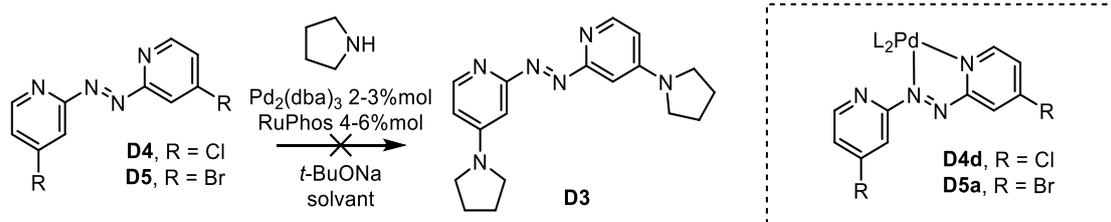


Schéma 39 : Essais de couplage de Buchwald-Hartwig entre **D4** et **D5** et la pyrrolidine et suggestion de complexes inactifs **D4d** et **D5a** de palladium formés dans les conditions de réaction.

Une deuxième voie d'accès par substitution avec le complexe de zinc **D6** a ensuite été étudiée. Ce complexe **D6** est obtenu avec un rendement de 77% par réaction entre le chlorure de zinc préalablement activé et deux équivalents de pyrrolidine dans le THF (Schéma 40). Sa réaction avec la 4-chloro-pyridine est décrite dans la littérature et conduit au produit attendu avec un très bon rendement (90%).⁷² Ainsi, les essais ont directement été effectués sur **D4**.

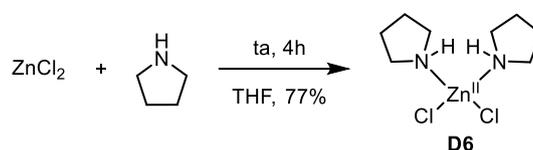
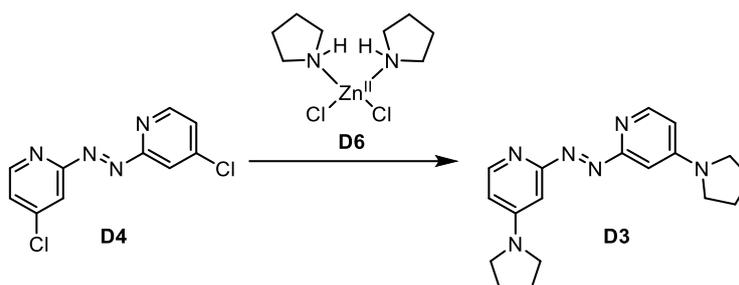


Schéma 40 : Synthèse de **D6** à partir de $ZnCl_2$.

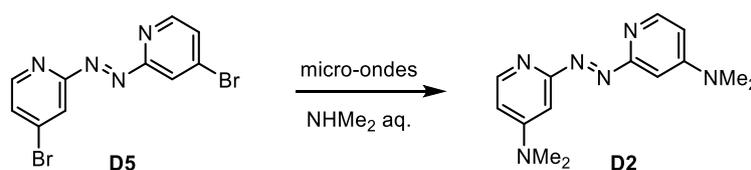
Plusieurs conditions ont été testées, d'abord à une échelle de 50 mg de réactif **D4**, conduisant au produit attendu **D3** avec un rendement de 28% (Tableau 10, Entrée 1). Une chute du rendement (18%) et la présence du réactif de départ sont malheureusement observés lorsque la réaction est réalisée sur une échelle de 300 mg (Entrée 2). Une modulation des conditions de réaction (solvant, température, temps de réaction) ne permet pas d'augmenter le rendement de la réaction, qui est toujours accompagné d'impuretés difficilement séparables par chromatographie sur gel de silice (Entrées 3 à 5).

⁷² A. Kinens, S. Balkaitis, E. Suna, *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 12449–12459.

Tableau 10 : Substitution de **D4** par une pyrrolidine utilisant le complexe **D6**.

Entrée	D4	Solvant	Conditions	Rendement
1	50 mg	DMF	80°C, 18h	28%
2	300 mg	DMF	80°C, 16h	18% (+impuretés)
3	50 mg	THF	40°C, 4h	16% (+impuretés)
4	50 mg	DMF	40°C, 4h	20% (+impuretés)
5	50 mg	THF	40°C, 1h30	11% (+impuretés)

La troisième méthode de substitution envisagée est basée sur l'emploi de micro-ondes comme décrit sur la 2-amino-4-chloro-pyridine **D4a** (Tableau 11). En utilisant une solution aqueuse de diméthylamine 40% m/v, les essais de substitution ont été réalisés à une pression de 12 bar dans un réacteur de 10 mL en chauffant à 140°C, 150°C ou 165°C conduisant au produit **D2** (Entrées 1 à 3). L'augmentation de la température permet d'améliorer le rendement (de 11 à 34%) mais conduit à la formation d'impuretés difficilement séparables. Bien que l'ajustement de la température à 150°C permette une montée en échelle (réacteur de 30 mL entrée 4), le rendement de 20% obtenu dans ces conditions nous a conduit à envisager une autre voie de préparation de **D2**.

Tableau 11 : Substitution de **D5** par la diméthylamine par chauffage sous micro-ondes.

Entrée	Conditions	Volume	Rendement
1	140°C, 25 min, 12 bar, 1000 rpm	10 mL	11%
2	150°C, 25 min, 12 bar, 1000 rpm	10 mL	26%
3	165°C, 25 min, 12 bar, 1000 rpm	10 mL	34% + impuretés (~10%)
4	150°C, 25 min, 12 bar, 1000 rpm	30 mL	21%

II.1.c. Voie C : Approche par couplage réducteur

La dernière voie étudiée met en jeu un couplage réducteur à partir d'un dérivé nitro. La 2-nitro-4-chloro-pyridine **D7** est substituée par la diméthylamine ou la pyrrolidine pour donner les composés **D8** et **D9** qui sont traités en présence de poudre de zinc et d'une solution aqueuse de soude concentrée (10M) pour donner les produits **D2** et **D3** avec des rendements sur deux étapes de 49% et 34%, respectivement (Schéma 41).

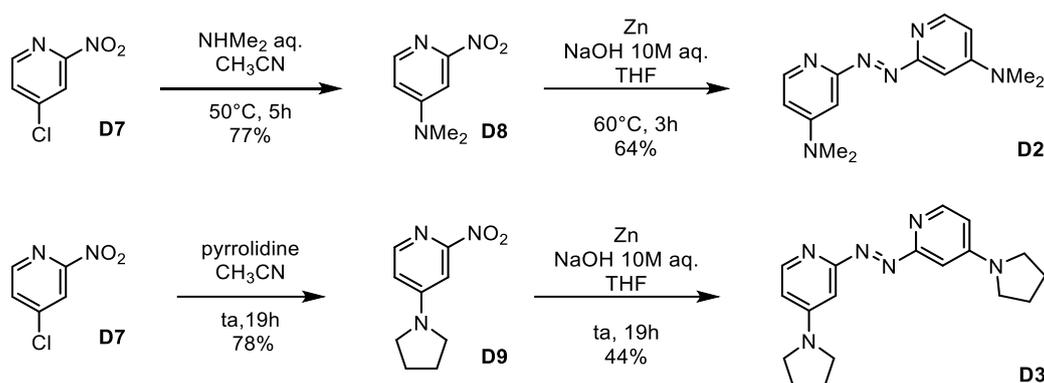


Schéma 41 : Synthèse de **D2** et **D3** par un couplage réducteur au Zn.

C'est cette dernière voie de synthèse, qui permet d'accéder à des ligands purs avec un rendement satisfaisant à une échelle de la centaine de milligramme, qui a finalement été retenue.

II.2. Propriétés photophysiques et calculs DFT et TD-DFT

Après avoir synthétisé les azobispyridines **D1** à **D3**, leurs propriétés photophysiques ont été étudiées dans l'acétonitrile. Le spectre d'absorption de *E*-**D1** est similaire à celui de l'azobenzène, il montre deux bandes : une fine et intense centrée sur 309 nm et une seconde plus faible et large centrée sur 444 nm (Figure 30).³⁶ Le spectre d'absorption de *E*-**D2** montre deux bandes intenses à 267 nm et 309 nm et un épaulement centré sur 404 nm. Le spectre d'absorption de *E*-**D3** est similaire à *E*-**D2** avec deux bandes intenses à 271 et 310 nm et un épaulement à 396 nm.

L'irradiation des composés **D1**, **D2** et **D3** à différentes longueurs d'onde (297, 313, 334 et 365 nm) (Figure 30) conduit à différents états photostationnaires (PSS) dont la composition a été déterminée par comparaison des spectres d'absorption à partir des isomères *E* et *Z* purs (

Tableau 12). Une conversion maximale en **Z-D1** de 67% a été trouvée après une irradiation à 313 ou 334 nm qui est associée à une diminution de la bande à 309 nm et une augmentation de la bande à 444 nm. Une conversion maximale en isomère **Z-D2** de 59% et en isomère **Z-D3** de 75% ont été déterminées après une irradiation à 313 nm, et sont associées à une diminution des bandes à 267/271 nm (avec un décalage vers le bleu) et à 309/310 nm, ainsi qu'à une augmentation de la bande à 390 nm avec un décalage d'environ 50 nm vers le rouge. La présence de deux points isobestiques (à 271 et 372 pour **D1**, à 261 et 422 nm pour **D2** et à 263 et 435 nm pour **D3**) confirme l'absence de réaction secondaire.

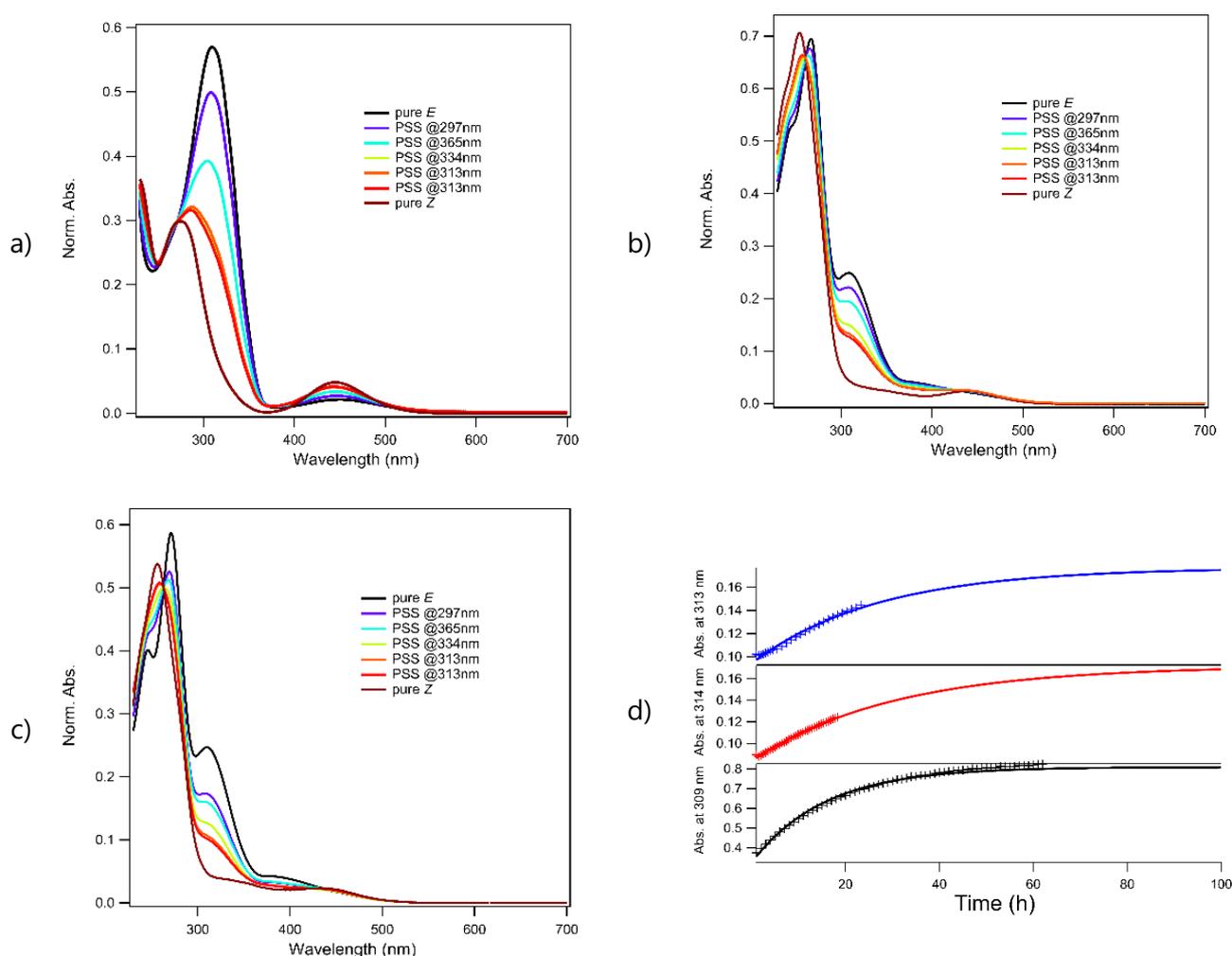
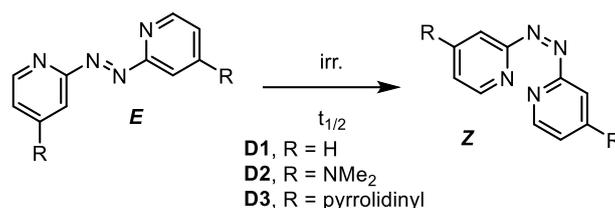


Figure 30 : Spectres d'absorption des isomères *E* et *Z* de a) **D1**, b) **D2**, c) **D3** et leur état photostationnaire (PSS) à différentes longueurs d'onde dans l'acétonitrile. d) Évolution de l'absorbance de *Z*-**D1** (noir), *Z*-**D2** (rouge) et *Z*-**D3** (bleu) dans l'acétonitrile à 50°C et les courbes d'ajustement des points expérimentaux selon un modèle exponentiel.

Tableau 12 : Composition de l'état photostationnaire à différentes longueurs d'onde d'irradiation et temps de demi-vie des azobispyridines Z.

Composé	Solvant	$t_{1/2}(50^{\circ}\text{C})^{[a]}$	<i>E/Z</i>	<i>E/Z</i>	<i>E/Z</i>	<i>E/Z</i>	<i>E/Z</i>	$\Delta E(\text{Z-E})$ kJ/mol ^[d]
			297 nm	313 nm ^[b]	313 nm ^[c]	334 nm	365 nm	
D1	CH ₃ CN	13h	84:16	33:67	36:64	33:67	60:40	40,1
D2	CH ₃ CN	23h	86:14	41:59	44:56	52:48	73:27	42,5
D3	CH ₃ CN	19h	64:36	25:75	28:72	40:60	55:45	42,6

[a] dans l'obscurité, [b] Filtre Semrock : FF01-315/15, [c] Filtre Semrock : FF01-320/25, [d] B3LYP/6-311G(d,p).

L'optimisation de géométrie par DFT des isomères *E* et *Z* de **D1**, **D2** et **D3** met en évidence une plus grande stabilité de l'isomère *E* d'environ 40 kJ/mol, et le calcul de leurs transitions électroniques par TD-DFT montre un bon accord avec les spectres expérimentaux (Figure 31). Ainsi, pour *E*-**D1**, la bande à 309 nm correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Pour *E*-**D2**, les bandes à 267 et 404 nm correspondent à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ impliquant l'azote du groupement diméthylamine, alors que la bande à 309 nm correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ centrée sur le cœur azobispyridine (Tableau 13). Des résultats similaires sont observés pour *E*-**D3**. Pour *Z*-**D1**, *Z*-**D2** et *Z*-**D3**, toutes les bandes correspondent à des transition $\pi \rightarrow \pi^*$ centrée sur le cœur azobispyridine ou impliquant l'azote en position *para*. Les bandes vers 480 nm correspondent, quant à elle, à des transitions $n \rightarrow \pi^*$ centrée sur la liaison azo.

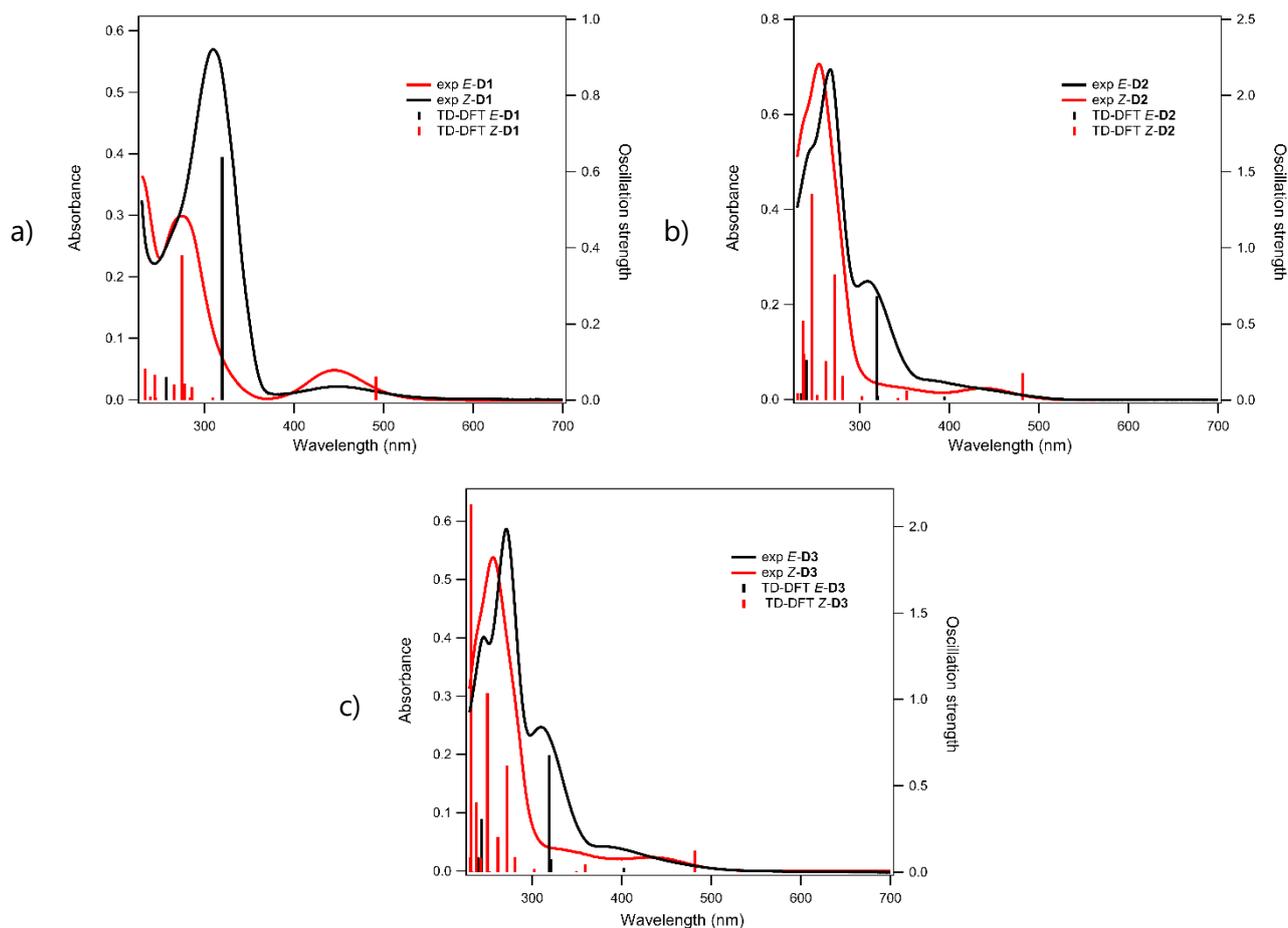
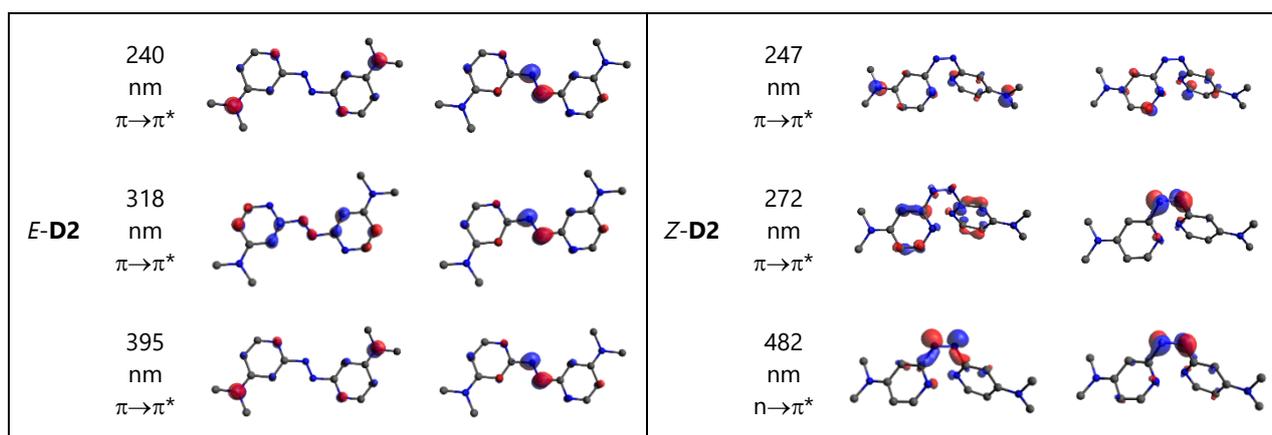


Figure 31 : Comparaison des spectres expérimentaux dans l'acétonitrile et des transitions calculées par TD-DFT au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311G(d,p) pour les isomères *E* (noir) et *Z* (rouge) des azobispyridines a) **D1**, b) **D2**, et c) **D3**.

Tableau 13 : Paires d'orbitales naturelles de transition (NTO) des isomères *E* et *Z* de **D2** de « trou » (gauche) vers « particules » (droite) pour les transitions électroniques majoritaires calculées par TD-DFT au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311G(d,p)



III. Synthèse et propriétés photophysiques des complexes arène-Ru(II)

III.1. Synthèse des complexes

Les azobispyridines **D1** à **D4** ont été utilisées comme ligand pour la préparation de plusieurs complexes de ruthénium (Schéma 42). La réaction s'effectue en présence du dimère de ruthénium de forme $[\text{Ru}(\text{Ar})\text{Cl}_2]_2$ (Ar = benzène, *para*-cymène, hexaméthylbenzène) dans le méthanol ou dans le dichlorométhane pour conduire, en 30 min et après ajout d'un excès d'hexafluorophosphate d'ammonium, aux complexes *E*-**D1-bz**, *E*-**D1-*p*-cym**, *E*-**D1-hmbz**, *E*-**D2-bz**, *E*-**D2-*p*-cym**, *E*-**D2-hmbz**, *E*-**D3-bz**, *E*-**D3-*p*-cym**, *E*-**D3-hmbz**, *E*-**D4-bz**, *E*-**D4-*p*-cym** et *E*-**D4-hmbz** avec de bons rendements (68% à quantitatif). Les analyses RMN ^1H indiquent un jeu de 8 signaux aromatiques (intégrant chacun pour 1H) entre 7,5 et 9,5 ppm correspondant aux hydrogènes magnétiquement non équivalents du ligand azobispyridine. L'absence de symétrie du ligand dans ces structures a également été confirmée par spectroscopie RMN ^{13}C . Une partie de ces complexes (*E*-**D1-*p*-cym**, *E*-**D1-hmbz**, *E*-**D2-hmbz**, *Z*-**D2-hmbz**, *E*-**D4-bz** et *E*-**D4-hmbz**), cristallisés par diffusion de vapeur de chloroforme dans une solution d'acétone, ont vu leur structure confirmée par DRX (Figure 39 et Tableau 14).

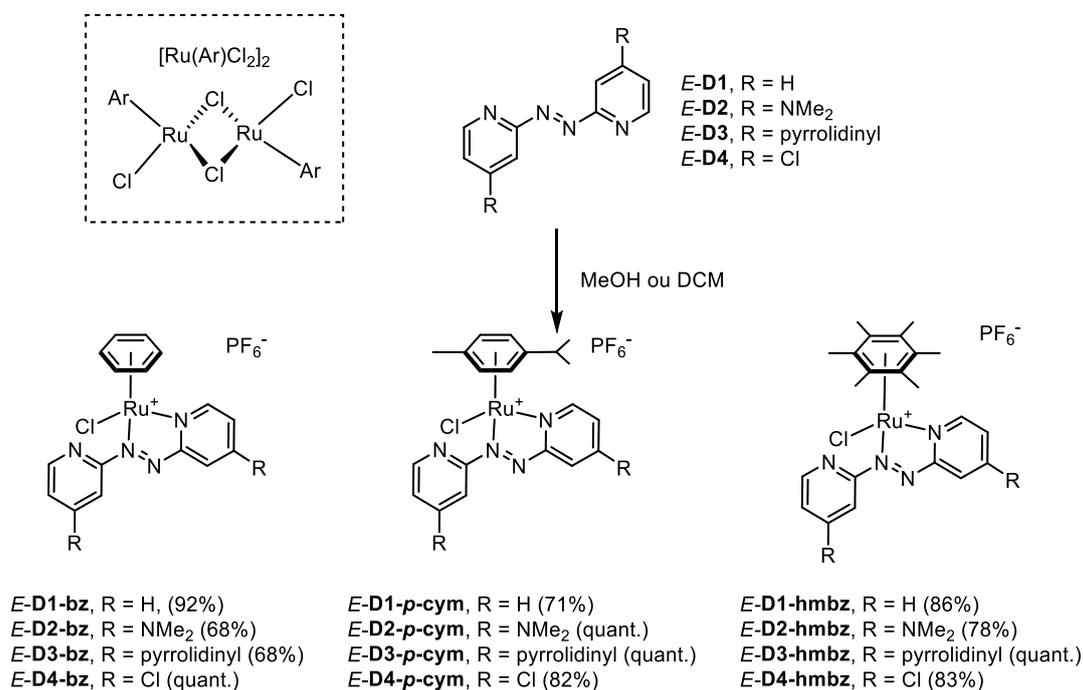


Schéma 42 : Synthèse des complexes ruthénium de configuration *E*.

En se basant sur les résultats précédents, les ligands *E*-**D1** à *E*-**D4**, ont été irradiés à 313 nm pendant 4 heures pour conduire aux isomères *Z* correspondants avec des rendements de 23% à 41% (Schéma 43). Notons que ces isomères sont sensibles à la lumière et à la

température, il est nécessaire de les maintenir dans l'obscurité et de les conserver à basse température (-20°C). Lorsque **Z-D1** est traité dans les mêmes conditions que précédemment avec $[\text{Ru}(\text{Ar})\text{Cl}_2]_2$, les complexes **Z-D1-bz**, de couleur vert foncé, et **Z-D1-p-cym**, de couleur jaune, sont isolés avec des rendements de 89% et 82%, respectivement (Schéma 43). De manière surprenante, la réaction avec $[\text{Ru}(\text{hmbz})\text{Cl}_2]_2$ conduit exclusivement au complexe **E-D1-hmbz**. Cela pourrait s'expliquer par les contraintes stériques exercées par les groupements méthyles du groupement hexaméthylbenzène, entraînant l'isomérisation rapide de **Z-D1-hmbz** en **E-D1-hmbz**.

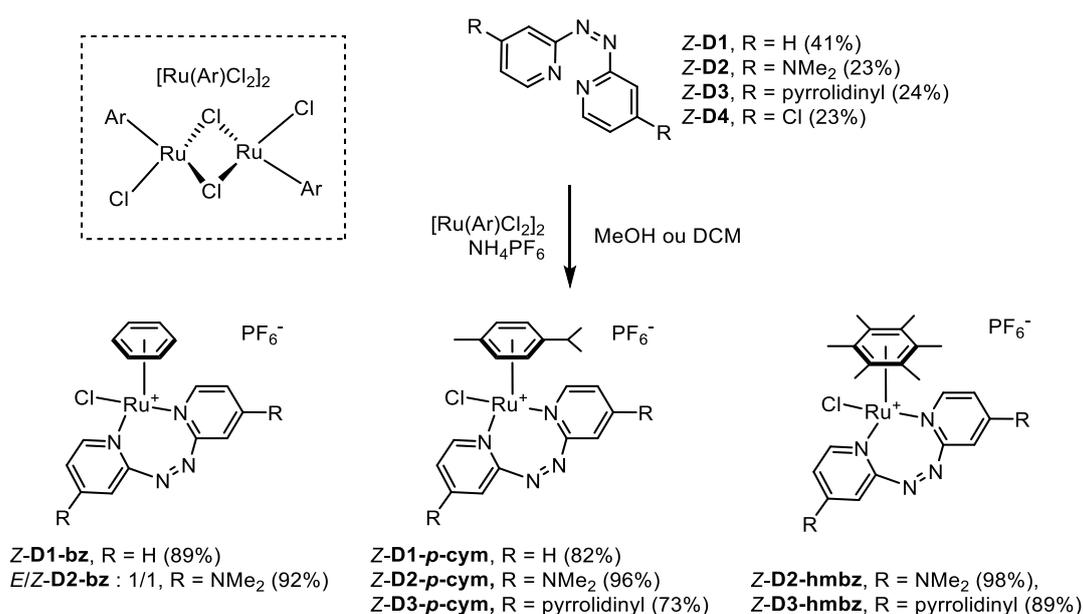


Schéma 43 : Synthèse des complexes ruthénium de configuration Z.

En revanche, l'utilisation des azobispyridines **Z-D2** et **Z-D3** conduit aux complexes **Z-D2-p-cym**, **Z-D2-hmbz**, **Z-D3-p-cym** et **Z-D3-hmbz** avec des rendements allant de 73 à 98%. Le complexe **Z-D2-bz** est obtenu en mélange 1/1 avec son isomère **E-D2-bz** et se dégrade rapidement en solution (perte de benzène). Le complexe **Z-D3-bz** n'est pas isolable et se dégrade instantanément. Enfin, l'utilisation de l'azobispyridine **Z-D4** n'a conduit qu'aux complexes *E* correspondant, l'atome de chlore, groupement électroattracteur, semble défavorable à la formation des complexes *Z*. Les spectres RMN ¹H de ces complexes de configuration *Z* montrent une simplification par rapport à ceux des isomères *E*, avec des signaux entre 6,46 et 9,04 ppm intégrant chacun pour 2H correspondant aux hydrogènes magnétiquement équivalents du ligand azobispyridine. Les spectres RMN ¹³C confirment la symétrie du ligand dans cette configuration.

La stabilité remarquable de **Z-D2-p-cym**, **Z-D2-hmbz**, **Z-D3-p-cym** et **Z-D3-hmbz** par rapport aux complexes **Z-D1-bz** et **Z-D1-p-cym** est mise en évidence par suivi RMN ¹H. En effet, si en solution dans l'acétone le complexe **Z-D1-p-cym** se convertit spontanément en **E-D1-p-cym**

(rapport *E/Z*: 2,5/1 après 2 jours), les complexes **Z-D2-p-cym** et **Z-D3-p-cym** restent quasi-inchangés après 10 jours ou 7 jours, respectivement (Figure 32). Cette stabilité a permis la cristallisation du complexe **Z-D2-hmbz** et ainsi la caractérisation de sa structure par DRX, en particulier du motif de coordination (Figure 39 et Tableau 14).

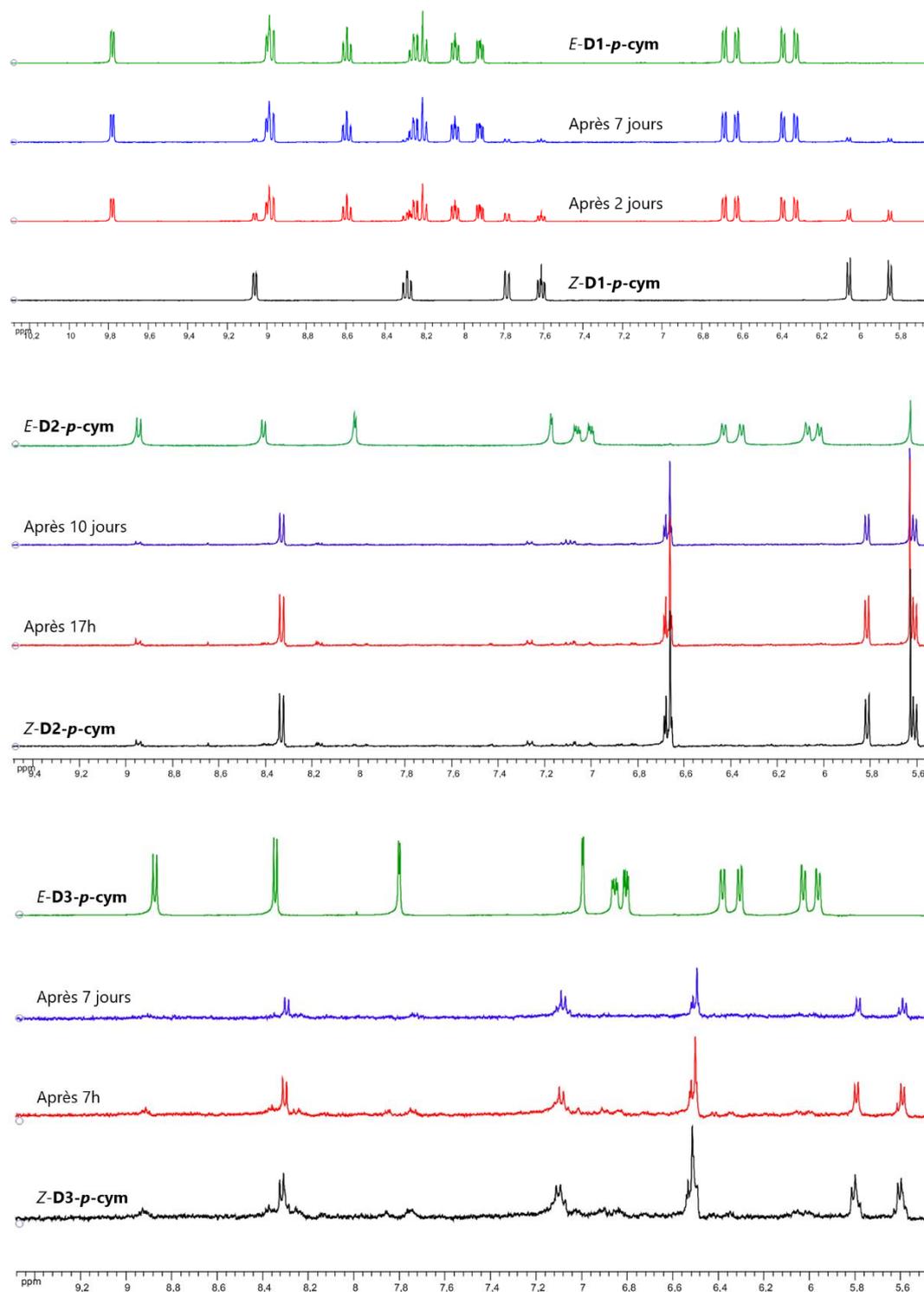


Figure 32 : Évolution des spectres RMN ^1H dans l'acétone- d_6 et dans l'obscurité des complexes *Z-D1-p-cym* (haut), *Z-D2-p-cym* (milieu) et *Z-D3-p-cym* (bas). Les spectres de configuration *E* correspondants sont présentés pour comparaison.

III.2. Propriétés photophysiques et calculs TD-DFT

Les propriétés de ces complexes de ruthénium ont ensuite été étudiées par spectroscopie d'absorption. Les complexes de configuration *E* sont stables en solution, et quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation (297, 313, 365, 405, 436, 485, 546 nm), leurs spectres d'absorption UV-Vis et RMN ^1H restent inchangés. En revanche, les complexes de configuration *Z* s'isomérisent de manière totale et irréversible en isomère de configuration *E*. Les spectres d'absorption évoluent après une irradiation à 297 ou 436 nm pour *Z-D1-bz* et *Z-D1-p-cym*, et après une irradiation à 365 nm pour *Z-D2-p-cym*, *Z-D2-hmbz*, *Z-D3-p-cym* et *Z-D3-hmbz*.

Les spectres d'absorption de *Z-D1-bz* et *Z-D1-p-cym* dans le dichlorométhane montrent un profil similaire avec une bande intense à 270 et 276 nm respectivement, et une bande plus large dans le visible à 424 et 419 nm respectivement (Figure 33). Après irradiation de *Z-D1-bz* à 436 nm, l'intensité de la bande à 270 nm décroît de façon significative alors que deux bandes apparaissent à 363 et 501 nm ainsi qu'un épaulement très large centré sur 638 nm. Deux points isobestiques sont observables à 250 et 285 nm et le spectre résultant correspond à *E-D1-bz* démontrant ainsi la photoisomérisation $Z \rightarrow E$. Cette photoisomérisation est aussi visible à l'œil nu puisqu'elle est associée à un changement de couleur de la solution du vert foncé vers le rouge foncé (Figure 34). Le comportement de *Z-D1-p-cym* sous irradiation à 436 nm est assez similaire avec l'apparition de deux bandes intenses à 363 et 525 nm et quatre points isobestiques à 253, 290, 424 et 439 nm. Cette évolution conduit à la formation de *E-D1-p-cym* associée à un changement de couleur de la solution du jaune vers le rouge foncé (Figure 35). Ces expériences ont permis la détermination des rendements quantiques à 436 nm de ces photoisomérisations qui sont respectivement de 42 et 41% pour *Z-D1-bz* et *Z-D1-p-cym*.

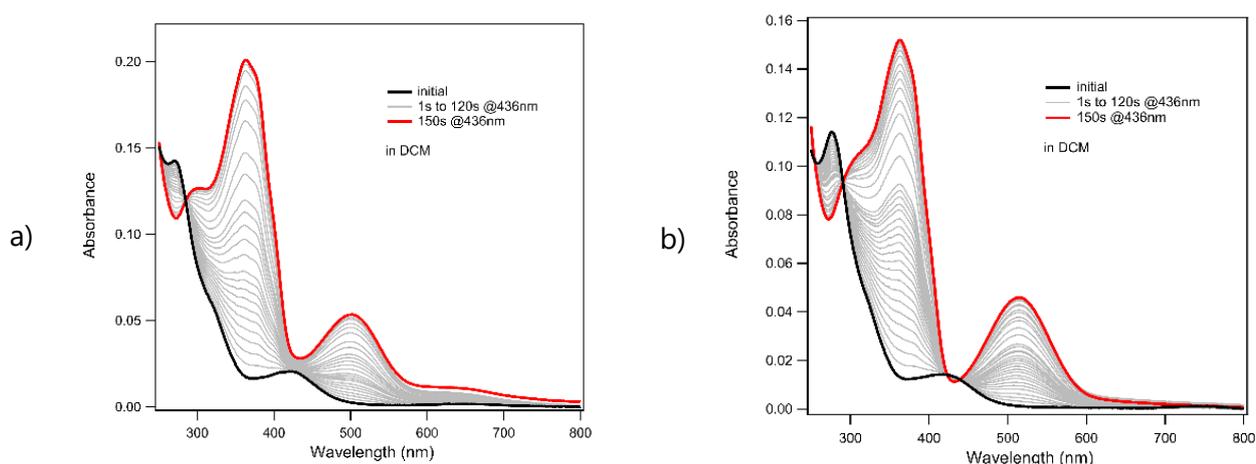


Figure 33 : Spectres d'absorption des complexes a) *Z-D1-bz* et b) *Z-D1-p-cym* et après irradiation à 436 nm ($P = 12 \text{ mW/cm}^2$) dans le dichlorométhane.

La photoconversion totale de *Z-D1-p-cym* en *E-D1-p-cym* a été confirmé par RMN ^1H dans le dichlorométhane- d_2 (Figure 35) alors que la réaction *Z-D1-bz* \rightarrow *E-D1-bz* dans les mêmes conditions a montré une perte partielle du ligand benzène (Figure 34).

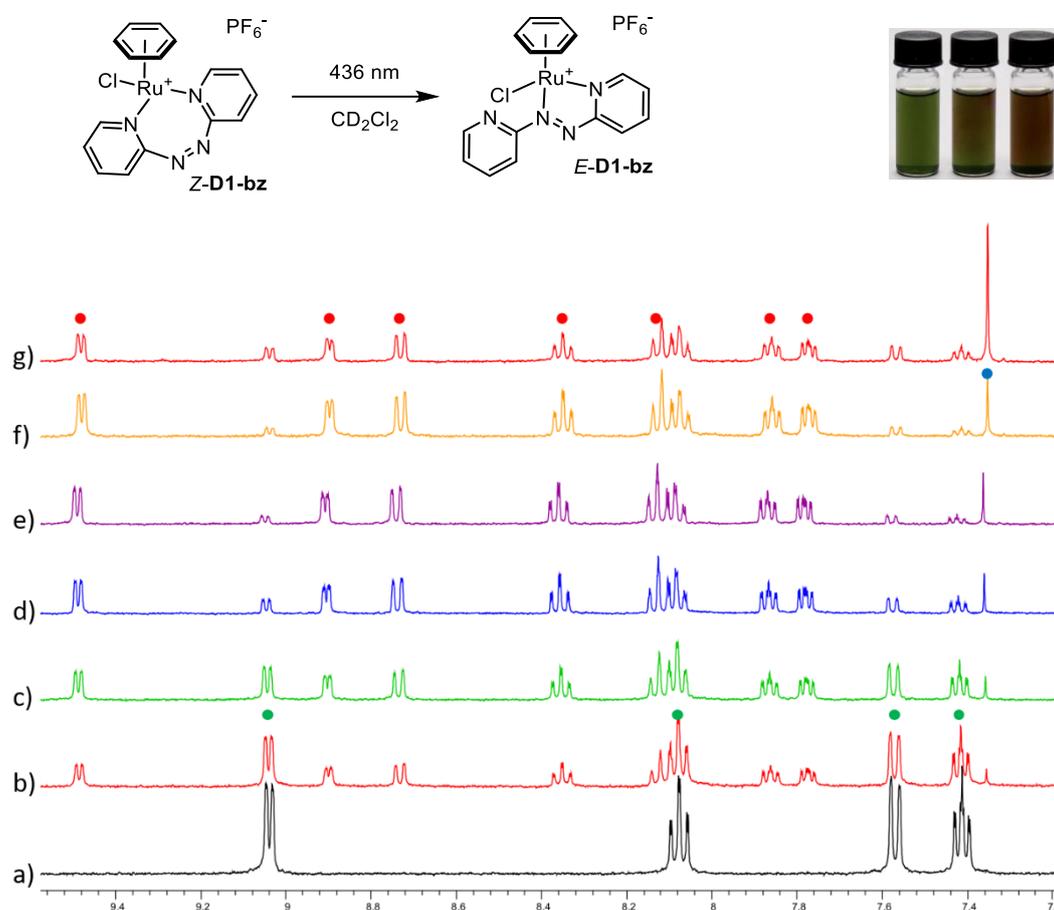


Figure 34 : Photos d'une solution du complexe *Z-D1-bz* dans le dichlorométhane et son évolution après irradiation par un laser à 409 nm (de gauche à droite) et a) portion du spectre RMN ^1H de *Z-D1-bz* dans le dichlorométhane- d_2 ($C = 10 \text{ mM}$). b-g) Évolution à t_a et sous irradiation à 436 nm ($P = 2,7 \text{ mW/cm}^2$) après 5 min jusqu'à 30 min (pas de 5 min). Les pics marqués correspondent à *Z-D1-bz* (cercle vert), à *E-D1-bz* (cercle rouge) et au benzène libre (cercle bleu).

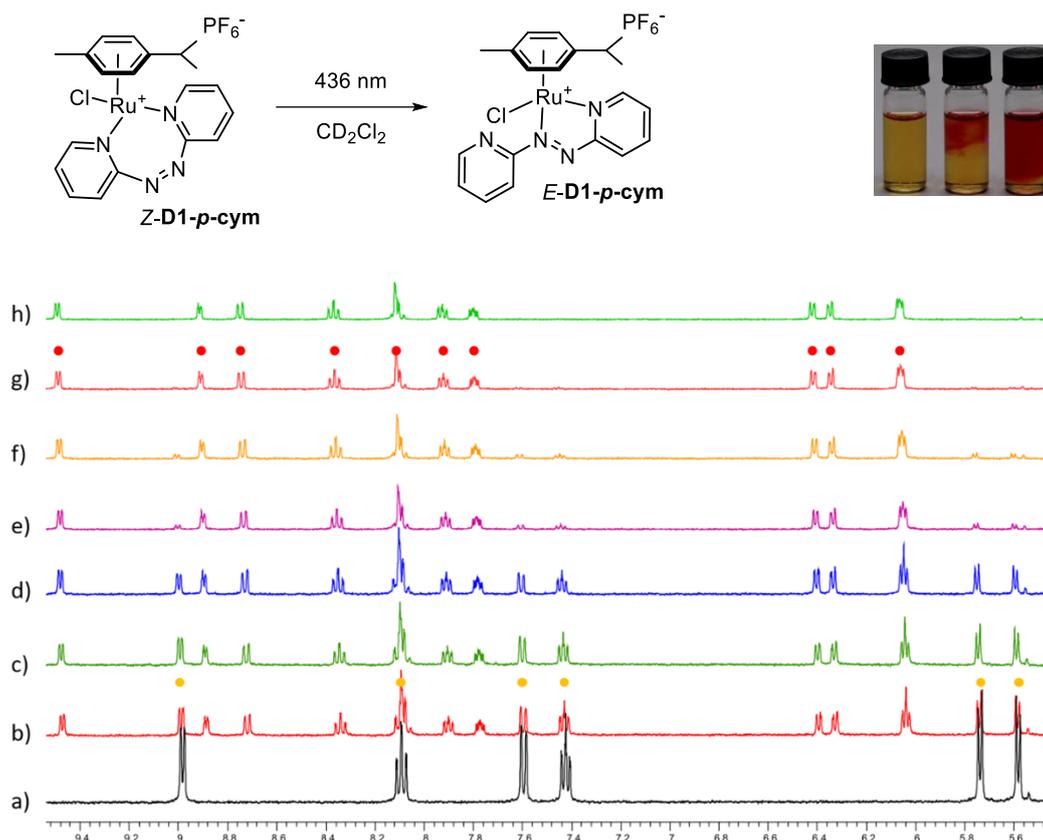


Figure 35 : Photos d'une solution du complexe **Z-D1-p-cym** dans le dichlorométhane et son évolution après irradiation par un laser à 409 nm (de gauche à droite) et a) portion du spectre RMN ^1H de **Z-D1-p-cym** dans le dichlorométhane- d_2 ($C = 10 \text{ mM}$). b-h) Évolution à t_0 et sous irradiation à 436 nm ($P = 2,7 \text{ mW/cm}^2$) après 5 min jusqu'à 35 min (pas de 5 min). Les pics marqués correspondent à **Z-D1-p-cym** (cercle jaune) et à **E-D1-p-cym** (cercle rouge).

Comme indiqué au chapitre II, une étude visant à déterminer les meilleurs paramètres pour la modélisation de nos systèmes par DFT et TD-DFT avait été réalisé (voir Annexe Tableau 16, Tableau 17 et Figure 61). Pour mieux comprendre les transitions électroniques impliquées dans les complexes **Z-D1-bz** et **Z-D1-p-cym**, des calculs TD-DFT ont été effectués au niveau PBE0/6-311+G(d,p)/LANL2DZ suivis d'une analyse NTO sur les excitations verticales d'intérêt. Pour **Z-D1-bz** et **Z-D1-p-cym**, les transitions calculées à 473 et 474 nm respectivement, proche de la longueur d'onde d'irradiation (436 nm) ont montré un changement de la densité électronique à la fois des orbitales de la liaison azo et du ruthénium vers l'orbitale π^* de la liaison N=N (Figure 36a et b). Cela suggère un remplissage des orbitales anti-liantes de la liaison N=N après irradiation à 436 nm provoquant ainsi l'isomérisation $Z \rightarrow E$ du ligand, associée à une modification du motif de coordination. Une particularité de ce système est qu'il n'y a pas d'isomérisation retour $E \rightarrow Z$ quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation alors que l'analyse par TD-DFT montre aussi un remplissage des orbitales anti-liantes de la liaison azo N=N pour les complexes **E-D1-bz** et **E-D1-p-cym** (Figure 36c et d). Cette absence d'isomérisation retour peut être expliquée par la plus grande stabilité thermodynamique de

E-D1-bz par rapport à *Z-D1-bz* ($\Delta E = +87$ kJ/mol) et de de *E-D1-p-cym* par rapport à *Z-D1-p-cym* ($\Delta E = + 92$ kJ/mol) déterminée par calculs DFT au niveau B3LYP/6-311G(d,p)/LANL2DZ, déplaçant donc l'équilibre vers la formation exclusive des complexes *E*.

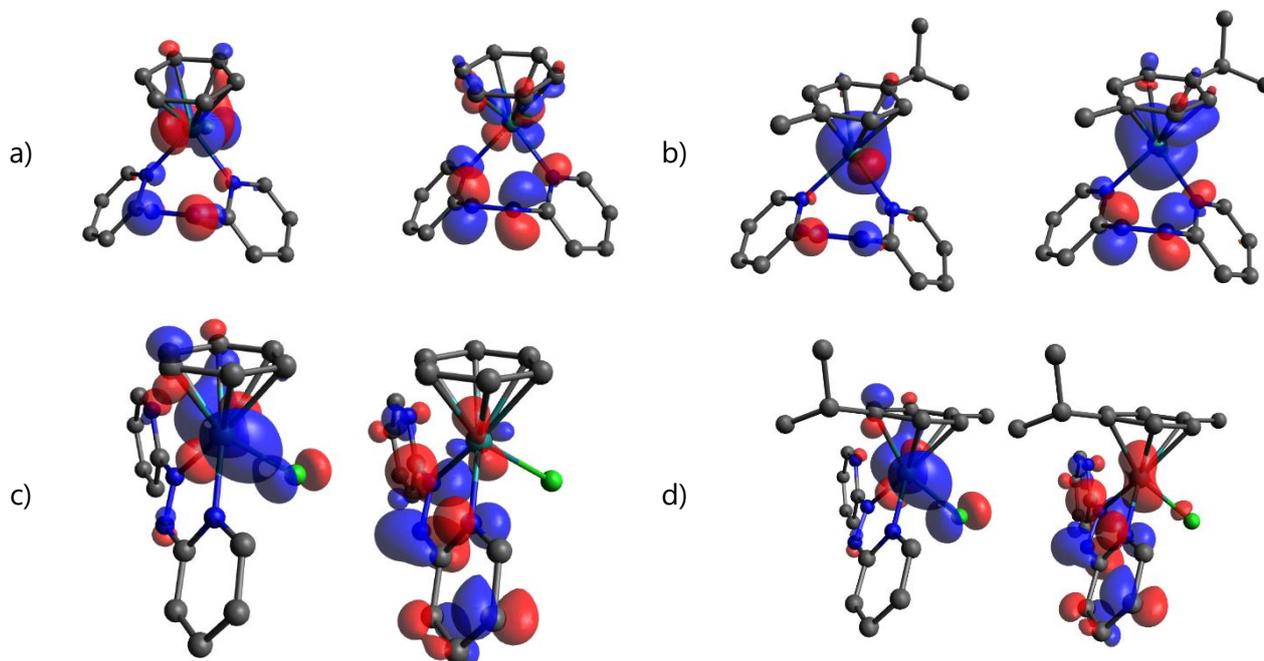


Figure 36 : Paires d'orbitales de transition naturelle de a) *Z-D1-bz*, b) *Z-D1-p-cym*, c) *E-D1-bz* et d) *E-D1-cym*, de « trou » (gauche) vers « particule » (droite) pour les transitions électroniques calculées à 473, 474, 454 et 475 nm, respectivement.

Les spectres d'absorption de *Z-D2-p-cym* et *Z-D3-p-cym* dans le dichlorométhane montrent un profil similaire avec une bande intense à 287 et 288 nm respectivement, et deux bandes plus larges dans le visible centrées sur 380 et 590 nm pour *Z-D2-p-cym* et sur 380 et 670 nm pour *Z-D3-p-cym* (Figure 37a et c). Après irradiation de ces complexes à 365 nm, l'intensité de la bande à 287 ou 288 nm diminue alors que des bandes à 380 et 590 nm pour *Z-D2-p-cym*, et à 380 et 670 nm pour *Z-D3-p-cym* apparaissent. Une nouvelle bande apparaît dans l'UV à 252 et 254 nm respectivement. Des points isobestiques sont observables à 260 et 304 nm pour *Z-2-p-cym* et à 262, 307 et 423 nm pour *Z-3-p-cym* et les spectres résultant correspondent aux complexes *E* associés démontrant ainsi la photoisomérisation *Z*→*E*.

Les complexes *Z-D2-hmbz* et *Z-D3-hmbz* montrent un profil similaire avec une bande intense à 289 et 290 nm, respectivement, ainsi qu'un léger épaulement centré sur 523 nm (Figure 37b et d). Après irradiation de ces complexes à 365 nm, l'intensité de la bande à 289 ou 290 nm diminue alors que celle des bandes à 255 et 523 nm pour *Z-D2-hmbz* et à 257 et 523 nm pour *Z-D3-hmbz* apparaissent. Quatre points isobestiques sont observables à 262, 306, 374 et 421 nm pour *Z-D2-hmbz* et à 266, 308, 374 et 429 nm pour *Z-D3-hmbz*. Ces expériences ont

permis la détermination des rendements quantiques à 365 nm de ces photoisomérisations qui sont respectivement de 8%, 44%, 10% et 41% pour *Z-D2-p-cym*, *Z-D2-hmbz*, *Z-D3-p-cym* et *Z-D3-hmbz*. Ici, la nature du ligand arène apparaît comme un facteur déterminant dans l'efficacité du processus de photoisomérisation.

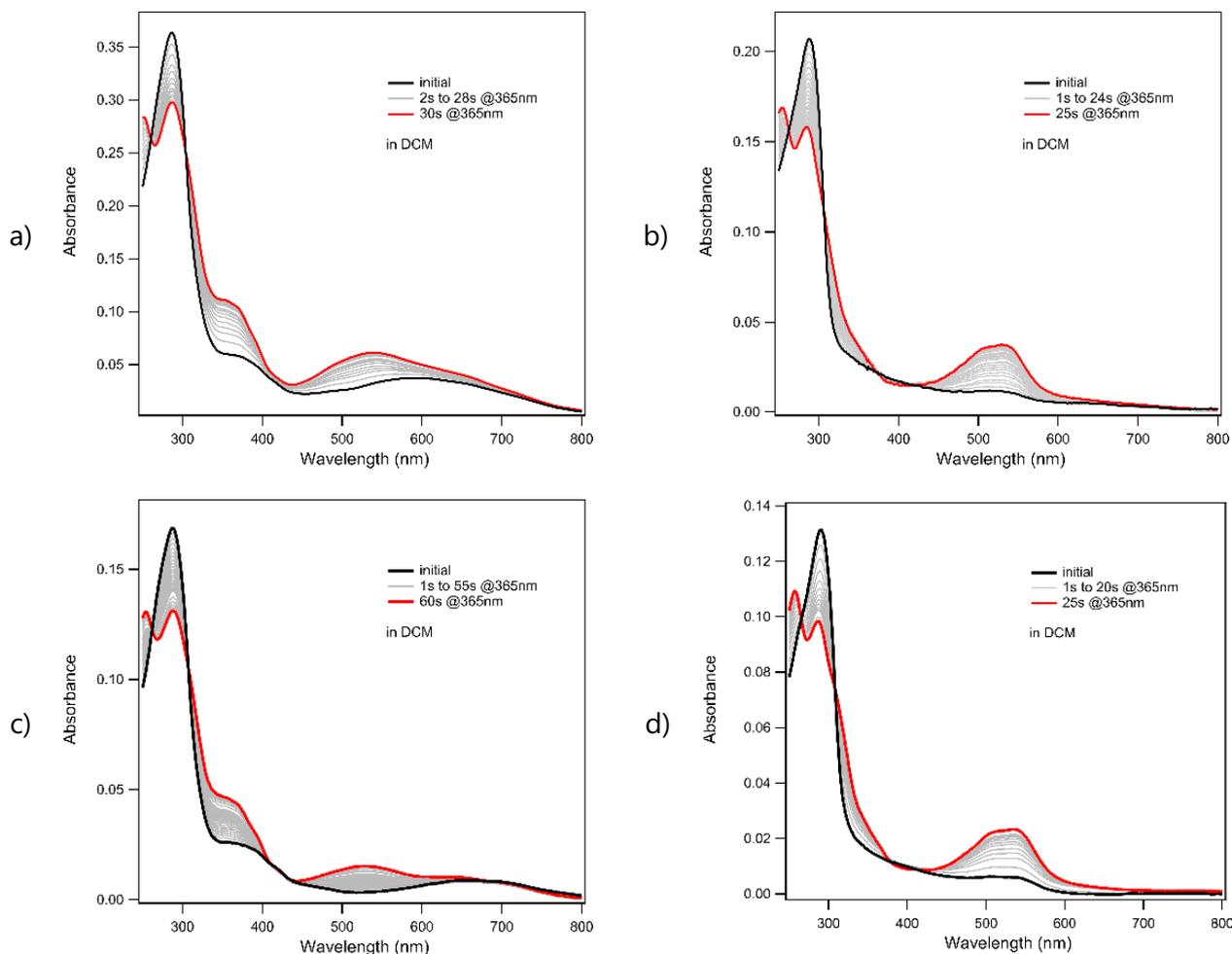


Figure 37 : Spectres d'absorption des complexes a) *Z-D2-p-cym*, b) *Z-D2-hmbz*, c) *Z-D3-p-cym* et d) *Z-D3-hmbz* après irradiation 365 nm ($P = 7,4 \text{ mW/cm}^2$) dans le dichlorométhane.

Pour mieux comprendre les transitions électroniques impliquées dans les complexes *Z-D2-p-cym*, *Z-D2-hmbz*, *Z-D3-p-cym* et *Z-D3-hmbz*, une optimisation de géométrie au niveau B3LYP/6-311G(d,p)/LANL2DZ a été réalisée, suivie de calculs TD-DFT au niveau PBE0/6-311+G(d,p)/LANL2DZ et d'une analyse NTO sur les excitations verticales d'intérêt. Pour *Z-D2-p-cym*, *Z-D2-hmbz*, *Z-D3-p-cym* et *Z-D3-hmbz*, les transitions calculées à 386, 384, 392 et 391 nm, respectivement, proche de la longueur d'onde d'irradiation (365 nm) ont montré un changement de la densité électronique du ruthénium vers l'orbitale π^* de la liaison azo N=N (Figure 38). Cela suggère, comme dans le cas de *Z-D1-bz* et *Z-D1-p-cym*, un remplissage des orbitales anti-liantes de la liaison azo N=N après irradiation à 436 nm, provoquant ainsi l'isomérisation $Z \rightarrow E$ du ligand associée à une modification du motif de coordination. L'absence

d'isomérisation retour $E \rightarrow Z$ quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation peut être expliquée par la plus grande stabilité thermodynamique des complexes E -**D2-*p*-cym** par rapport à Z -**D2-*p*-cym** ($\Delta E = +78$ kJ/mol), E -**D3-*p*-cym** par rapport à Z -**D3-*p*-cym** ($\Delta E = +77$ kJ/mol), E -**D2-hmbz** par rapport à Z -**D2-hmbz** ($\Delta E = +67$ kJ/mol) et E -**D3-hmbz** par rapport à Z -**D3-hmbz** ($\Delta E = +66$ kJ/mol) déplaçant donc l'équilibre vers la formation exclusive des complexes E .

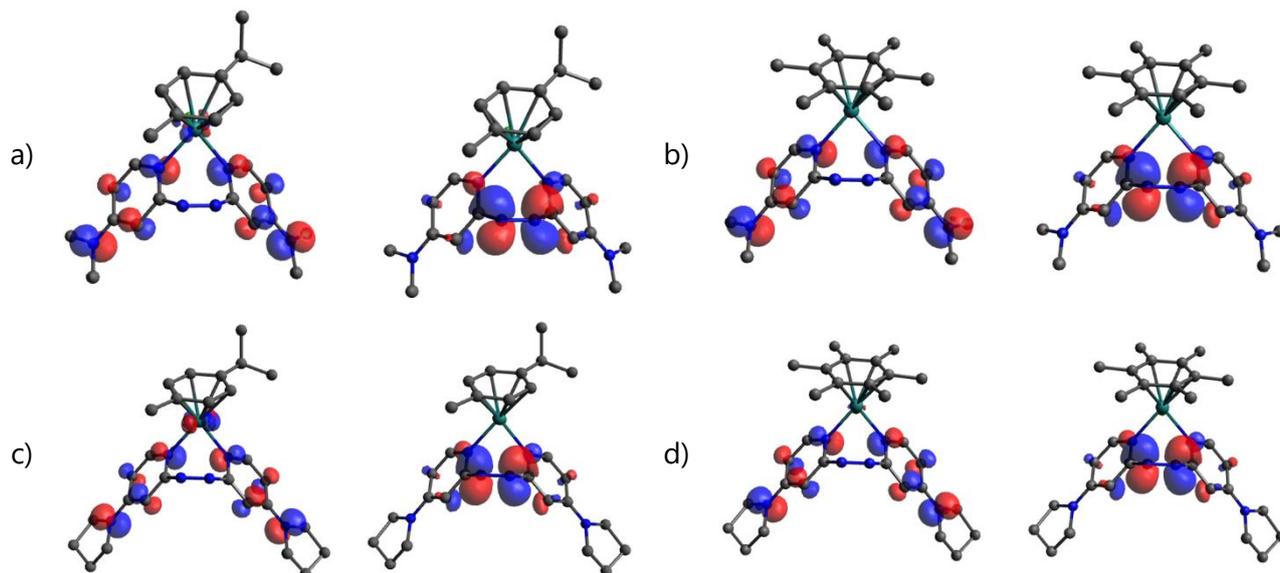


Figure 38 : Paires d'orbitales de transition naturelle de a) Z -**D2-*p*-cym**, b) Z -**D2-hmbz**, c) Z -**D3-*p*-cym** et Z -**D3-hmbz** de « holes » (gauche) vers « particules » (droite) pour les transitions électroniques calculées à 386, 384, 392 et 391 nm, respectivement.

Ainsi, l'étude des propriétés photophysiques des complexes synthétisés montrent une photoisomérisation irréversible des complexes de configuration Z , associée à un changement de motif de coordination, contrairement aux complexes de configuration E qui restent insensibles à l'action de la lumière.

III.3. Propriétés structurales des complexes par DRX et par DFT

III.3.a. Propriétés structurales des complexes par DRX

La structure des complexes synthétisés, et en particulier leur géométrie et leur motif de coordination a ensuite été examinée par diffraction aux rayons X lorsque cela était possible ou par modélisation moléculaire par DFT au niveau B3LYP/6-311G(d,p)/LANL2DZ. Des monocristaux adaptés à l'analyse par rayons X des complexes E -**D1-*p*-cym**, E -**D1-hmbz**, E -**D2-hmbz**, Z -**D2-hmbz**, E -**D4-bz** et E -**D4-hmbz** ont été obtenus par diffusion de vapeur de chloroforme dans une solution d'acétone (Figure 39).

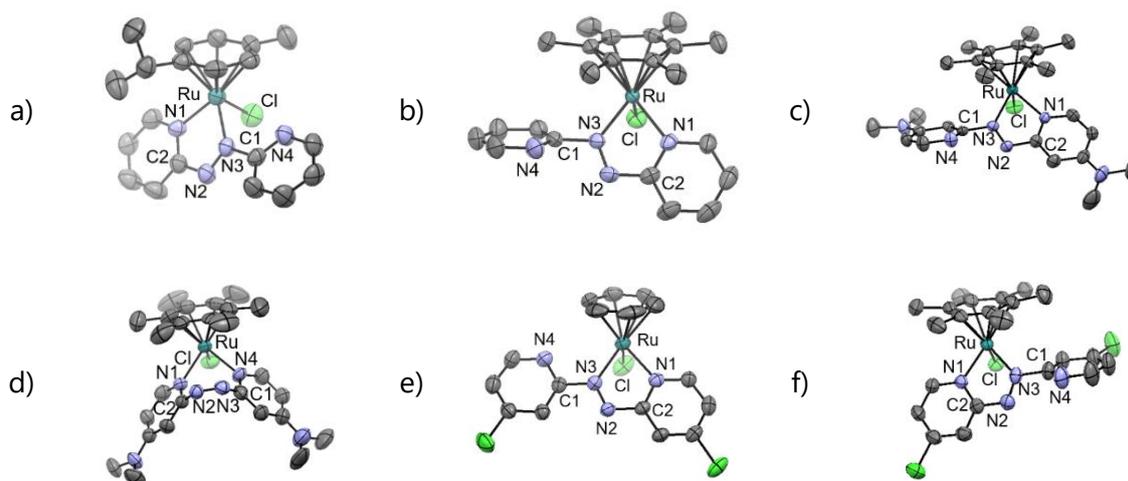


Figure 39 : Représentation ORTEP des complexes a) *E-D1-p-cym*, b) *E-D1-hmbz*, c) *E-D2-hmbz*, d) *Z-D2-hmbz*, e) *E-D4-bz* et f) *E-D4-hmbz*. Les atomes d'hydrogène et le contre-ion PF_6^- ont été omis par soucis de clarté.

La structure moléculaire de *E-D1-p-cym* et *E-D1-hmbz* possède une géométrie classique de type « tabouret de piano » autour du ruthénium avec une longueur de liaison Ru-N comprise entre 1,997 et 2,056 Å, une distance Ru-centroïde de 1,719 et 1,740 Å, une longueur de liaisons azo N=N autour de 1,27 Å et des angles N1-Ru-N3 et N1-Ru-Cl de l'ordre de 75° et 84° respectivement (Tableau 14). Ces valeurs sont comparables à celles reportées dans la littérature.⁶⁰ La différence la plus notable entre ces deux complexes est l'orientation relative des deux noyaux pyridine. Ces noyaux sont en effet presque coplanaires pour *E-D1-p-cym* alors qu'ils sont inclinés pour *E-D1-hmbz*, comme en témoigne l'angle dièdre N1-C2-C1-N4 de -30,4° pour *E-D1-p-cym* et de -128,6° pour *E-D1-hmbz*. Cette différence met en évidence l'influence du ligand arène sur la géométrie du complexe de ruthénium.

La substitution par des atomes de chlores en position *para* sur les complexes *E-D4-bz* et *E-D4-hmbz* a relativement peu d'effet sur la structure des complexes mais entraîne globalement une légère augmentation des longueurs de liaison Ru-N de l'ordre de 0,02 Å par rapport aux complexes portant le ligand **D1**.

La comparaison des structures moléculaires de *E-D1-hmbz* et *E-D2-hmbz* permet de souligner l'effet de la substitution par une fonction diméthylamine. L'ajout de ce groupement entraîne une augmentation des longueurs de liaison Ru-N de 0,015 à 0,03 Å, une diminution de la distance Ru-centroïde et de la longueur de liaison azo N=N comprise entre 0,01 et 0,02 Å, une légère diminution de l'angle N1-Ru-N3 de 0,4° et une augmentation de l'angle N1-Ru-Cl de l'ordre de 3° par rapport aux structures de type **D1** correspondantes.

La seule structure moléculaire obtenue d'un complexe de configuration *Z* est celle de *Z-D2-hmbz*. Elle permet de confirmer des hypothèses d'abord formulées à partir de la modélisation moléculaire qui seront décrites dans la partie III.3.b. La configuration *Z* conduit à

un allongement des liaisons Ru-N de l'ordre de 0,6 Å et un raccourcissement de la liaison azo N=N et de la distance Ru-centroïde de 0,04 Å par rapport à l'isomère *E* correspondant. La caractéristique notable de ce complexe est sa symétrie, en effet, les liaisons Ru-N1 et Ru-N4 sont quasi identiques.

Tableau 14 : Comparaison des longueurs de liaison et des angles déterminés par DRX et calculs par DFT pour les complexes *E-D1-hmbz*, *E-D2-hmbz*, *E-D4-hmbz*, *E-D1-p-cym*, *E-D4-bz* et *Z-D2-hmbz*.

	<i>E-D1-hmbz</i>		<i>E-D2-hmbz</i>		<i>E-D4-hmbz</i>	
	DRX	calc. ^[b]	DRX	calc. ^[b]	DRX	calc. ^[b]
Ru-N1 ^[a]	2,056(3)	2,089	2,071(5)	2,100	2,048(2)	2,091
Ru-N3 ^[a]	1,997(2)	2,024	2,037(5)	2,028	2,018(4)	2,023
N2-N3 ^[a]	1,275(3)	1,264	1,267(7)	1,259	1,267(7)	1,265
Ru-cent. ^{[a],[c]}	1,740	1,846	1,718	1,830	1,737	1,846
N1-Ru-N3 ^[a]	74,8(1)	74,8	74,4(2)	74,5	74,2(9)	74,8
N1-Ru-Cl ^[a]	84,13(7)	84,8	87,3(1)	84,5	84,7(0)	84,7
N1-C2-C1-N4 ^[a]	-128,6(3)	-121,4	-141,5(5)	-105,8	134,2(4)	122,4
N1-Ru-N3-N2 ^[a]	1,3(2)	-0,1	9,8(5)	-2,3	-0,3(9)	0,32

	<i>E-D1-p-cym</i>		<i>E-D4-bz</i>		<i>Z-D2-hmbz</i>	
	DRX	calc. ^[b]	DRX	calc. ^[b]	DRX	calc. ^[b]
Ru-N1 ^[a]	2,046(5)	2,066	2,074(0)	2,081	2,131(5)	2,165
Ru-N3 ^[a]	2,035(5)	2,076	2,046(1)	2,072	/	/
Ru-N4 ^[a]	/	/	/	/	2,136(1)	2,167
N2-N3 ^[a]	1,267(7)	1,268	1,269(0)	1,265	1,225(8)	1,237
Ru-cent. ^{[a],[c]}	1,719	1,824	1,706	1,819	1,679	1,790
N1-Ru-N3 ^[a]	75,2(2)	75,3	75,2(0)	75,14	/	/
N1-Ru-N4 ^[a]	/	/	/	/	82,6(0)	81,5
N1-Ru-Cl ^[a]	83,70(2)	83,7	84,4(5)	83,9	85,8(1)	86,5
N1-C2-C1-N4 ^[a]	-30,4(8)	-33,6	8,0(2)	-30,3	72,0(7)	64,7
N1-Ru-N3-N2 ^[a]	0,8(5)	-4,1	3,5(5)	-3,57	0,8(5)	1,3

[a] longueur des liaisons en Å, angles en deg. [b] B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,Cl}/LANL2DZ{Ru}. [c] centroïde.

III.3.b. Propriétés structurales des complexes par DFT

Dans un premier temps, une comparaison entre les structures cristallines et modélisées par DFT au niveau B3LYP/6-311G(d,p)/LANL2DZ a été effectuée. Une bonne corrélation apparaît entre les deux méthodes pour les longueurs de liaison Ru-N (écart moyen de 0,02 Å), tandis qu'une surestimation de la distance Ru-centroïde d'environ 0,1 Å est observée avec la DFT. Les angles de torsion sont très bien prédits puisque la différence entre les structures cristallisées et modélisées est de moins d'un degré. L'accord concernant l'angle dièdre N1-Ru-N3-N2 est satisfaisant (différences comprises entre 0,5° et 12,1°). Probablement du fait de possibles interactions intermoléculaires à l'état solide, les valeurs déterminées pour l'angle N1-C2-C1-N4 peuvent varier fortement (de 3,2° à 38,3°).

Avant l'obtention des monocristaux de **Z-D2-hmbz**, les structures de type **Z-D1-bz** et **Z-D1-p-cym** avaient été synthétisées, et malgré de nombreux efforts, n'avaient pas pu être cristallisées, cela nous avait conduit à examiner la géométrie de ces complexes Z par des calculs DFT. Cette étude par modélisation moléculaire a révélé l'existence de deux diastéréoisomères possibles pour ces complexes Z : un premier dans lequel la liaison azo pointe vers l'extérieur de la molécule et un deuxième dans lequel la liaison azo fait face à l'atome de chlore (Figure 40). La comparaison des énergies relatives de ces diastéréoisomères a montré une bien plus grande stabilité des isomères **Z-D1-bz** et **Z-D1-p-cym** par rapport aux isomères **Z-D1-bz'** et **Z-D1-p-cym'** de l'ordre de 80 kJ/mol. Cette même étude a été réalisée sur **Z-D2-p-cym** et **Z-D3-p-cym** et indique un résultat similaire (stabilité accrue de 83 kJ/mol pour **Z-D2-p-cym** et de 82 kJ/mol pour **Z-D3-p-cym**).

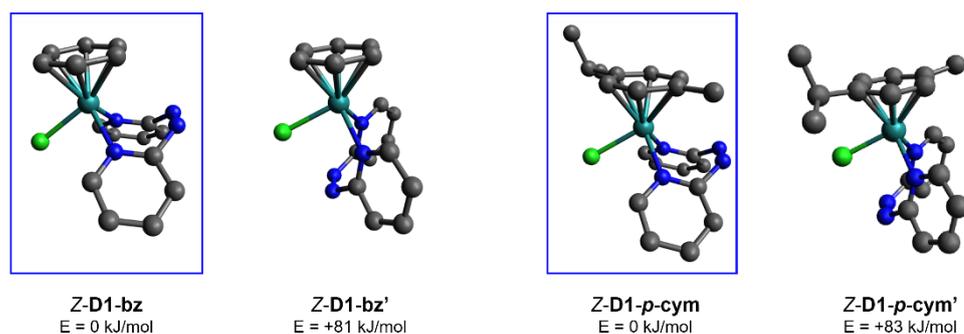


Figure 40 : Géométrie optimisée des couples **Z-D1-bz/Z-D1-bz'** et **Z-D1-p-cym/Z-D1-p-cym'** au niveau B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,Cl}/LANL2DZ{Ru}. Les atomes d'hydrogène ont été omis par soucis de clarté. La structure encadrée correspond à l'isomère de plus basse énergie.

En conclusion, cette étude a permis de proposer une structure pour les complexes Z qui a, par la suite, été confirmée grâce aux données DRX obtenues avec **Z-D2-hmbz**. Ces complexes de configuration Z liés au ruthénium par les deux noyaux pyridines sont ici décrits pour la première fois, plus de 50 ans après leur proposition par Baldwin en 1969.⁶⁸

IV. Étude de la réactivité des complexes de ruthénium

Dans l'optique d'exploiter cette photoisomérisation irréversible associée à un changement de motif de coordination pour le contrôle de l'activité catalytique, la réactivité des complexes *E-D2-p-cym* et *Z-D2-p-cym* a été étudiée. En effet, ces complexes comportent une partie diméthylaminopyridine (DMAP) qui est connue pour être un catalyseur nucléophile et une base.⁷³ Cette partie DMAP est liée au ruthénium dans le complexe *Z-D2-p-cym* ce qui la rend indisponible, et elle est libérée dans le complexe *E-D2-p-cym* (Schéma 44). Ainsi, l'atome d'azote nucléophile devrait pouvoir réagir avec différentes entités électrophiles R-X pour former un complexe « pyridinium » de type *[E-D2-p-cym]-R* qui faciliterait l'attaque d'un nucléophile et entrainerait la régénération du catalyseur *E-D2-p-cym*.

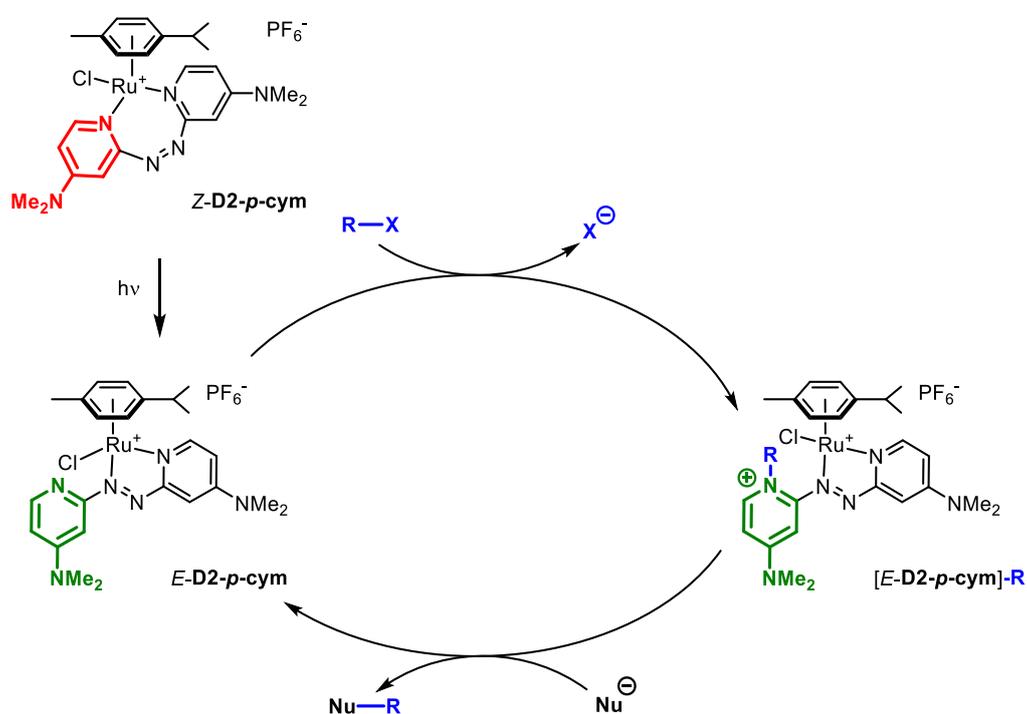


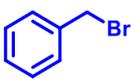
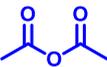
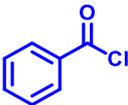
Schéma 44 : Principe de la photogénération de *E-D2-p-cym* en tant que catalyseur nucléophile.

⁷³ C. Grondal, *Synlett* **2003**, 10, 1568–1569.

IV.1. Réactivité du complexe *E-D2-p-cym*

Des essais préliminaires visant à déterminer la réactivité de *E-D2-p-cym* en présence de divers électrophiles ont été réalisés dans l'acétone- d_6 et suivis par RMN 1H (Tableau 15).

Tableau 15 : Structure des électrophiles testés et leur réactivité en présence de *E-D2-p-cym* (0,5 éq.) dans l'acétone- d_6 à t_a après plusieurs heures déterminée par RMN 1H .

						
Pas de réaction	Pas de réaction	Pas de réaction	Pas de réaction	Transformation de <i>E-D2-p-cym</i>	Transformation de <i>E-D2-p-cym</i>	Transformation de <i>E-D2-p-cym</i>

Les essais réalisés en présence d'halogénures d'alkyles (tels que l'iodométhane ou le bromure de benzyle), d'anhydride acétique ou de chlorure de benzoyle n'ont conduit à aucune évolution du spectre RMN 1H , démontrant l'absence de réaction.

En revanche, l'utilisation de chlorure d'acétyle ou de propionyle induit une modification significatives des signaux RMN 1H correspondants aux H aromatiques (Figure 41 et Figure 42). Ainsi, la transformation de *E-D2-p-cym* dans le premier cas, se fait de manière progressive en environ 3h, sans modification observée par la suite, même après l'addition successive de deux équivalents de chlorure d'acétyle. L'évolution la plus significative concerne le signal correspondant à H_4 (d, $J = 2.5$ Hz) de 7,17 à 7,60 ppm et celui correspondant à H_2 (dd, $J = 6.0, 2.5$ Hz) de 7,00 à 7,30 ppm. Un comportement similaire est observé avec le chlorure de propionyle, mais la transformation est beaucoup plus lente. L'absence de nouveaux signaux dans la région aliphatique du spectre RMN 1H est toutefois surprenante puisqu'une acétylation est attendue. De plus, le pic correspondant à l'eau, initialement visible sur le spectre, disparaît après addition du chlorure d'acétyle. La corrélation de ces informations nous aiguille vers une protonation de la partie DMAP par de l'acide chlorhydrique provenant de l'hydrolyse du chlorure d'acétyle (Schéma 45). Cette hypothèse a par la suite été confirmée par une expérience complémentaire entre le complexe *E-D2-p-cym* et un équivalent d'acide chlorhydrique préalablement généré *in situ* par réaction équimolaire entre du chlorure d'acétyle et du méthanol. La plus faible vitesse de réaction observée avec le chlorure de propionyle pourrait aussi s'expliquer par sa plus grande stabilité à l'hydrolyse.

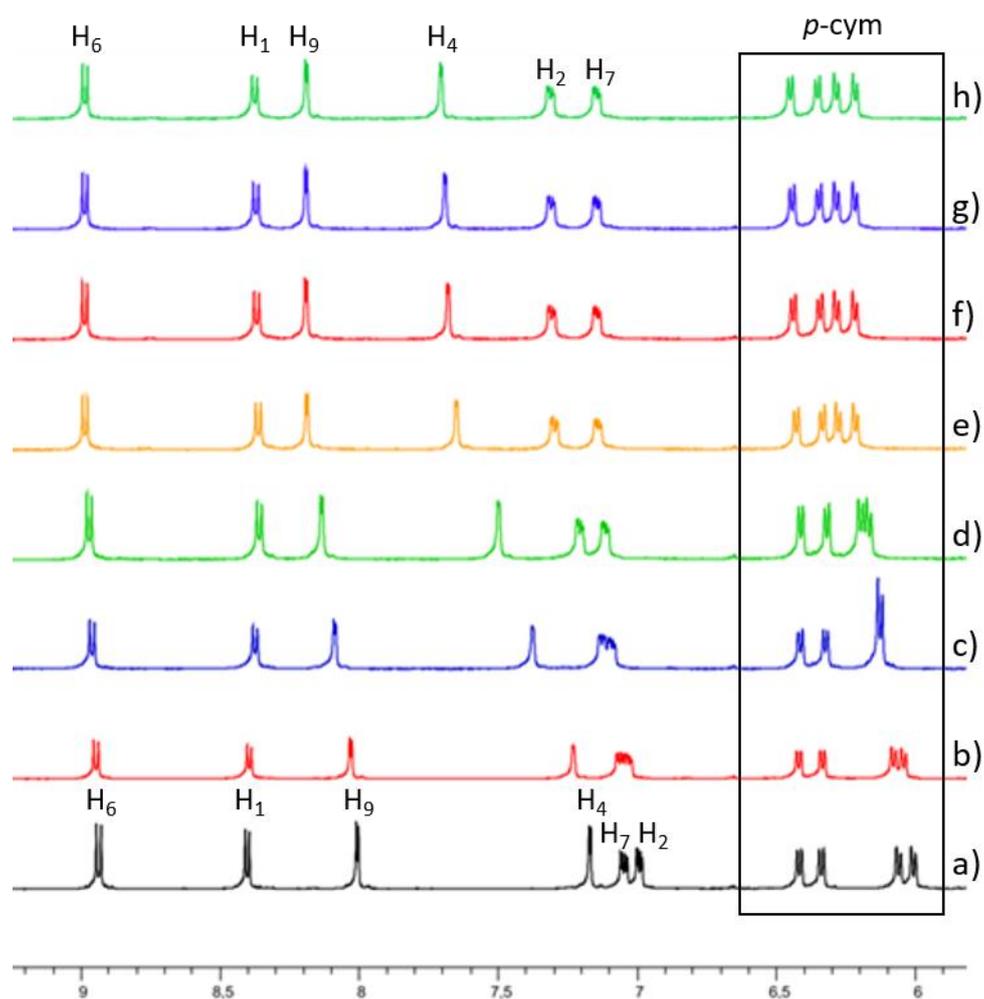


Figure 41 : Spectre RMN ^1H dans l'acétone- d_6 de a) $E\text{-D2-}p\text{-cym}$ et son évolution b) après addition de 2 équivalents de chlorure d'acétyle, après c) 30min, d) 1h15, e) 2h45, f) 3h45, g) 4h25 et h) 5h25 à ta. Voir Schéma 45 pour la numérotation des atomes.

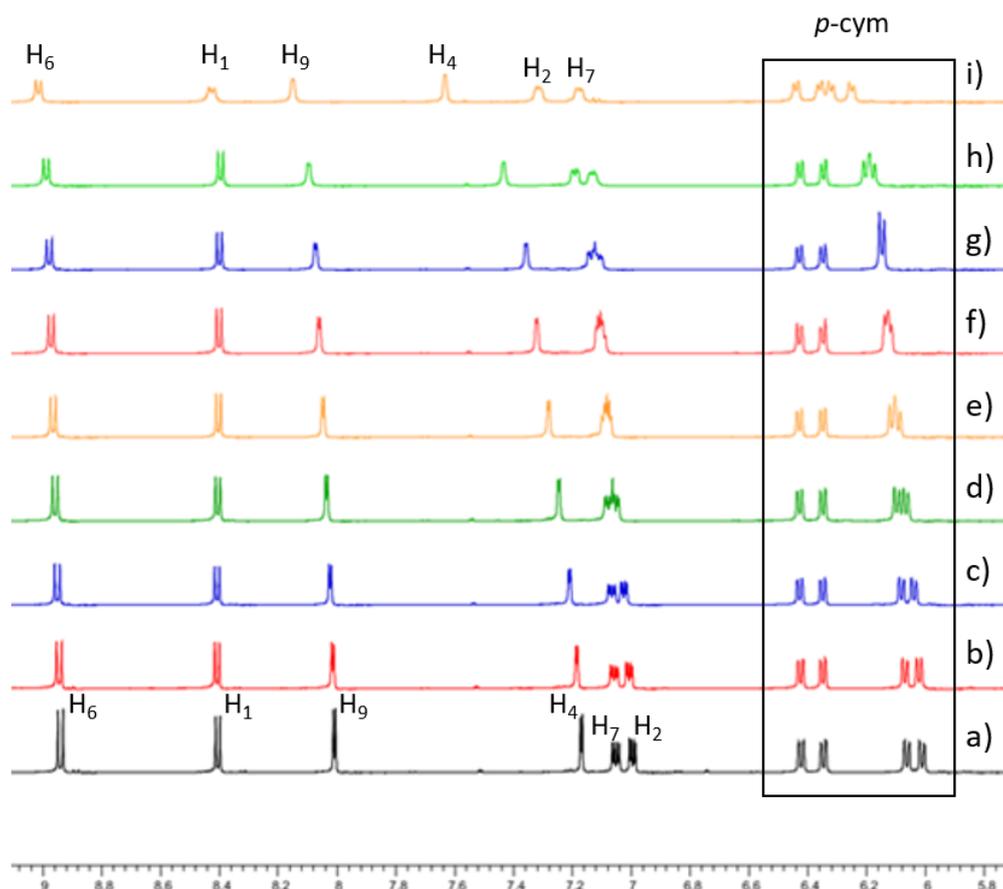


Figure 42 : Spectre RMN ^1H dans l'acétone- d_6 de a) *E-D2-p-cym* et son évolution b) après addition de 2 équivalents de chlorure de propionyle, après c) 1h, d) 2h30, e) 3h30, f) 5h, g) 6h30, h) 9h30 et i) 23h30 à ta. Voir Schéma 45 pour la numérotation des atomes.

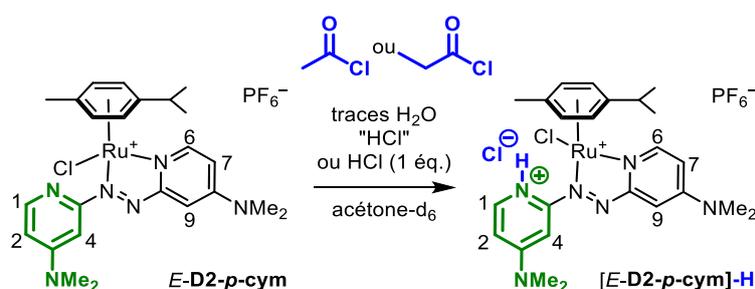


Schéma 45 : Réaction de protonation de *E-D2-p-cym* observée dans l'acétone- d_6 en présence de chlorure d'acétyle ou de chlorure de propionyle. La numérotation des atomes est celle utilisée pour l'attribution des signaux RMN ^1H à la Figure 41 et Figure 42.

La réaction du bromure d'acétyle avec *E-D2-p-cym* entraîne un déblindage immédiat des signaux aromatiques et le produit résultant n'évolue quasiment pas au cours du temps (Figure 43). L'analyse du spectre RMN ^1H indique la disparition des signaux à 7,17 ppm (d, $J = 2.5$ Hz) et 8,01 ppm (d, $J = 3.0$ Hz) attribuables à H_4 et H_9 , respectivement. De plus, les signaux à 7,00 ppm (dd, $J = 6.0, 2.5$ Hz) et 7,05 ppm (dd, $J = 7.0, 3.0$ Hz) attribuables à H_2 et H_7 , respectivement, subissent un déblindage à 7,16 ppm (d, $J = 7.0$ Hz) et 7,31 ppm (d, $J = 7.0$ Hz).

Bien que les signaux correspondant au groupement CH₃ de l'acétyle ne soient pas directement observables (probablement confondus avec le pic de solvant de l'acétone-d₆), les signaux correspondant aux groupements NMe₂ subissent un déblindage de 3,16/3,34 ppm à 3,39/3,50 ppm. Ces résultats suggèrent une double acétylation de *E-D2-p-cym* pour former le composé [*E-D2-p-cym*]-Ac₂ (Schéma 46).

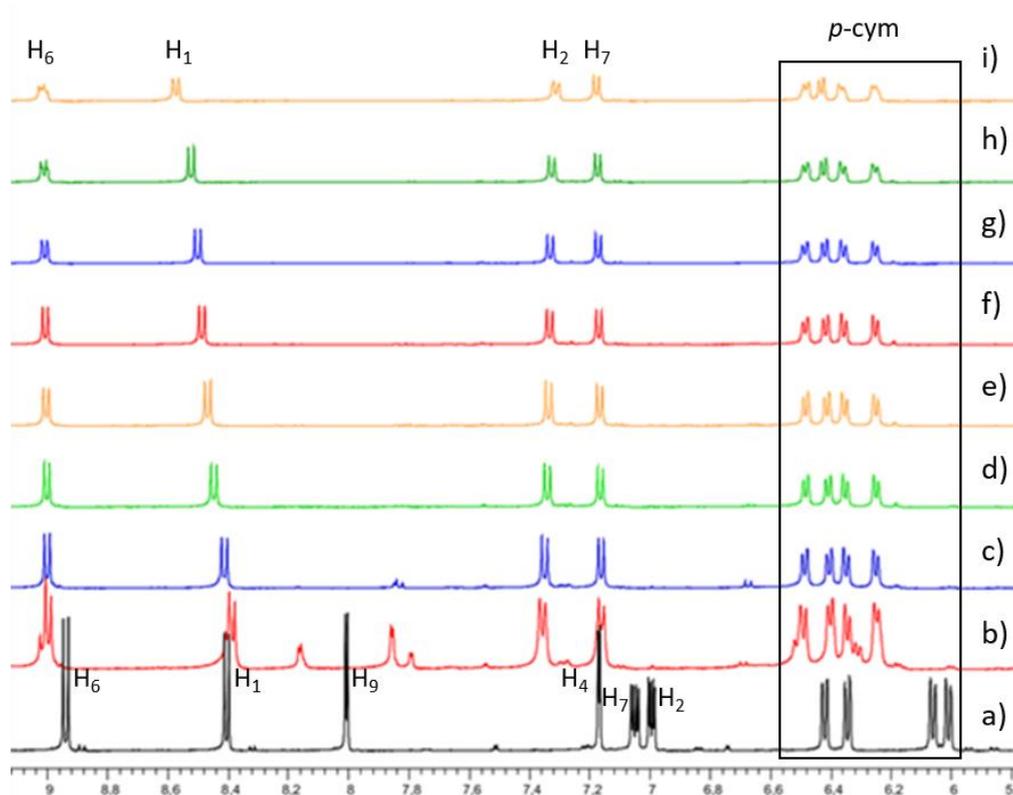


Figure 43 : Spectre RMN ¹H dans l'acétone-d₆ de a) *E-D2-p-cym* et son évolution b) après addition de 2 équivalents de bromure d'acétyle, après c) 1h, d) 2h30, e) 3h30, f) 5h, g) 6h30, h) 9h30 et i) 23h30 à ta. Voir Schéma 46 pour la numérotation des atomes.

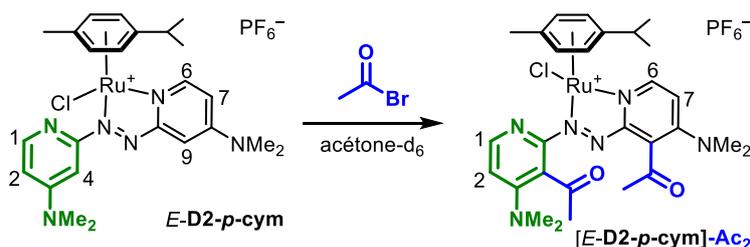


Schéma 46 : Réactions d'acétylation de *E-D2-p-cym* observée en présence de bromure d'acétyle. La numérotation des atomes est celle utilisée pour l'attribution du spectre RMN ¹H à la Figure 43.

IV.2. Réactivité du complexe *Z-D2-p-cym*

La réactivité du chlorure d'acétyle avec *Z-D2-p-cym* a ensuite été examinée. Deux équivalents de chlorure d'acétyle conduisent et en l'absence d'irradiation à une isomérisation de la liaison N=N associée à la formation spontanée d'un mélange de *E-D2-p-cym* et

[*E*-D2-*p*-cym]-H (Figure 44, à comparer avec la Figure 41). Cette isomérisation induite par HCl, bien que non totale est néanmoins surprenante puisque le complexe *Z*-D2-*p*-cym est très stable en solution et n'a pas de site nucléophile.

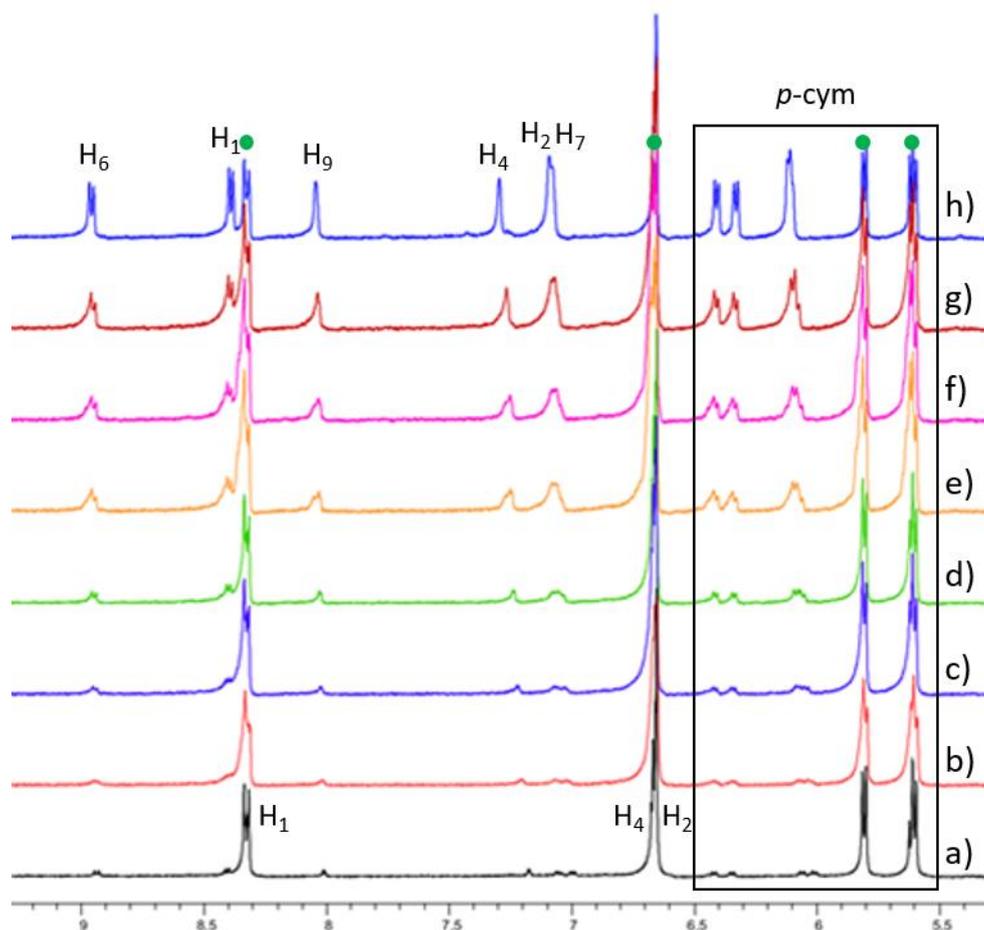


Figure 44 : Spectre RMN ^1H dans l'acétone- d_6 de a) *Z*-D2-*p*-cym et son évolution b) après addition de 2 équivalents de chlorure d'acétyle, après c) 40min, d) 160min, e) 280min, f) 300min, g) 300min, h) 360min et i) 900min. Les cercles verts correspondent au composé *Z*-D2-*p*-cym. Voir Schéma 47 pour la numérotation des atomes.

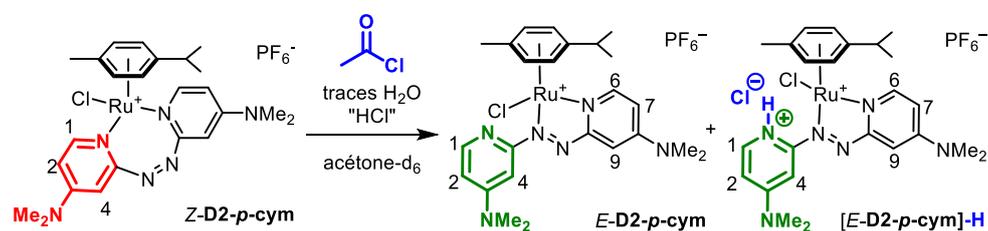


Schéma 47 : Réaction de protonation de *Z*-D2-*p*-cym observée dans l'acétone- d_6 en présence de chlorure d'acétyle. La numérotation des atomes est celle utilisée pour l'attribution du spectre RMN ^1H aux Figure 44 et Figure 46.

La même réaction a donc été réalisée en présence d'une base, la triéthylamine, permettant la neutralisation de l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, **Z-D2-p-cym** est stable en solution (Figure 45).

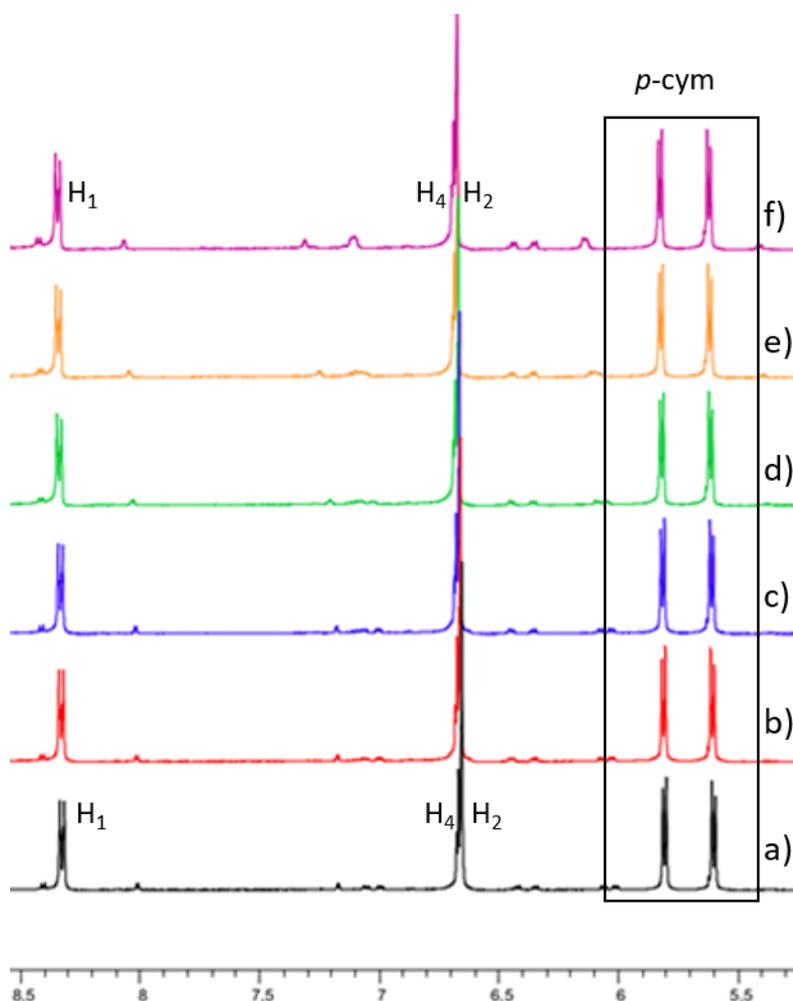


Figure 45 : Spectre RMN ^1H dans l'acétone- d_6 de a) **Z-D2-p-cym** et son évolution b) après addition de 2 équivalents de triéthylamine, c) après 2h30, d) après addition de 2 équivalents de chlorure d'acétyle, e) après 45min et f) après 3h20. Voir Schéma 48 pour la numérotation des atomes.

Dans un second temps, la solution a été irradiée à 365 nm. Cette irradiation conduit à une isomérisation partielle du complexe **Z-D2-p-cym** en **E-D2-p-cym** qui se convertit partiellement (Figure 46, à comparer avec la Figure 41c). Cette observation surprenante suggère que le chlorhydrate de triéthylammonium initialement formé par réaction avec les traces d'acide chlorhydrique présentes est déprotonné par le complexe **E-D2-p-cym** pour conduire à **[E-D2-p-cym]-H** (Schéma 48).

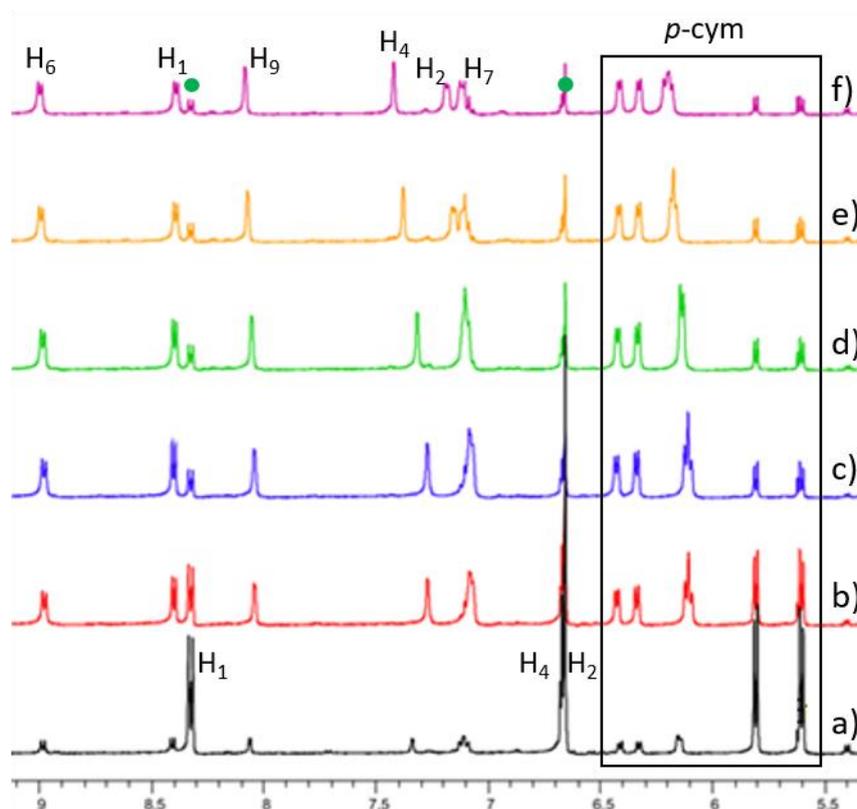


Figure 46 : Spectre RMN ^1H dans l'acétone- d_6 de **Z-D2-p-cym** a) après addition de 2 équivalents de triéthylamine et de chlorure d'acétyle, b) après 30min d'irradiation @365nm, c) après 70min d'irradiation @365nm, d) après 2h, e) après 6h et f) après 9h30. Les cercles verts correspondent au composé **Z-D2-p-cym**. Voir Schéma 48 pour la numérotation des atomes.

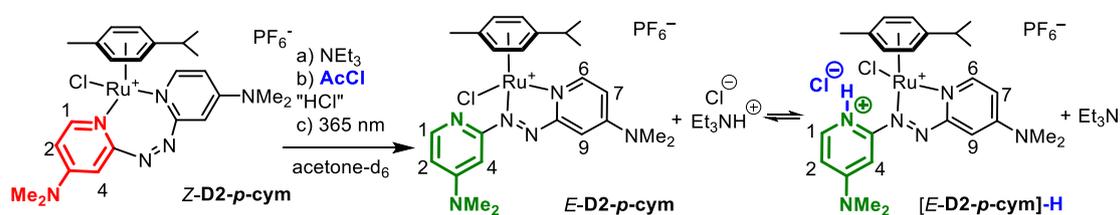


Schéma 48 : Réaction de protonation de **Z-D2-p-cym** observée dans l'acétone- d_6 en présence de chlorure d'acétyle. La numérotation des atomes est celle utilisée pour l'attribution du spectre RMN ^1H aux Figure 44 et Figure 46.

V. Conclusion et perspectives

Plusieurs complexes de type arène-Ru(II) dérivés de la 2,2'-azobispyridine ont été préparés sous la forme d'isomères *E* ou *Z*. Ces derniers, dont la structure a été suggérée il y a plus de 50 ans, ont été décrits et caractérisés pour la première fois. Ces complexes subissent une photoisomérisation $Z \rightarrow E$ irréversible avec réorganisation du motif de coordination. La réactivité du complexe **E-D2-p-cym** a été plus particulièrement étudiée et montre une protonation de l'azote de la pyridine libre en présence d'acide chlorhydrique, ainsi qu'une C-acétylation des deux cycles pyridines en présence de bromure d'acétyle. Des essais

préliminaires de réactivité de *Z-D2-p-cym* ont également révélés que la présence d'acide chlorhydrique entraînait son isomérisation en *E-D2-p-cym* ainsi que sa transformation partielle en [*E-D2-p-cym*]-H. De plus, le complexe *Z-D2-p-cym* est stable en solution en présence de chlorhydrate de triéthylammonium mais s'isomérisé sous irradiation à 365 nm en complexe *E-D2-p-cym* qui se protone partiellement en [*E-D2-p-cym*]-H dans ces conditions. L'une des perspectives de ce travail serait d'explorer la réactivité de *Z-D2-p-cym* en présence de bromure d'acétyle, avec ou sans irradiation.

Les travaux portant sur les complexes azobispyridines **D1** ont été publiés dans « Chemistry – a European Journal »⁷⁴ comprenant une étude de leur comportement électrochimique de ces complexes non décrite ici.

⁷⁴ J. Long, D. Kumar, C. Deo, P. Retailleau, G. Dubacheva, G. Royal, J. Xie, N. Bogliotti *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 9563–9570.

**CHAPITRE IV : Synthèse,
propriétés et étude d'un
polymère portant un motif
azobenzène dans sa chaîne
principale**

Cette partie décrit des travaux réalisés dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Muhua Huang du département « School of Materials Science and Engineering » au Beijing Institute of Technology (BIT) en Chine. Au cours d'un séjour de recherche d'un mois en avril 2019, les propriétés de polymères intégrant des motifs azobenzène au sein de leur chaîne principale (MCPAB, de l'anglais « main-chain polyazobenzene ») ont été étudiées. La nature polymérique de ces composés pouvant rendre la compréhension de leur comportement à l'échelle moléculaire complexe, un composé modèle a été synthétisé et ses propriétés de photoisomérisation et acido-basique ont été comparées à celle du polymère en s'appuyant sur de la modélisation moléculaire par DFT et TD-DFT.

I. Introduction : les polyazobenzènes

Les dérivés d'azobenzène occupent une place de choix dans l'accès à des matériaux intelligents et innovants.⁷⁵ Leur utilisation a ainsi évolué au cours du temps, passant de simples agents colorants à des molécules d'intérêt dans des applications telles que le stockage d'information,⁷⁶ la photolithographie⁷⁷, le stockage d'énergie solaire,^{78,79} la synthèse de matériaux poreux photocommutables,⁸⁰ les actuateurs⁸¹ et bien d'autres encore.^{82,83} Les polymères portant des unités azobenzènes peuvent être différenciés selon leur position : sur la chaîne latérale,⁸⁴ ou sur la chaîne principale (MCPAB) (Figure 47).^{85,86}

⁷⁵ C. Zhang, Y. Yan, Y. S. Zhao, J. Yao, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3448–3458.

⁷⁶ S. Wu, S. Duan, Z. Lei, W. Su, Z. Zhang, K. Wang, Q. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5202–5209.

⁷⁷ A. Kravchenko, A. Shevchenko, V. Ovchinnikov, A. Priimagi, M. Kaivola, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4174–4177.

⁷⁸ T. J. Kucharski, N. Ferralis, A. M. Kolpak, J. O. Zheng, D. G. Nocera, J. C. Grossman, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 441–447.

⁷⁹ L. Dong, Y. Feng, L. Wang, W. Feng, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7339–7368.

⁸⁰ M. Baroncini, S. D'Agostino, G. Bergamini, P. Ceroni, A. Comotti, P. Sozzani, I. Bassanetti, F. Grepioni, T. M. Hernandez, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 634–640.

⁸¹ S. Honda, T. Toyota, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–8.

⁸² Y. Deng, J. Ling, M. Li, *Nanoscale* **2018**, *10*, 6781–6800.

⁸³ E. Mabrouk, D. Cuvelier, F. Brochard-Wyart, P. Nassoy, M.-H. Li, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 7294–7298.

⁸⁴ J. Shin, J. Sung, M. Kang, X. Xie, B. Lee, K. M. Lee, T. J. White, C. Leal, N. R. Sottos, P. V. Braun, D. G. Cahill, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 5973–5978.

⁸⁵ K. M. Lee, D. H. Wang, H. Koerner, R. A. Vaia, L. Tan, T. J. White, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 4117–4121.

⁸⁶ D. Acierno, E. Amendola, V. Bugatti, S. Concilio, L. Giorgini, P. Iannelli, S. P. Piotta, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6418–6423.

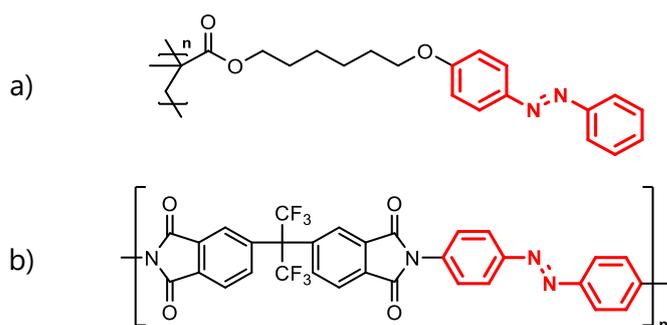


Figure 47 : Polymères a) comportant une unité azobenzène sur sa chaîne latérale ou b) intégrant une unité azobenzène au sein de sa chaîne principale (MCPAB).

Les premiers types de polymère, plus faciles d'accès, ont été majoritairement étudiés⁸⁷ et conservent en général des propriétés satisfaisantes de photoisomérisation $E \rightarrow Z$, alors que les seconds sont plus rares et montrent souvent une isomérisation moins efficace.⁸⁸ La synthèse des MCPAB peut se faire par préfonctionnalisation (polycondensation de monomères azobenzènes) ou par fonctionnalisation *in situ* (formation des liaisons azo par polymérisation). La première méthode est la plus utilisée avec notamment de la polyestérification,⁸⁶ de la polymérisation par addition de Michael,⁸⁹ du couplage de Sonogashira-Hagihara⁹⁰ ou de la cycloaddition [3+2] « click »⁹¹ (Schéma 49). Cependant, cette stratégie nécessite une conception et une synthèse des monomères azobenzènes qui ne sont pas toujours aisées.

⁸⁷ H. Zhou, C. Xue, P. Weis, Y. Suzuki, S. Huang, K. Koyanov, G. K. Auernhammer, R. Berger, H. Butt, S. Wu, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 145–151.

⁸⁸ M. Liu, L. Yin, L. Wang, T. Miao, X. Cheng, Y. Wang, W. Zhang, X. Zhu, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1806–1811.

⁸⁹ L. Fang, H. Zhang, Z. Li, Y. Zhang, Y. Zhang, H. Zhang, *Macromolecules* **2013**, *46*, 7650–7660.

⁹⁰ S. Iba, T. Ishida, F. Sanda, *Polym. Bull.* **2020**, *77*, 1121–1134.

⁹¹ X. Xue, J. Zhu, W. Zhang, Z. Zhang, X. Zhu, *Polymer* **2009**, *50*, 4512–4519.

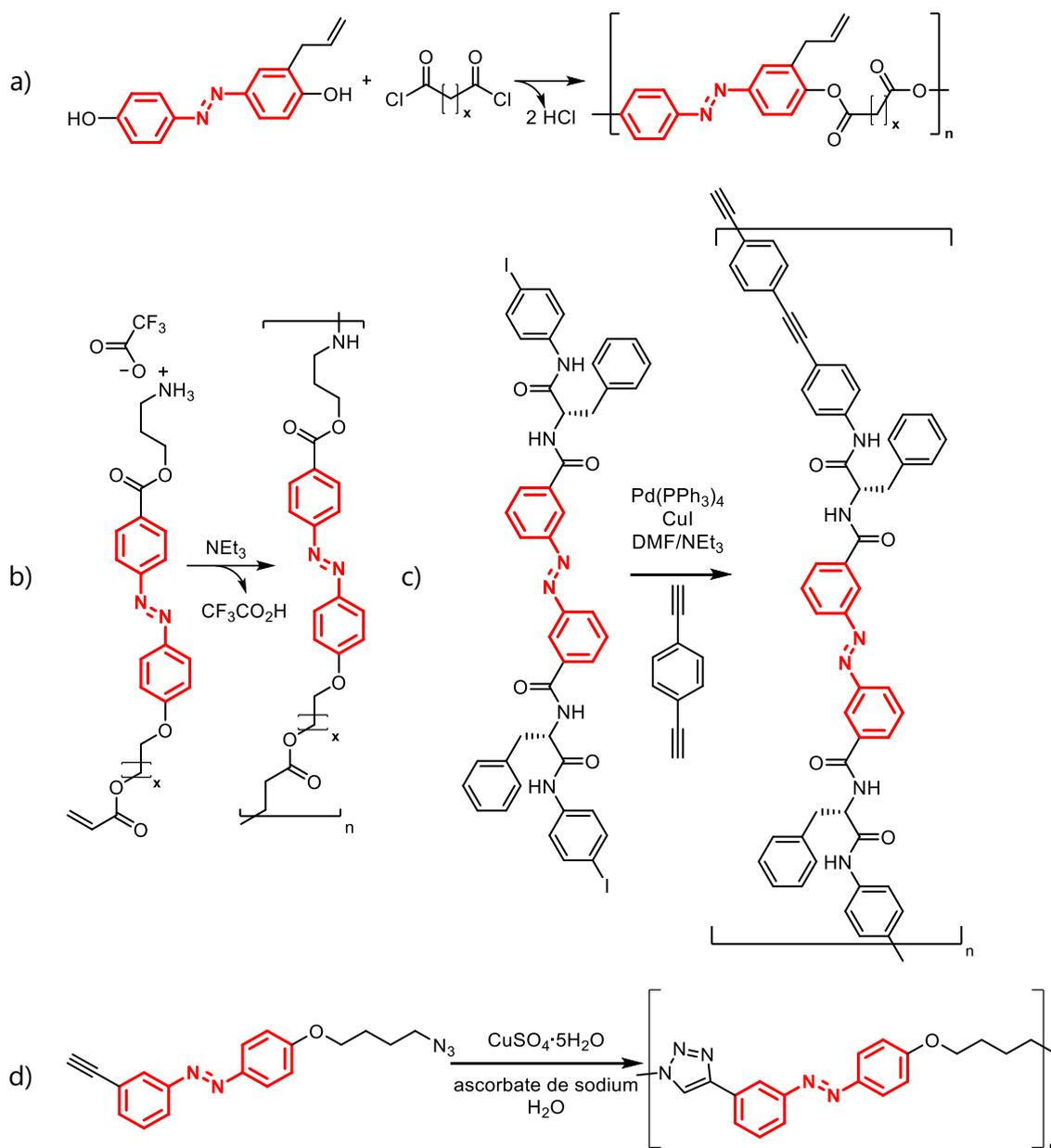


Schéma 49 : Réactions de monomères azobenzènes pré-fonctionnalisés pour la synthèse de MCPAB par a) polyestérification,⁸⁶ b) addition de Michael,⁸⁹ c) couplage de Sonogashira-Hagihara,⁹⁰ et d) cycloaddition [3+2] « click ».⁹¹

La deuxième méthode qui correspond à la formation de la liaison azo par polymérisation est plus économe en nombre d'étapes de synthèse. On y retrouve la polymérisation par couplage oxydant de diamines aromatiques primaires,^{92,93} la réaction de couplage avec un sel de diazonium et des unités aromatiques riches en électrons,⁹⁴ mais aussi le couplage réducteur

⁹² M. Hirano, S. Yakabe, H. Chikamori, J. H. Clark, T. Morimoto, *J. Chem. Res.* **1998**, 12, 770–771.

⁹³ N. A. Noureldin, J. W. Bellegarde, *Synthesis* **1999**, 6, 939–942.

⁹⁴ M. H. Lee, B. K. Cho, J. Yoon, J. S. Kim, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4515–4518.

sur des dérivés aromatiques portant au moins deux fonctions nitro.^{95,96} C'est cette dernière stratégie qui nous a le plus intéressé et quelques travaux mettant en œuvre cette approche sont à noter. L'équipe d'Aseyev a développé des polymères portant un éther 18-couronne-6 de type **PADBCE-F1** accessibles par réduction au Red-Al à partir du dérivé nitro correspondant (Figure 48).⁹⁷ Ce polymère répond à de multiples stimuli tels que le pH (addition d'acide chlorhydrique), la lumière (irradiation à 363 nm), la température, le solvant, et la présence d'un invité (iodure de *N*-méthyle pyridinium et Ba²⁺) qui s'insère dans la cavité de l'éther couronne.

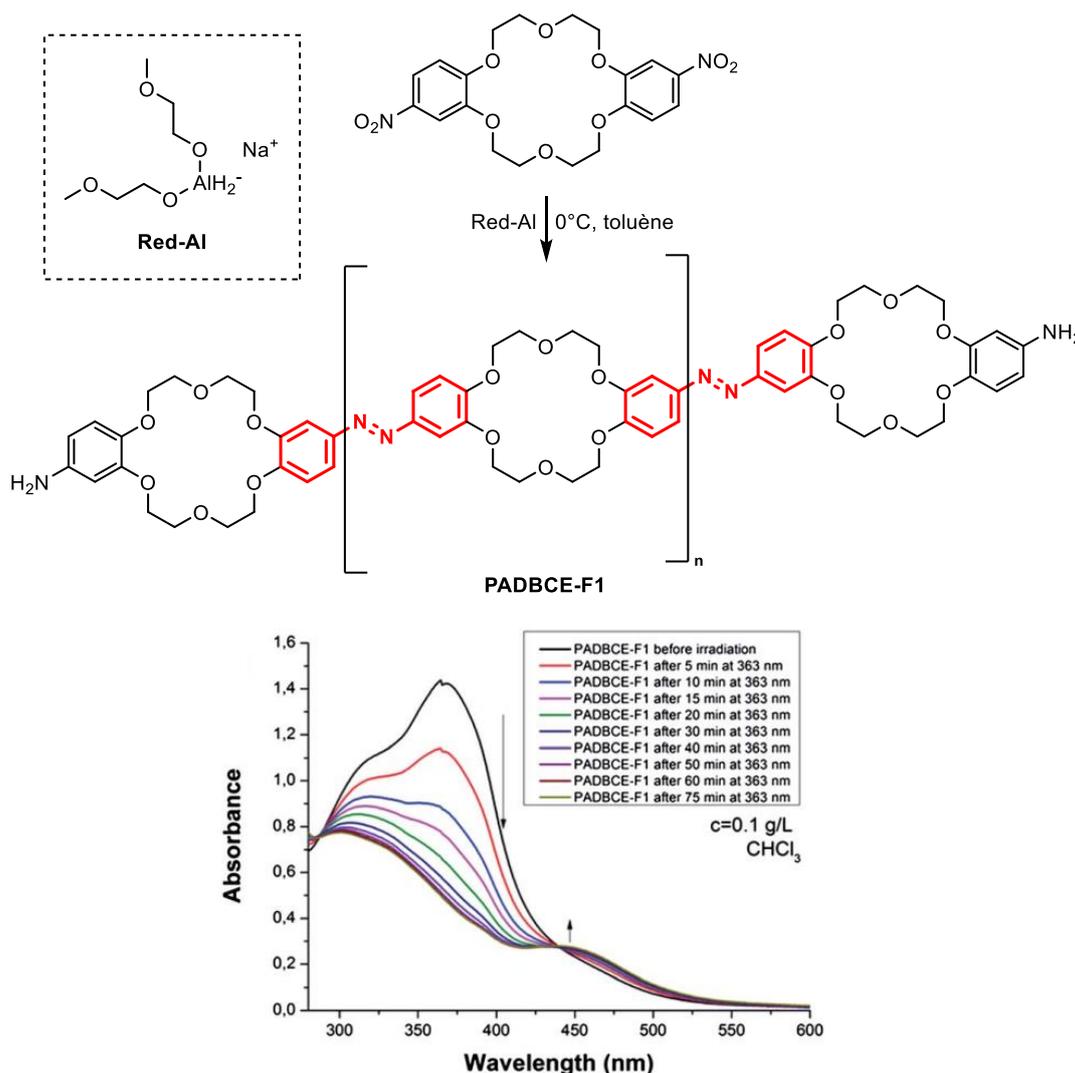


Figure 48 : Structure de **PADBCE-F1** et sa photoisomérisation à 363 nm dans le chloroforme. *Adaptée de réf. 97.*

Le groupe de Zhang a travaillé sur la synthèse dans des conditions douces de MCPAB à partir d'un monomère bisnitro-aromatique et en présence d'un photocatalyseur : des

⁹⁵ A. Khan, S. Hecht, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 4764–4774.

⁹⁶ J. H. Kim, J. H. Park, Y. K. Chung, K. H. Park, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2412–2418.

⁹⁷ S. Wiktorowicz, R. Duchene, H. Tenhu, V. Aseyev, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4693–4700.

nanoparticules d'or supportées par ZrO_2 , notées H-AuNP (Schéma 50).⁹⁸ Une irradiation à la lampe Xe (> 400 nm) permet d'oxyder H-AuNP en HO-AuNP et de réduire de manière concomitante les groupements nitro, conduisant à la formation des liaisons azo du polymère. Ce polymère présente des propriétés de photocommutation : une irradiation à 435 nm entraîne l'isomérisation de *E-E1* en *Z-E1* (Schéma 50a) alors qu'une irradiation à 546 nm conduit à l'isomérisation retour *Z-E1* en *E-E1* (Schéma 50b). L'efficacité de cette isomérisation est toutefois relativement faible comme en témoigne le peu d'évolution du spectre d'absorption.

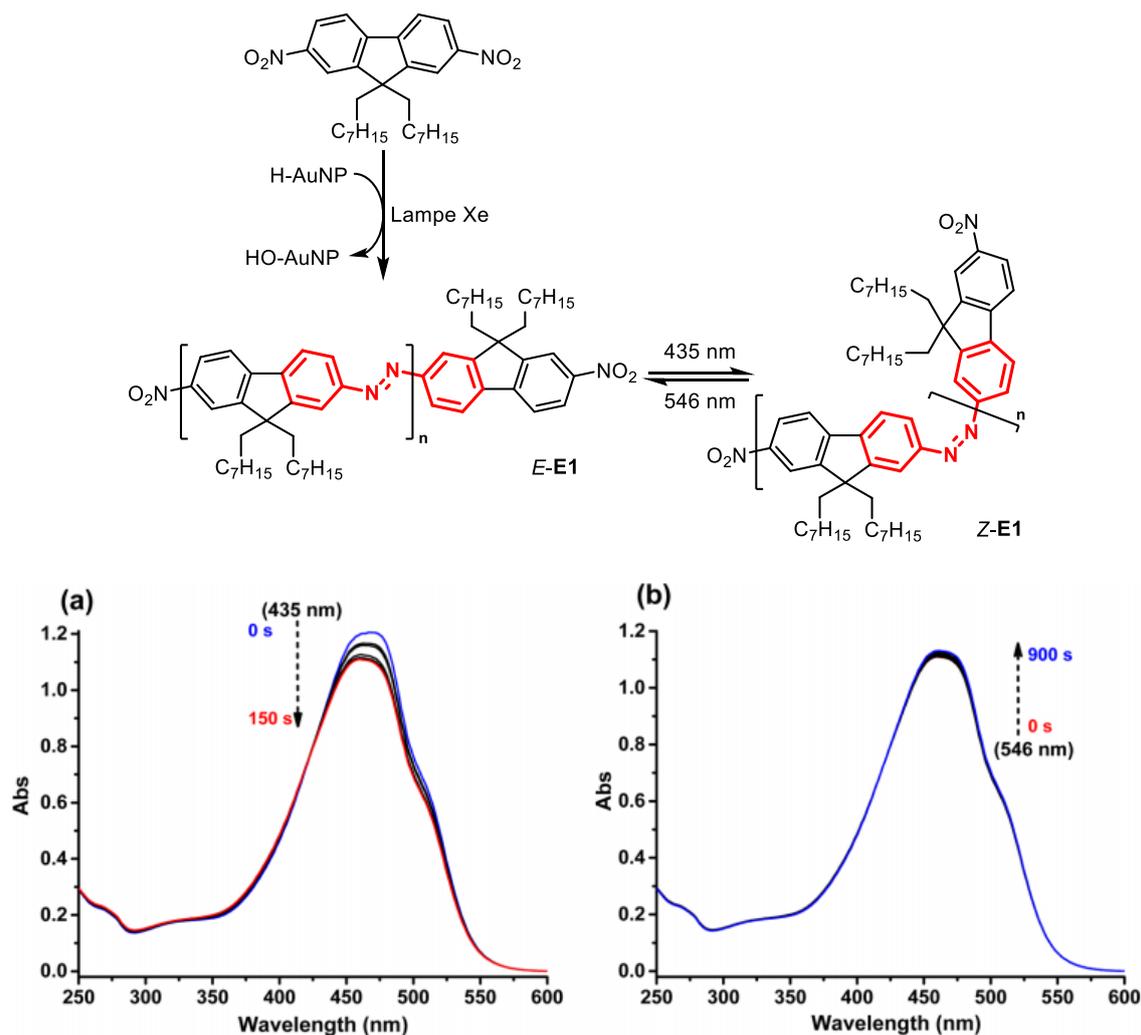


Schéma 50 : Synthèse de MCPAB à l'aide de nanoparticules d'or et photoisomérisation du polymère dans le THF. Adapté de réf. 98.

Afin de faciliter l'accès à ces polymères MCPAB, l'équipe de Huang (BIT, Pékin), en collaboration avec le PPSM, s'est intéressée à une nouvelle méthode de synthèse par réduction

⁹⁸ L. Wang, X. Pan, Y. Zhao, Y. Chen, W. Zhang, Y. Tu, Z. Zhang, J. Zhu, N. Zhou, X. Zhu, *Macromolecules* **2015**, *48*, 1289–1295.

de groupements nitro par le borohydrure de sodium.⁹⁹ Cette stratégie a été utilisée pour la synthèse de polymères organiques poreux (**AzoPOP1** et **AzoPOP2**) à partir de monomères **M1i** ou **M2i** portant quatre noyaux aromatiques fonctionnalisés par un nitro ou pour la formation de polymère linéaire **P1** comportant un groupement riche en électrons tels que les *N*-arylamines (Schéma 51).

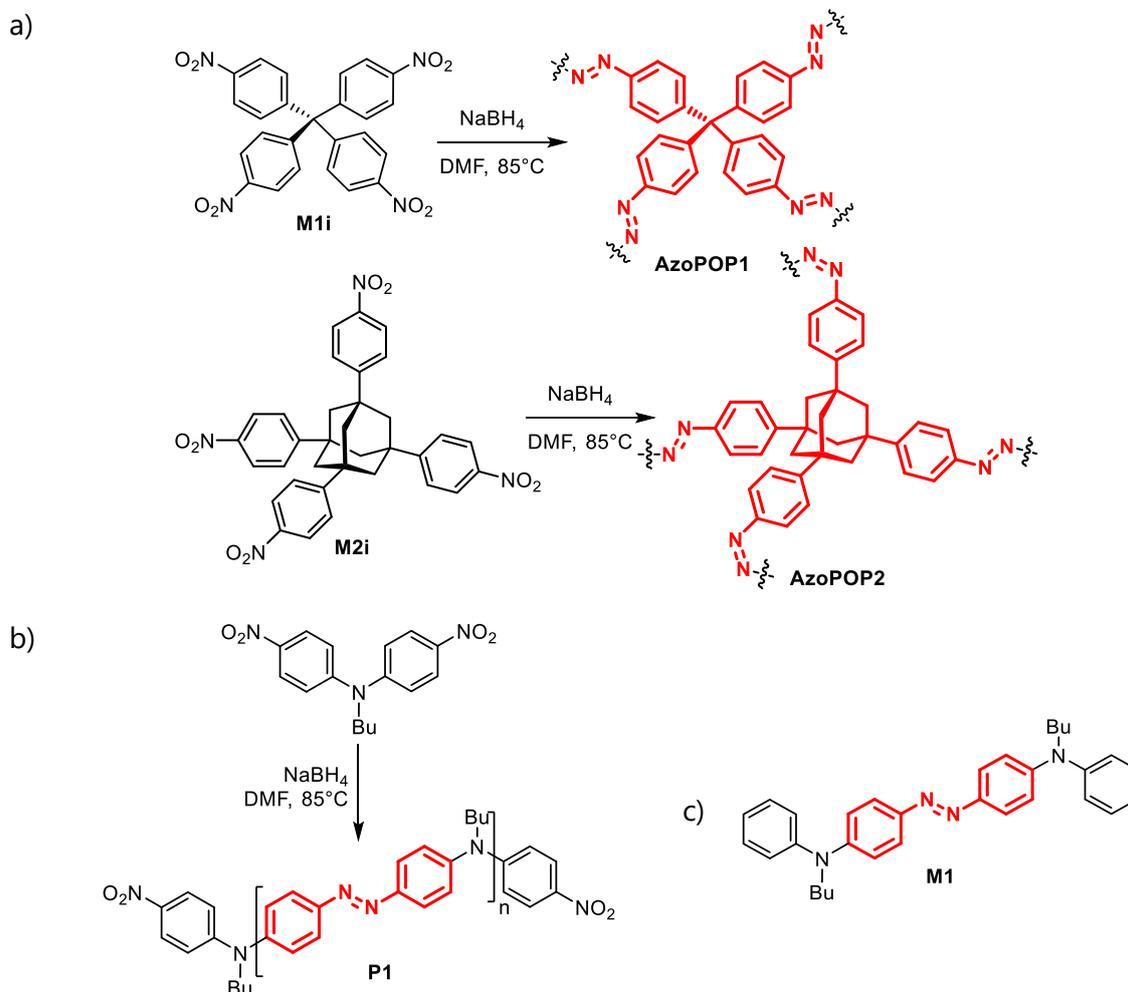


Schéma 51 : Synthèse a) des **AzoPOP-1** et **AzoPOP-2**, b) du MCPAB, **P1** par réduction avec NaBH_4 et c) structure du composé modèle **M1** pour l'étude de **P1**.

Le polymère **P1** résultant, obtenu avec un très bon rendement de 90%, a une masse molaire moyenne de 9900 g/mol correspondant à environ 22 unités azobenzènes, avec un indice de polydispersité de 1,80 (Schéma 51b). Pour notre part, afin de mieux comprendre les propriétés de **P1**, un composé modèle **M1** correspondant à une seule unité azobenzène du polymère, a d'abord été synthétisé et son comportement photophysique et acido-basique a

⁹⁹ J.-X. Zhou, X.-S. Luo, X. Liu, Y. Qiao, P. Wang, D. Mecerreyes, N. Bogliotti, S.-L. Chen, M.-H. Huang, *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 5608–5612.

été étudié en le comparant à celui de **P1** (Schéma 51c).

II. Étude des propriétés du polymère et comparaison avec le composé modèle

II.1. Synthèse du composé modèle

L'accès au composé modèle **M1** a été envisagé à partir du 4,4-dibromo-azobenzène **2-azo** et de la butylaniline **3-butyl**, qui peuvent provenir de la bromo-aniline **2-NH₂** et de l'iodobenzène **3-I**, respectivement (Schéma 52).

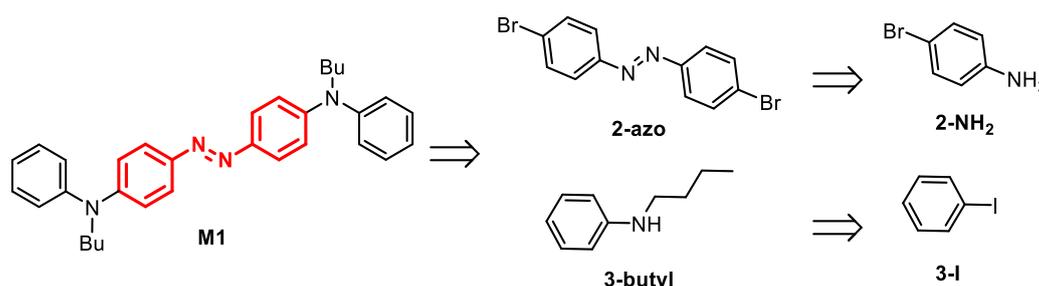


Schéma 52 : Rétrosynthèse du composé modèle **M1**.

Pour la préparation de **2-azo**, plusieurs essais par couplage oxydant ont été effectués. La réaction de **2-NH₂** avec une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium conduit au produit attendu **2-azo** avec de nombreuses impuretés (Schéma 53). Ensuite, un mélange de permanganate de potassium et de sulfate de cuivre¹⁰⁰ ou de fer¹⁰¹ a été utilisé, conduisant au composé **2-azo** avec des rendements de 12 et 24% respectivement. Bien que montrant un rendement modeste, ces dernières conditions ont été utilisées pour la suite.

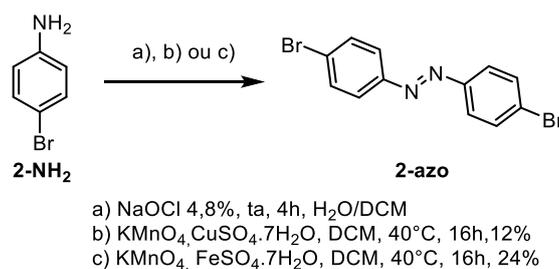


Schéma 53 : Couplages oxydants de la 4-bromo-aniline **2-NH₂** pour former **2-azo**.

La synthèse de la butylaniline **3-butyl** s'effectue par la substitution de l'iodobenzène **3-I** par la *n*-butylamine dans des conditions de Ullman en présence d'iodure de cuivre.¹⁰² La dernière étape est un couplage de Buchwald-Hartwig⁷¹ avec l'azobenzène **2-azo** en présence

¹⁰⁰ N. A. Noureldin, J. W. Bellegarde, *Synthesis* **1999**, 6, 939–942.

¹⁰¹ J. Sivamani, R. Balasaravanan, K. Duraimurugan, A. Siva *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, 15, 211–218.

¹⁰² K. Okano, H. Tokuyama, T. Fukuyama, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4987–4990.

de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, de RuPhos et d'une base, le *tert*-butoxyde de sodium pour donner le composé modèle **M1** avec un rendement de 61% (Schéma 54).

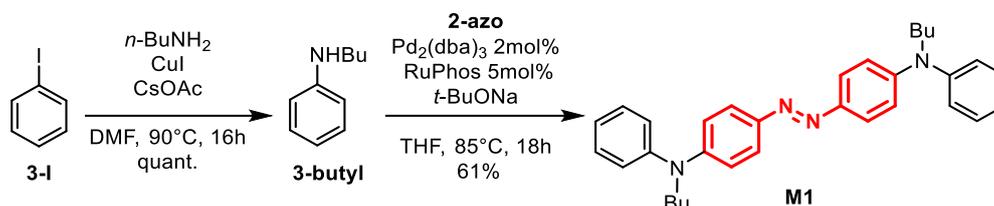


Schéma 54 : Synthèse du monomère modèle **M1** à partir des deux synthons.

II.2. Étude des propriétés photophysiques

Le polymère **P1**, fourni par le groupe du Pr. Huang (BIT, Pékin), a été étudié et ses propriétés comparées à celles du composé modèle **M1**. Le spectre d'absorption de **P1** dans le THF montre une bande large vers 450 nm, typique des azobenzènes *N*-arylamine.^{103,104} Sous irradiation à 436 nm, une légère diminution (*ca.* -4%) de la bande centrée sur 450 nm est observée dans l'état photostationnaire, indiquant vraisemblablement un faible taux de conversion de l'isomère *E* en *Z* (Figure 49). Cette observation est en accord avec des résultats de la littérature montrant une diminution de l'efficacité de l'isomérisation corrélée à l'augmentation de la taille du polymère.⁸⁸ Après un temps de repos allant de 1h30 à 16h dans l'obscurité à température ambiante, l'intensité de cette bande est augmentée à un niveau supérieur à celui initial. Cette observation, assez surprenante, suggère que le polymère **P1** contient, après synthèse, une partie des groupements azobenzènes sous leur configuration *Z*.

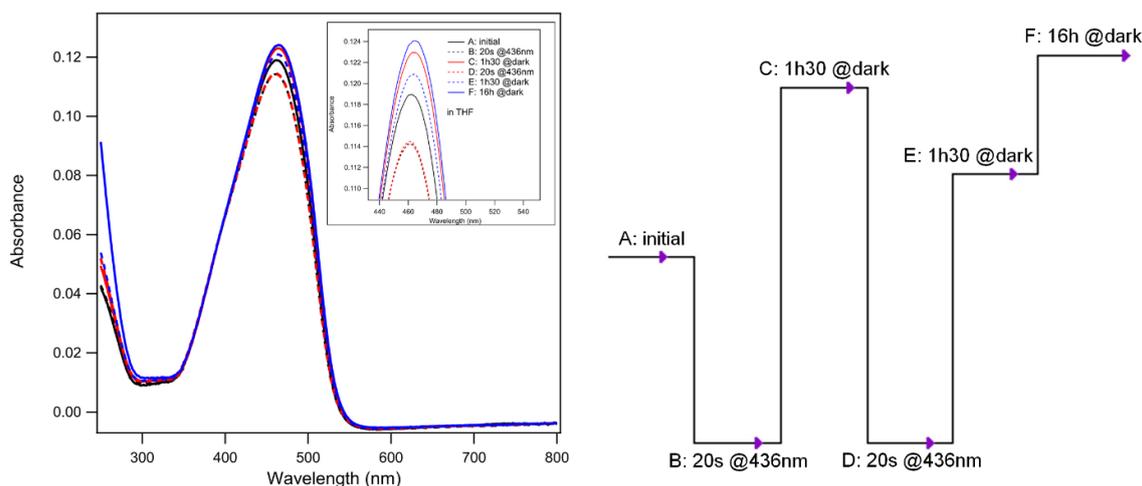


Figure 49 : Évolution du spectre d'absorption de **P1** dans le THF après irradiation à 436 nm et après repos dans l'obscurité (gauche) et évolution de l'intensité de la bande à 450 nm (droite).

¹⁰³ R. Ichikawa, E. Nagata, H. Nakano, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 2934–2937.

¹⁰⁴ Y. Kitamura, R. Ichikawa, H. Nakano, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 90–95.

A titre de comparaison, les propriétés de photocommutation du monomère modèle **M1** ont ensuite été étudiées (Schéma 55). Le spectre d'absorption de **M1** dans le THF montre une bande large très intense à 425 nm, correspondant à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$, et une plus faible à 256 nm. Sous irradiation à 436 nm, une diminution de l'intensité de la première bande à 425 nm et une légère augmentation de celle à 256 nm sont d'abord observées suivies par l'apparition de trois nouveaux pics à 295, 365 et 447 nm, correspondant à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ (Figure 50). Laisser le système dans le noir et à température ambiante entraîne un retour progressif au spectre initial démontrant la réversibilité de cette transformation. Trois points isobestiques à 264, 376 et 509 nm viennent confirmer la réversibilité de cette transformation et la présence de seulement deux espèces. Ces cycles ont été répétés au moins deux fois sans perte d'efficacité. Cette étude confirme donc la propriété de photocommutation de notre monomère modèle **M1**, peu visible sur le polymère **P1**.

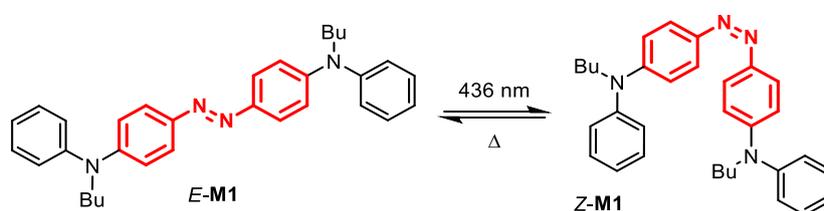


Schéma 55 : Photoisomérisation du composé modèle **M1**.

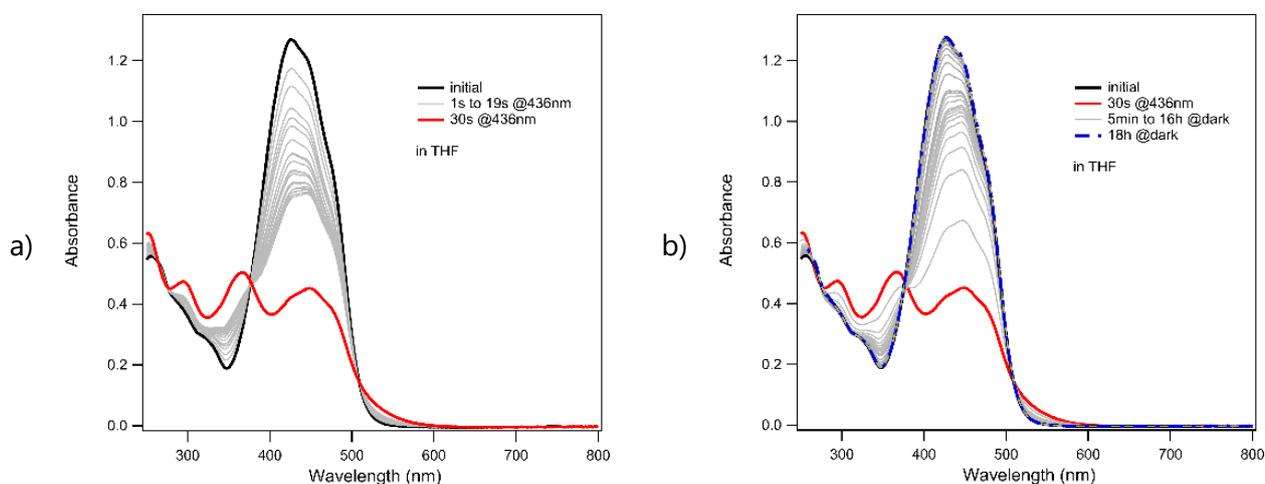


Figure 50 : Évolution du spectre d'absorption a) du composé modèle **M1** après irradiation à 436 nm et b) après repos dans l'obscurité à ta dans le THF.

II.3. Étude des propriétés acido-basiques

Après avoir étudié les propriétés photochimiques du polymère **P1** et du composé modèle **M1**, leurs propriétés acido-basiques ont été examinées en suivant l'évolution de leur spectre d'absorption (Figure 51a). L'ajout d'une quantité croissante d'acide chlorhydrique (solution aqueuse à 12M) à une solution du polymère **P1** entraîne une diminution de l'intensité de la

bande large centrée à 466 nm et l'apparition d'une nouvelle bande large centrée sur 658 nm. Cette évolution est dépendante de la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée mais atteint assez rapidement un plateau (Figure 51b). En se basant sur la masse molaire moyenne du polymère **P1**, correspondant à environ 22 unités *N*-arylamine azobenzène, une estimation d'environ 400 équivalents en quantité d'acide chlorhydrique est nécessaire pour atteindre un plateau.

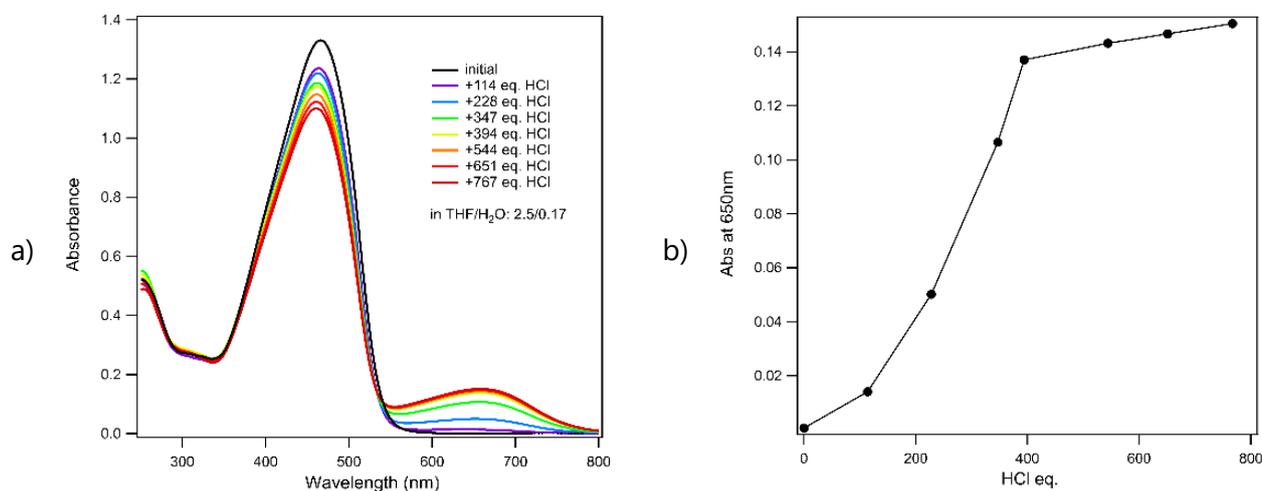


Figure 51 : a) Évolution du spectre d'absorption du polymère **P1** après ajout successif de HCl dans THF/H₂O : 2,5/0,17 et b) évolution de l'absorbance à 650 nm en fonction de la quantité de HCl par rapport au nombre d'unités azobenzène.

De plus, la protonation de **P1** appliqué sur une surface sur la forme d'un film est associée à un changement de couleur : le polymère est initialement orange et devient progressivement vert/marron en présence de vapeur d'acide chlorhydrique. Ce changement de couleur est réversible puisque qu'en présence de vapeur de pyridine, le polymère reprend sa couleur initiale (Figure 52).

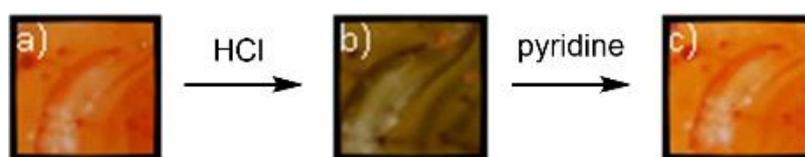


Figure 52 : Photos a) d'un film polymère **P1** b) en présence de vapeur d'acide chlorhydrique c) en présence de vapeurs de pyridine.

Pour mieux comprendre ce phénomène, et notamment connaître le site de protonation du polymère **P1**, une étude plus approfondie de ce système est nécessaire. La nature polymérique de **P1** rendant sa modélisation complexe. Notre approche s'est basée sur l'étude détaillée du comportement du composé modèle **M1**, impliquant notamment de la modélisation moléculaire par DFT et TD-DFT. Les propriétés acido-basiques du composé modèle **M1** ont été étudiées en utilisant des conditions similaires à celle du polymère **P1**. L'acidification du milieu modifie le spectre d'absorption en diminuant la bande à 428 nm, et

entraîne l'apparition d'une nouvelle bande large centrée sur 657 nm (Figure 53a). Les spectres ainsi obtenus sont comparables aux résultats du polymère **1P** à la différence que i) l'effet apparait pour des quantités plus faibles d'acide chlorhydrique (environ 20 équivalents) et ii) qu'un ajout plus important d'acide entraîne la disparition de la bande centrée à 428 nm accompagnée de l'apparition d'une nouvelle bande centrée à 553 nm (Figure 53b).

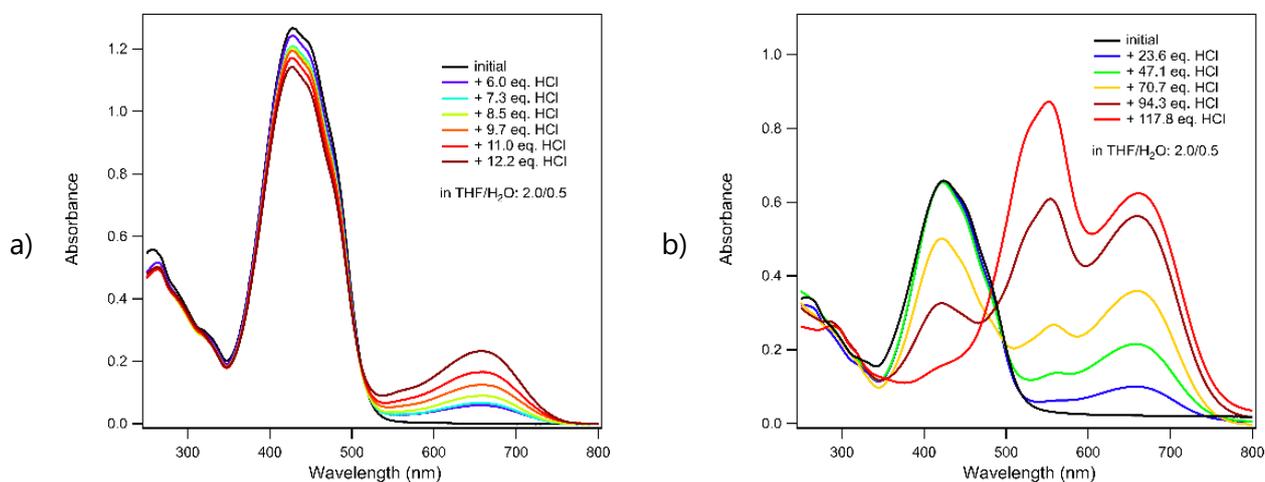


Figure 53 : Évolution du spectre d'absorption du composé modèle **M1** après ajout successif de HCl dans THF/H₂O : 2,0/0,5.

Visuellement, l'acidification du composé modèle **M1** conduit à un changement de couleur plus marqué qu'avec le polymère **P1** : la solution de **M1** dans le THF est initialement jaune et devient progressivement verte puis bleue, ce changement de couleur est réversible puisque l'ajout d'une solution aqueuse de soude (4M) permet un retour à l'état initial (Figure 54). La nouvelle couleur bleue, qui correspondrait à la nouvelle bande d'absorption centrée à 553 nm et qui est absente sur le polymère **P1**, pourrait s'expliquer par une double protonation de l'azobenzène.

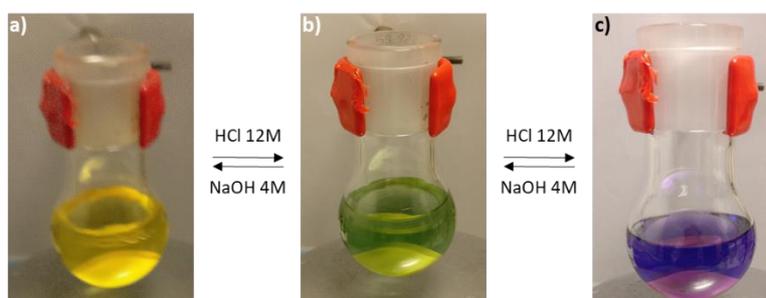


Figure 54 : Photos d'une solution de a) composé modèle **M1** dans le THF, après ajout de HCl 12M a) vers c) ou de NaOH 4M c) vers a).

III. Étude du composé modèle par calculs DFT et TD-DFT

Après avoir étudié le comportement de nos composés **P1** et **M1** sous irradiation et en présence d'acide, les résultats obtenus ont été corrélés avec de la modélisation moléculaire. Ainsi, les géométries du composé **M1** et de ses possibles formes protonées **M1-H_a⁺**, **M1-H_b⁺** et **M1-H₂²⁺** ont été optimisées par DFT au niveau B3LYP/6-31G(d,p) et des calculs TD-DFT ont ensuite été effectués au niveau TD-B3LYP/6-31G(d,p).¹⁰³ Ces calculs révèlent que le composé modèle **M1** n'est pas plan avec un angle dièdre Φ (C_a-N-C_b-C_c) = 136° (Figure 55). Cela sous-entend que la partie *N*-arylamine n'est pas conjuguée avec la partie azobenzène, et donc que dans le polymère **P1**, les unités azobenzènes sont électroniquement indépendantes. Cette hypothèse est confirmée par les spectres d'absorption similaires observés pour le composé modèle **M1** et le polymère **P1**. La protonation de l'amine dans les structures **M1-H_a⁺**, **M1-H_b⁺** et **M1-H₂²⁺** diminue sensiblement cet angle dièdre (Φ (C_a-N-C_b-C_c) = 73°, 76° et 67°, respectivement).

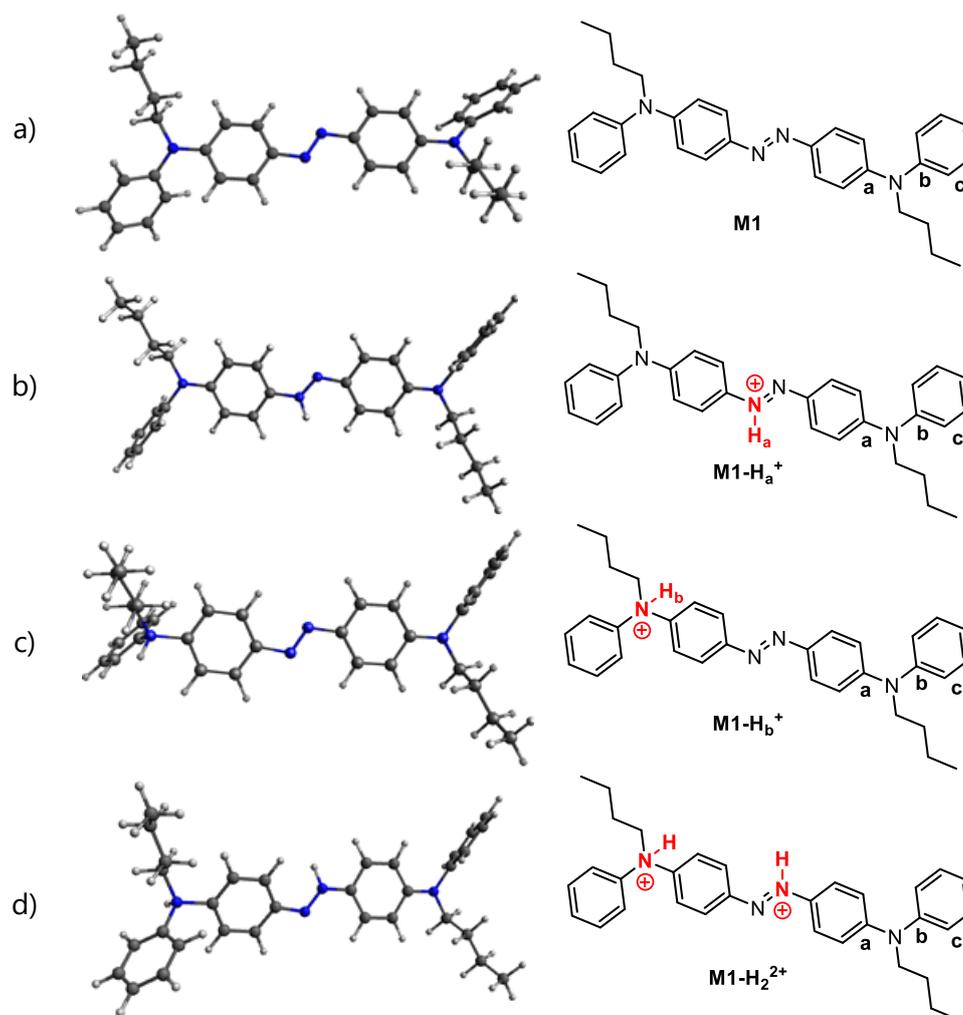


Figure 55 : Géométries optimisées du composé modèle a) **M1** et de ses formes protonées b) azonium **M1-H_a⁺** c) ammonium **M1-H_b⁺** et d) diprotonée **M1-H₂²⁺**.

La transition S_0-S_1 calculée pour la forme neutre **M1** est à 450 nm, en bon accord avec la valeur expérimentale (425 nm). Cette transition apparaît à 448 nm dans le cas de la forme ammonium **M1-H_b⁺** alors qu'elle est décalée vers le rouge d'environ 150 nm (à 582 nm) pour la forme azonium **M1-H_a⁺** (Figure 56). Ce résultat, qui est en accord avec les observations expérimentales (apparition d'une nouvelle bande vers 650 nm après l'ajout d'acide) ainsi que plusieurs exemples de la littérature,^{103,105,106,107} permet de suggérer que la protonation du polymère **P1** s'effectue sur la liaison azo pour donner l'ion azonium correspondant **P1-H_a⁺**. Les calculs sur l'azobenzène di-protoné **M1-H₂²⁺** montrent deux transitions à 466 et 589 nm qui sont assez éloignées du spectre expérimental (décalage d'environ 100 nm). Ainsi, il est difficile de confirmer l'hypothèse d'une diprotonation du composé modèle **M1**, il serait probablement plus judicieux d'utiliser une base et une fonctionnelle plus adaptées aux molécules multichargées.

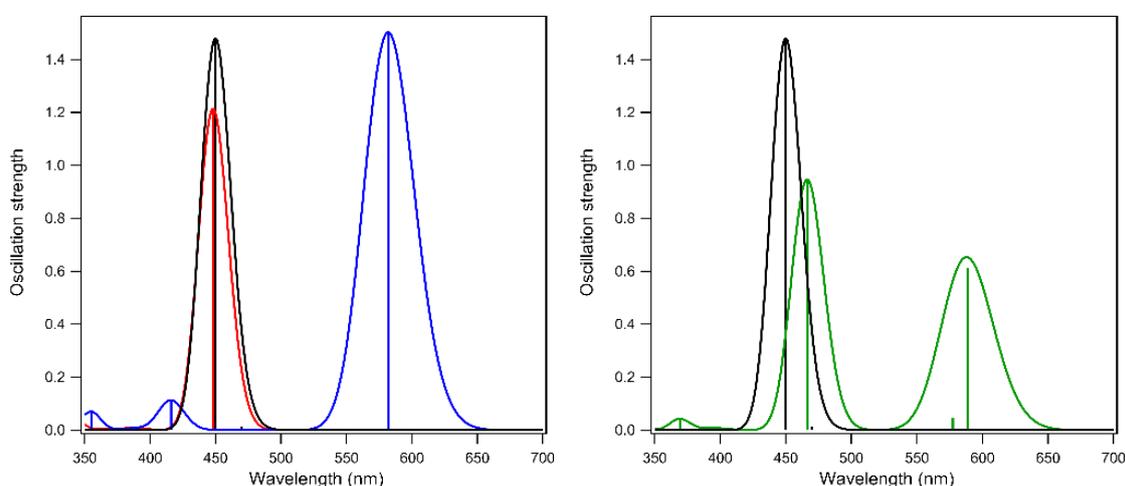


Figure 56 : Forces d'oscillateurs calculées par TD-DFT et spectres simulés pour le composé modèle **M1** (noir), pour l'ammonium **M1-H_b⁺** (rouge), pour l'azonium **M1-H_a⁺** (bleu), et l'azobenzène diprotoné **M1-H₂²⁺** (vert).

¹⁰⁵ J. P. Launay, M. Turrel-Pagis, J. Francois, Lipskier, V. Marvaud, C. Joachim, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1033–1038.

¹⁰⁶ M. Dong, A. Babalhavaeji, M. J. Hansen, L. Kálmán, G. A. Woolley, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12981–12984.

¹⁰⁷ M. Dong, A. Babalhavaeji, C. V. Collins, K. Jarrah, O. Sadovski, Q. Dai, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13483–13486.

IV. Conclusion

Ainsi, les propriétés photophysiques et acido-basiques du polymère **P1** ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-vis et comparées à celles du composé modèle **M1**. Ces deux espèces ont montré des comportements photophysiques très différents (quasi absence de photoisomérisation pour **P1**) mais des propriétés acido-basiques comparables. Ainsi le site de protonation du polymère impliquant la formation d'un ion azonium a été indirectement déterminé (Figure 57). Ce travail en collaboration a fait l'objet d'une publication dans le journal « The Journal of Physical Chemistry Letters ».¹⁰⁸

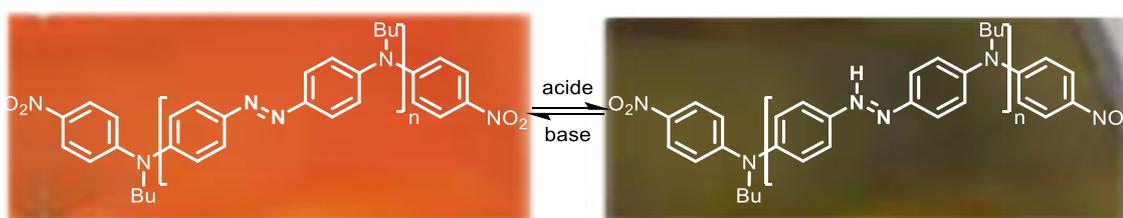


Figure 57 : Formation réversible de l'ion azonium par ajout d'acide ou de base.

¹⁰⁸ Y. Muhammad, J. Long, S. Peng, X. Wang, C. Chai, N. Bogliotti, M.-H. Huang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 3655-3661.

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont essentiellement concentrés sur la synthèse et l'étude des propriétés de complexes arène-ruthénium(II) portant des ligands dérivés de l'azobenzène par spectroscopies UV-vis, RMN, DRX et modélisation moléculaire par DFT et TD-DFT.

La première partie s'est focalisée sur des complexes arène-ruthénium(II) portant un ligand azobenzène *o*-sulfonamide. La synthèse et les propriétés de nouveaux prolifigands azobenzènes en position *ortho* de la liaison N=N par des groupements alkyles ont été étudiées. Ces modifications structurales permettent la modulation des stabilités relatives des isomères de configuration *Z* (formés par photoisomérisation) avec une diminution de leur temps de demi-vie corrélée à l'augmentation de l'encombrement stérique du groupement alkyle. Les chloro-complexes cibles correspondants ont ensuite été synthétisés, mettant en évidence l'influence de la nature des substituants sur la géométrie des produits obtenus. La majorité des complexes sont en effet de configuration *E*, mais une augmentation de l'encombrement stérique du ligand azobenzène (substituants diméthyle et *tert*-butyle) favorise la formation de l'isomère de configuration *Z*. Ces chloro-complexes ont ensuite été activés en complexes aqua, dont la réactivité vis-à-vis de différents nucléophiles phosphorés et azotés a été étudiée. Les résultats obtenus révèlent l'influence de la nature des ligands (arène ou nucléophile phosphoré/azoté) ainsi que des groupements alkyles des azobenzènes *o*-sulfonamide sur la configuration de la liaison N=N et le motif de coordination adopté par le complexe. La comparaison par calculs DFT des énergies relatives des trois possibles isomères (*exo-E*, *exo-Z* et *endo-E*) pour les complexes synthétisés montrent que toutes les structures résolues par DRX correspondent aux isomères de plus basse énergie, ouvrant ainsi la voie à une méthode robuste de prédiction et d'analyse des géométries dans cette série de composés. Les perspectives de ces travaux viseront à étudier le comportement sous irradiation des complexes cationiques de ruthénium comportant des ligands phosphorés (PPh₃, PBu₃ et P(OMe)₃) et azotés (DMAP) synthétisés, particulièrement dans l'optique du photodéclenchement d'activité catalytique par photorelaxation du ligand nucléophile.

La deuxième partie de cette thèse a porté sur des complexes arène-ruthénium(II) portant un ligand de type 2,2'-azobispyridine symétrique. Cette étude a conduit à la synthèse de nouvelles azobispyridines photocommutables, certaines comportant un groupement amino en position *para* des pyridines qui permet d'augmenter la stabilité des isomères *Z* (formés par photoisomérisation). Ces ligands, de configuration *E* ou *Z* ont été mis en réaction avec différents dimères d'arène-ruthénium, conduisant à l'obtention de douze complexes de configuration *E* et six de configuration *Z* qui se caractérisent par un nouveau motif de coordination impliquant les deux atomes d'azote des noyaux pyridines directement coordonnés

au centre métallique. La structure de ces complexes *Z*, suggérée il y a plus de 50 ans, est ici décrite pour la première fois. Ces complexes subissent une photoisomérisation $Z \rightarrow E$ irréversible avec une réorganisation du motif de coordination. Des premiers essais d'étude de réactivité, effectués avec différentes classes d'électrophiles, indiquent une protonation du groupement pyridine en présence d'acide chlorhydrique et leur double C-acétylation en présence de bromure d'acétyle. Des études complémentaires sont en cours au laboratoire.

Enfin, dans le cadre d'un projet en collaboration avec le Pr. Muhua Huang (Beijing Institute of Technology, Pékin, Chine), les propriétés photophysiques et acido-basiques d'un polymère incorporant des unités azobenzènes dans sa chaîne principale ont été étudiées. Ce matériau montre un changement de couleur réversible sous l'action de vapeurs d'acide ou de base. Son mode d'action, mettant en jeu la formation d'un ion azonium, a été élucidé en combinant une étude par spectroscopie d'absorption UV-vis et de modélisation moléculaire par DFT et TD-DFT sur un composé modèle.

Partie expérimentale

I. Généralités

Equipment: Commercially available solvents and reagents were used without further purification. THF, dichloromethane, toluene were previously dried using a solvent purificator MBRAUN SPS-800. Reactions were monitored by Thin Layer Chromatography (TLC) using commercial TLC Silica gel 60 F₂₅₄ with detection by UV light (254 nm or 365 nm). Column chromatography purification was performed on CombiFlash-Rf with UV detection (two channels) with RediSep® RF normal phase silica columns. Microwave experiment were performed on an Anton Paar Monowave 300 using 10 mL or 30 mL vial. Absorption spectra were recorded on a Cary-100 or Cary-4000 or Cary-5000 spectrophotometer from Agilent Technologies, using quartz cuvettes (1cm path). Photochromic reactions were induced *in situ* by a continuous irradiation with Hg/Xe lamp (Hamamatsu, LC6 Lightningcure, 200W) equipped with a narrow band interference filter of appropriate wavelength (Semrock filter*). The irradiation power was measured using a photodiode from Ophir (PD300-UV).

*Hg01-254-25 for $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$ - FF01-280/20 for $\lambda_{\text{irr}} = 297 \text{ nm}$ - FF01-315/15 or FF01-315/25 or FF01-320/25 or FF01-320/40 for $\lambda_{\text{irr}} = 312\text{-}313 \text{ nm}$ - FF01-335/7 or FF01-335/25 for $\lambda_{\text{irr}} = 334 \text{ nm}$ - Hg01-365-25 or FF01-370/25 or FF01-370/36 for $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$ - FF01-406/15 or FF01-406/25 for $\lambda_{\text{irr}} = 405 \text{ nm}$ - FF01-433/24 or FF01-438/24 for $\lambda_{\text{irr}} = 436 \text{ nm}$ - FF01-543/22 for $\lambda_{\text{irr}} = 546 \text{ nm}$.

Analysis: NMR spectra were recorded using a JEOL ECS-400 or a Bruker AV500 spectrometer. Irradiation frequencies of ¹H and ¹³C are respectively 399.78 MHz and 100.53 MHz or 500 MHz and 125 MHz. When specified, ¹³C-NMR spectra of species were recorded using UDEFT sequence.¹⁰⁹ Chemical shifts are reported in delta (δ) units part per million (ppm) relative to the residual solvent signal or Si(CH₃)₃.^{110,111} Coupling constants are reported in Hertz (Hz). The following abbreviations are used: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, qt = quintuplet, sept. = septuplet, m = multiplet, br = broad. ¹H and ¹³C signals assignment was achieved by comparison with spectroscopic data tables or compounds of similar structures and with the help of 2D sequences such as COSY or HMQC. Atoms numbering is indicated to facilitate signals attribution and does not necessarily follow IUPAC recommendations. The mention H_{Ar} refers to H atoms belonging to aromatic groups, the mention C_q refers to quaternary C atoms. Melting points were measured with a Köfler bench previously calibrated.

¹⁰⁹ M. Piotto, M. Bourdonneau, K. Elbayed, J.-M. Wieruszkeski, G. Lippens, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 943–947.

¹¹⁰ H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.

¹¹¹ G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

Infrared spectra were measured using a FTIR spectrometer from Thermo Electron Corporation with a Nexus model equipped with an ATR-Germanium module. Spectra were recorded using OMNI software. Single crystals for X-Ray diffraction were obtained as described in experimental procedures, and analyzed by the service of Structural Crystallography at Institut de Chimie des Substances Naturelles (Gif-sur-Yvette). High-resolution mass spectra (HRMS) were performed on a Bruker maXis mass spectrometer by the "Fédération de Recherche" ICOA/CBM (FR2708) platform.

Molecular modeling: Molecular geometries were optimized by the DFT method using the B3LYP functional, the 6-311G(d,p) basis set and LANL2DZ (occasionally LANL2TZ(f)) for the ruthenium, as implemented in the Gaussian09 or Gaussian16 software package.¹¹² Results were viewed with Avogadro 1.1.1¹¹³ software and the absence of negative frequency was checked to confirm the obtention of an energy minimum. Electronic transitions and oscillator strengths were calculated by TD-DFT method using PBE0 (occasionally B3LYP or CAM-B3LYP) functionals, the 6-311+G(d,p) (occasionally 6-31G(d,p)) basis set³⁴ and LANL2DZ (occasionally LANL2TZ(f)) for the ruthenium. Natural transition orbitals were calculated when the targeted transition contained multiple contribution. This work was performed using HPC resources from the "Mésocentre" computing center of CentraleSupélec and École Normale Supérieure Paris-Saclay.

General procedure for the determination of molar absorption coefficient: Around 1.00 mg of the compound is precisely weighted and dissolved in 6 mL of solvent to give a mother solution S_0 . Eight solutions were prepared at different concentrations by adding 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500 or 600 μL of S_0 to 2.5 mL of solvent. The spectrum of each solution was recorded and the absorbance corresponding to a local maximum was plotted as a function of concentration. The resulting data were then linearized according to Beer-Lambert law.

Procedure for the determination of photoisomerization quantum yield: Absorption spectra were recorded at regular time intervals during irradiation. The resulting experimental kinetic profile was fitted following appropriate photokinetic differential equation using a home-made Igor procedure (Wavemetrics).¹¹⁴

¹¹² a) Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson *et al.*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**, b) Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

¹¹³ M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminform.* **2012**, *4*, 1–17.

¹¹⁴ E. Barrez, G. Laurent, C. Pavageau, M. Sliwa, R. Métivier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 2470–2479.

General procedure for the study of the effect of aq. HCl addition on model compound M1 and polymer P1: Seven samples of **M1** and five samples of **P1** were prepared independently from stock solutions (~ 0.2 mM for **M1** and 0.28 g/L for **P1**) according to the indications in the chart below, and their absorption spectrum was recorded.

Table 1 : The HCl concentration for the UV-Vis study on **M1** and **P1**

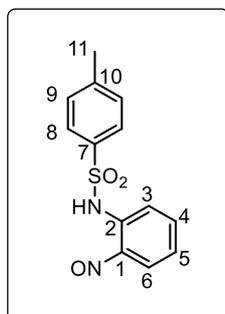
sample n°	1	2	3	4	5	6	7
stock sol. M1 in THF (mL)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
water (mL)	0.5	0.45	0.44	0.43	0.42	0.41	0.40
aq. 12M HCl (mL)	0	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
final volume (mL)	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
final HCl concentration (M)	0	0.24	0.29	0.34	0.38	0.43	0.48

sample n°	1	2	3	4	5
stock sol. P1 in THF (mL)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
water (mL)	0.17	0.12	0.07	0.02	0
aq. 12M HCl (mL)	0	0.05	0.10	0.15	0.17
final volume (mL)	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67
final HCl concentration (M)	0	0.22	0.45	0.67	0.76

II. Procédures expérimentales

II.1. Préparation des molécules décrites au chapitre II

4-methyl-N-(2-nitrosophenyl)benzenesulfonamide (**C2**)¹¹⁵



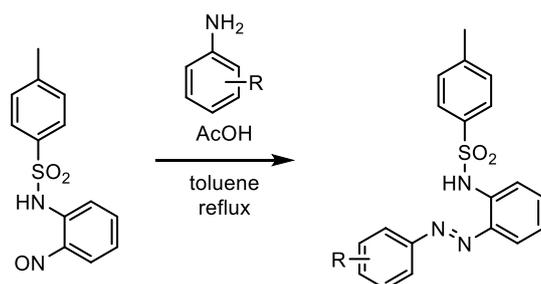
Chemical Formula: C₁₃H₁₂N₂O₃S
Molecular Weight: 276.31 g.mol⁻¹

To a solution of *o*-phenylenediamine (2.00 g, 18.5 mmol) in THF (30 mL) were added pyridine (5.0 mL, 62 mmol, 3.0 eq.) and *p*-toluenesulfonyl chloride (3.43 g, 18.5 mmol, 1.0 eq.). After stirring under reflux for 40 min, the mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in DCM (30 mL) and aq. HCl 0.1M solution (30 mL) was added. Layers were separated and the aqueous layer was extracted with DCM (*ca.* 2×20 mL), the organic layer was dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford crude **C1**, which was used for the next step without further purification.

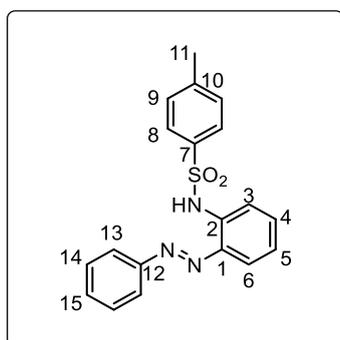
A solution of **C1** (2.13 g, 8.14 mmol) in DCM (50 mL) was added dropwise a solution of Oxone® (5.89 g, 19.54 mmol, 2.4 eq.) in water (50 mL). After stirring vigorously at rt for 24h, the layers were separated. The aqueous layer was extracted with DCM (*ca.* 2×50 mL), the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (PE/EA: 7/3) afforded **C2** (808 mg, 2.93 mmol, 36% in 2 steps).

Green solid; **Rf**: 0.56 (PE/EA: 7/3); **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 10.85 (brs, 1H, NH), 7.97 (dd, *J* = 7.5, 2.0 Hz, 1H, H₆), 7.88 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H₈), 7.80 (td, *J* = 7.5, 2.0 Hz, 1H, H₄), 7.36 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H₉), 7.17 (td, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H₅), 6.74 (dd, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H₃), 2.37 (s, 3H, CH₃); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 158.5 (C₁), 145.5 (C₁₀), 139.7 (C₇), 139.5 (C₂), 137.7 (C₄), 130.8 (2C, C₉), 128.4 (2C, C₈), 124.3 (C₆), 122.3 (C₃), 114.0 (C₅), 21.5 (C₁₁).

¹¹⁵ D. Rivillo, H. Gulyás, J. Benet-Buchholz, E. Escudero-Adán, Z. Frixia, P. W. N. M. Van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7247–7250.

General procedure A : Synthesis of *o*-sulfonamide azobenzenes by Mills reaction

To a solution of the aromatic nitroso in toluene were added aniline derivative (1.0 eq.) and acetic acid (4.0 eq.). After stirring under reflux (110°C) for 24h, the mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in DCM and a saturated aqueous solution of NaHCO₃ was added. Layers were separated and the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography to afford the desired *o*-sulfonamide azobenzene.

(E)-4-methyl-N-(2-(phenyldiazenyl)phenyl)benzenesulfonamide (C3)¹¹⁶

Chemical Formula: C₁₉H₁₇N₃O₂S
Molecular Weight: 351.42 g.mol⁻¹

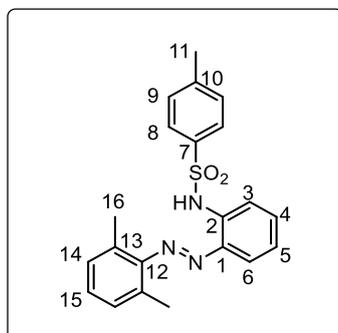
Synthesized according to **general procedure A** using **C2** (200 mg, 0.72 mmol), aniline (66 μL, 0.72 mmol) and acetic acid (165 μL, 2.89 mmol) in toluene (7.5 mL). Purification by silica gel chromatography (PE/EA: 8/2) afforded **C3** (221 mg, 0.63 mmol, 90% yield).

Orange solid; **Rf**: 0.58 (PE/EA: 8/2); **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 9.68 (br s, 1H, NH), 7.90-7.87 (m, 2H, H₁₃), 7.76 (dd, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H₆), 7.71-7.65 (m, 3H, H₄, H₈), 7.63-7.57 (m, 3H, H₁₄, H₁₅), 7.54 (td, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H₅), 7.27 (dd, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H₃), 7.18 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H₉), 2.24 (s, 3H, H₁₁); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 153.1 (C₁₂), 144.7 (C₁₀), 142.9 (C₇), 137.6 (C₁), 136.7 (C₂), 133.3 (C₄), 132.5 (C₁₅), 130.3 (2C, C₉), 130.1 (2C, C₁₄), 127.9 (2C,

¹¹⁶ H. Wang, Y. Yu, X. Hong, Q. Tan, B. Xu, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 3279–3288.

C₈), 125.9 (C₆), 123.9 (2C, C₁₃), 123.5 (C₃), 119.8 (C₅), 21.3 (C₁₁).

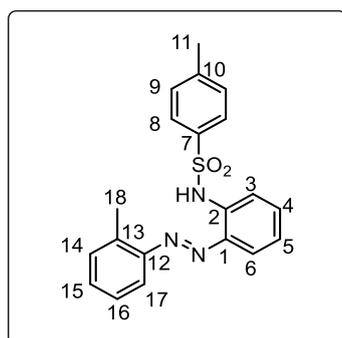
(E)-N-(2-((2,6-dimethylphenyl)diazenyl)phenyl)-4-methylbenzenesulfonamide (C4)



Chemical Formula: C₂₁H₂₁N₃O₂S
Molecular Weight: 379.48 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure A** using **C2** (200 mg, 0.72 mmol), 2,5-dimethyl-aniline (88 μ L, 0.72 mmol) and acetic acid (165 μ L, 2.89 mmol) in toluene (7.5 mL). Purification by silica gel chromatography (PE/EA: 9/1) afforded **C4** (163 mg, 0.43 mmol, 60% yield).

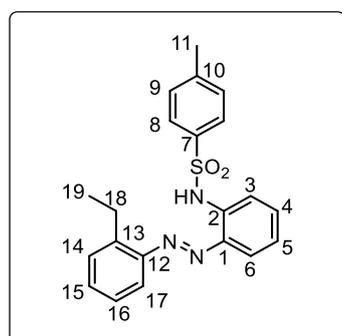
Orange solid; **Rf**: 0.33 (PE/EA: 9/1); m.p. 90°C; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 9.95 (brs, 1H, NH), 7.80 (dd, J = 8.5, 1.5 Hz, 1H, H₆), 7.77-7.71 (m, 3H, H₄, H₈), 7.52 (td, J = 8.5, 1.5 Hz, 1H, H₁₅), 7.31 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H₁₄), 7.27-7.19 (m, 4H, H₃, H₅, H₉), 2.34 (s, 3H, H₁₁), 2.33 (s, 6H, H₁₆); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 151.3 (C₁₂), 145.1 (2C, C₁₃), 141.7 (C₁₀), 137.8 (C₇), 135.8 (C₁), 133.5 (C₄), 132.4 (C₂), 130.7 (2C, C₁₄), 130.4 (2C, C₉), 130.2 (C₁₅), 129.0 (C₆), 128.1 (2C, C₈), 125.2 (C₃), 120.9 (C₅), 21.4 (C₁₁), 19.7 (2C, C₁₆); **IR (ATR)**: 3315, 3039, 2919, 1595, 1479, 1468, 1376, 1336, 1309, 1286, 1219, 1188, 1164, 1147, 1090, 1036, 943, 918, 883, 842, 831, 816, 764, 754, 742, 723, 704, 661 cm⁻¹; **ϵ (λ = 325 nm, MeOH)**: 10 600 L·mol⁻¹·cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₂₁H₂₂N₃O₂S [M+H]⁺: 380.1388, found 380.1425.

(E)-4-methyl-N-(2-(*o*-toluidiazenyl)phenyl)benzenesulfonamide (C5)

Chemical Formula: C₂₀H₁₉N₃O₂S
Molecular Weight: 365.45 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure A** using **C2** (100 mg, 0.36 mmol), *o*-toluidine (38 μ L, 0.36 mmol) and acetic acid (82 μ L, 1.45 mmol) in toluene (4.0 mL). Purification by silica gel chromatography (PE/EA: 8/2) afforded **C5** (114 mg, 0.29 mmol, 86% yield).

Orange solid; **Rf**: 0.64 (PE/EA: 8/2); m.p. 139°C; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 10.13 (brs, 1H, NH), 7.77-7.74 (m, 2H, H₆, H₁₇), 7.70 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H₈), 7.63 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H₄), 7.53-7.48 (m, 2H, H₁₄, H₁₆), 7.47-7.42 (m, 1H, H₁₅), 7.36-7.31 (m, 2H, H₂, H₃), 7.22 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H₉), 2.70 (s, 3H, H₁₈), 2.27 (s, 3H, H₁₁); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 151.1 (C₁₂), 144.8 (C₁₀), 142.6 (C₇), 139.2 (C₁₃), 137.7 (C₁), 135.8 (C₂), 133.1 (C₄), 132.6 (C₁₅), 132.3 (C₁₆), 130.5 (2C, C₉), 128.1 (2C, C₈), 127.5 (C₁₄), 125.6 (C₆), 122.8 (C₃), 122.6 (C₁₇), 116.4 (C₅), 21.3 (C₁₁), 17.9 (C₁₈); **IR (ATR)**: 3528, 3277, 2918, 1596, 1484, 1370, 1338, 1304, 1278, 1220, 1190, 1165, 1150, 1114, 1092, 1035, 1020, 946, 922, 903, 845, 817, 764, 756, 730, 708, 673, 661 cm⁻¹; **ϵ (λ = 333 nm, MeOH)**: 15 800 L.mol⁻¹.cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₂₀H₂₀N₃O₂S [M+H]⁺: 366.1232, found 366.1267.

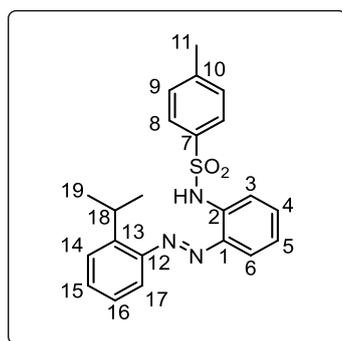
(E)-N-(2-((2-ethylphenyl)diazenyl)phenyl)-4-methylbenzenesulfonamide (C6)

Chemical Formula: C₂₁H₂₁N₃O₂S
Molecular Weight: 379.48 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure A** using **C2** (100 mg, 0.36 mmol), 2-ethyl-aniline (45 μ L, 0.36 mmol) and acetic acid (82 μ L, 1.45 mmol) in toluene (4.0 mL). Purification by silica

gel chromatography (PE/EA: 9/1) afforded **C6** (88 mg, 0.23 mmol, 64% yield).

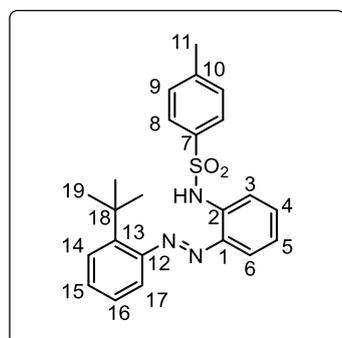
Orange solid; **Rf**: 0.30 (PE/EA: 9/1); m.p. 90°C; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 9.98 (brs, 1H, NH), 7.78-7.68 (m, 4H, H₆, H₈, H₁₇), 7.64 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₄), 7.54-7.44 (m, 3H, H₁₄, H₁₅, H₁₆), 7.35 (td, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H₅), 7.27 (td, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H₃), 7.22 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H₉), 3.14 (q, *J* = 8.0 Hz, 2H, H₁₈), 2.26 (s, 3H, H₁₁), 1.28 (t, *J* = 8.0 Hz, 3H, H₁₉); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 150.6 (C₁₂), 145.3 (C₁₀), 144.9 (C₇), 142.9 (C₁₃), 137.8 (C₁), 136.2 (C₂), 133.2 (C₄), 133.0 (C₁₅), 130.9 (C₁₆), 130.5 (2C, C₉), 128.1 (2C, C₈), 127.6 (C₁₄), 125.9 (C₆), 123.0 (C₃), 121.8 (C₁₇), 116.6 (C₅), 25.5 (C₁₈), 21.4 (C₁₁), 17.0 (C₁₉); **IR (ATR)**: 3272, 2968, 1595, 1478, 1444, 1425, 1373, 1337, 1298, 1278, 1221, 1188, 1167, 1148, 1110, 1090, 1040, 1018, 947, 923, 904, 870, 836, 813, 790, 768, 756, 729, 705, 694, 674, 663 cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₂₁H₂₂N₃O₂S [M+H]⁺: 380.1388, found 380.1429.

(E)-N-(2-((2-isopropylphenyl)diazenyl)phenyl)-4-methylbenzenesulfonamide (C7)

Chemical Formula: C₂₂H₂₃N₃O₂S
Molecular Weight: 393.51 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure A** using **C2** (200 mg, 0.72 mmol), 2-isopropyl-aniline (100 μ L, 0.72 mmol) and acetic acid (165 μ L, 2.89 mmol) in toluene (7.5 mL). Purification by silica gel chromatography (PE/EA: 9/1) afforded **C7** (203 mg, 0.52 mmol, 72% yield).

Orange solid; **Rf**: 0.66 (PE/EA: 9/1); m.p. 95°C; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 9.87 (brs, 1H, NH), 7.78-7.68 (m, 4H, H₆, H₈, H₁₇), 7.61 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H₄), 7.56-7.49 (m, 3H, H₁₄, H₁₅, H₁₆), 7.36-7.31 (m, 1H, H₅), 7.27 (td, J = 8.5, 1.5 Hz, 1H, H₃), 7.22 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H₉), 4.05 (sept., J = 7.0 Hz, 1H, H₁₈), 2.26 (s, 3H, H₁₁), 1.33 (d, J = 7.0 Hz, 6H, H₁₉); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 153.1 (C₁₂), 144.8 (C₁₀), 141.9 (C₇), 140.7 (C₁₃), 137.8 (C₁), 134.4 (C₂), 133.2 (C₄), 133.0 (C₁₅), 130.5 (2C, C₉), 128.1 (2C, C₈), 127.4 (C₁₄), 125.9 (C₆), 123.2 (C₃), 121.1 (C₁₇), 120.1 (C₁₆), 116.6 (C₅), 28.5 (C₁₈), 24.2 (2C, C₁₉), 21.4 (C₁₁); **IR (ATR)**: 3265, 2960, 1596, 1478, 1456, 1382, 1332, 1305, 1273, 1222, 1185, 1165, 1152, 1092, 1038, 1030, 950, 908, 837, 813, 770, 749, 706, 693, 661 cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₂₂H₂₄N₃O₂S [M+H]⁺: 394.1545, found 394.1586.

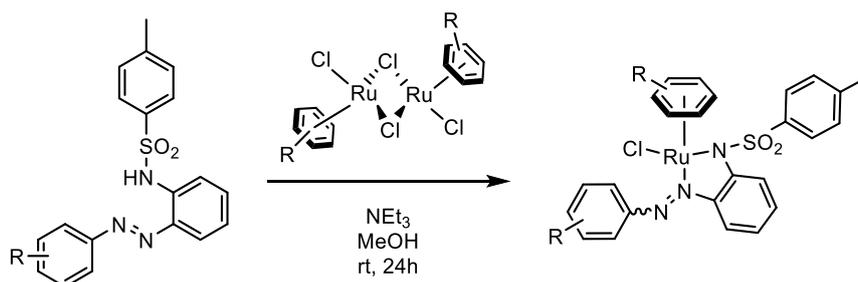
(E)-N-(2-((2-tert-butylphenyl)diazenyl)phenyl)-4-methylbenzenesulfonamide (C8)

Chemical Formula: C₂₃H₂₅N₃O₂S
Molecular Weight: 407.53 g.mol⁻¹

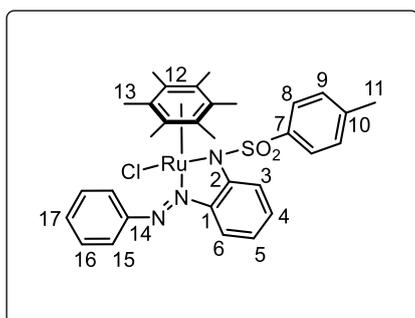
Synthesized according to **general procedure A** using **C2** (200 mg, 0.72 mmol),

2-*tert*butyl-aniline (108 μ L, 0.72 mmol) and acetic acid (165 μ L, 2.89 mmol) in toluene (7.5 mL). Purification by silica gel chromatography (PE/EA: 95/5) afforded **C8** (35 mg, 0.09 mmol, 12% yield).

Orange solid; **Rf**: 0.74 (PE/EA: 9/1); m.p. 138°C; **$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)**: δ ppm 9.34 (brs, 1H, NH), 7.79 (d, $J = 8.5, 1.5$ Hz, 1H, H₁₇), 7.68 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H₈), 7.60 (dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, 1H, H₄), 7.57-7.53 (m, 2H, H₆, H₁₆), 7.50-7.44 (m, 2H, H₁₄, H₁₅), 7.34 (td, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H, H₅), 7.29 (td, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H, H₃), 7.19 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H₉), 2.24 (s, 3H, H₁₁), 1.48 (s, 9H, H₁₉); **$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)**: δ ppm 153.1 (C₁₂), 144.8 (C₁₀), 141.9 (C₇), 140.7 (C₁₃), 137.8 (C₁), 134.4 (C₂), 133.2 (C₄), 133.0 (C₁₅), 130.5 (2C, C₉), 128.1 (2C, C₈), 127.4 (C₁₄), 125.9 (C₆), 123.2 (C₃), 121.1 (C₁₇), 120.1 (C₁₆), 116.6 (C₅), 28.5 (C₁₈), 24.2 (3C, C₁₉), 21.4 (C₁₁); **IR (ATR)**: 3273, 2958, 1594, 1476, 1378, 1339, 1281, 1253, 1220, 1186, 1169, 1151, 1093, 1051, 1043, 949, 926, 914, 869, 813, 760 cm^{-1} ; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₂₂H₂₄N₃O₂S [M+H]⁺: 408.1701, found 408.1745.

General procedure B : Synthesis of chloro-ruthenium complexes

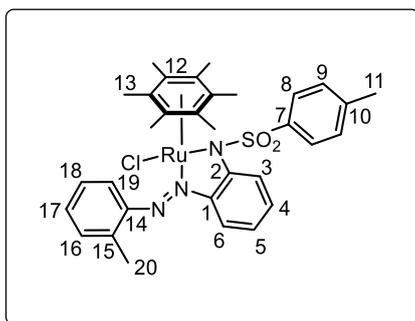
To a solution of *o*-sulfonamide azobenzene in MeOH were added NEt₃ (2.0 eq.) and [Ru(arene)Cl₂]₂ (0.5 eq.). The mixture was stirred for 24h. The workup procedure for each complex is detailed below.

[RuCl(C3)hmbz] (E-C9)³¹

Chemical Formula: C₃₁H₃₄ClN₃O₂RuS
Molecular Weight: 649.21 g.mol⁻¹

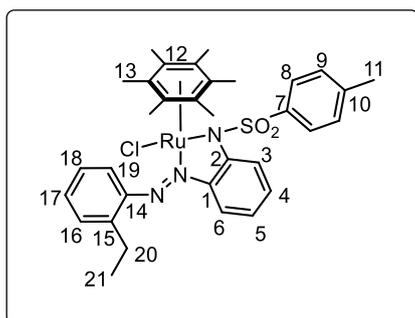
Synthesized according to **general procedure B** using **C3** (221 mg, 0.63 mmol), NEt₃ (175 μL, 1.26 mmol) and [Ru(hmbz)Cl₂]₂ (179 mg, 0.31 mmol) in MeOH (20 mL). The mixture was concentrated under reduced pressure, filtered and the solid washed with MeOH and PE to afford *E*-**C9** (332 mg, 0.51 mmol, 81% yield).

Black solid; **Rf**: 0.87 (DCM/MeOH: 95/5); **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 8.69 (dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 2H, H₁₅), 8.05 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₈), 7.95 (dd, *J* = 8.5, 1.0 Hz, 1H, H₆), 7.83 (dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, 1H, H₃), 7.72 (dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, 2H, H₁₆), 7.58-7.53 (m, 1H, H₁₇), 7.13 (td, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, H₅), 7.07 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₉), 6.64 (td, *J* = 8.5, 1.0 Hz, 1H, H₄), 2.23 (s, 3H, H₁₁), 1.81 (s, 18H, H₁₃); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 152.6 (C₁₄), 151.5 (C₂), 150.7 (C₁), 141.5 (C₇), 139.0 (C₁₀), 131.9 (C₄), 130.4 (C₁₇), 129.6 (2C, C₉), 129.2 (2C, C₁₆), 128.9 (2C, C₈), 124.8 (2C, C₁₅), 120.6 (C₆), 118.9 (C₅), 117.8 (C₃), 96.2 (6C, C₁₂), 21.5 (C₁₁), 16.1 (6C, C₁₃).

[RuCl(C5)hmbz] (E-C10)**Chemical Formula:** C₃₂H₃₆ClN₃O₂RuS**Molecular Weight:** 663.24 g.mol⁻¹

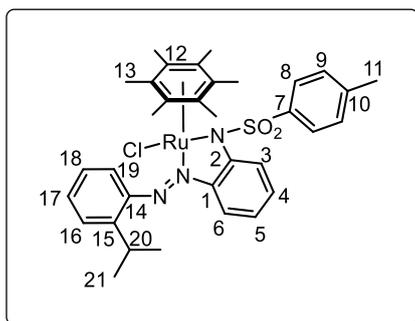
Synthesized according to **general procedure B** using **C5** (50 mg, 0.14 mmol), NEt₃ (39 μL, 0.28 mmol) and [Ru(hmbz)Cl₂]₂ (47 mg, 0.07 mmol) in MeOH (5 mL). The mixture was concentrated under reduced pressure, filtered and the solid washed with PE to afford **E-C10** (85 mg, 0.13 mmol, 91% yield).

Black solid; crystals suitable for X-Ray analysis were obtained by vapor diffusion of PE in an acetone solution of the complex; **Rf**: 0.90 (DCM/MeOH: 9/1); m.p. *ca.* 280°C; **¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 9.45 (dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H, H₁₉), 8.05 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₈), 7.94 (dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, H₆), 7.82 (dd, *J* = 8.5, 1.0 Hz, 1H, H₃), 7.53–7.44 (m, 3H, H₁₆, H₁₇, H₁₈), 7.11 (td, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, H₅), 7.07 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₉), 6.64 (td, *J* = 8.5, 1.0 Hz, 1H, H₄), 2.66 (s, 3H, H₂₀), 2.23 (s, 3H, H₁₁), 1.82 (s, 18H, H₁₃); **¹³C NMR (125 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 161.1 (C₁₄), 160.0 (C₂), 153.0 (C₁), 151.5 (C₇), 141.2 (C₁₀), 132.7 (C₁₅), 131.2 (C₄), 131.1 (2C, C₁₆–C₁₈), 129.3 (2C, C₉), 128.2 (2C, C₈), 126.7 (C₁₇), 120.6 (C₁₉), 120.3 (C₆), 118.6 (C₅), 117.7 (C₃), 96.0 (6C, C₁₂), 20.3 (C₁₁), 18.1 (C₂₀), 15.2 (6C, C₁₃); **IR (ATR)**: 3873, 2602, 2498, 1591, 1567, 1473, 1452, 1384, 1328, 1304, 1288, 1248, 1211, 1159, 1140, 1084, 1037, 965, 942, 878, 854, 814, 780, 770, 750, 737, 708, 659 cm⁻¹; **ε (λ=484 nm, MeOH)**: 4300 L·mol⁻¹·cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₃₂H₃₇ClN₃O₂RuS [M+H]⁺: 664.1294, found 664.1341.

[RuCl(C6)hmbz] (E-C11)**Chemical Formula:** C₃₃H₃₈ClN₃O₂RuS**Molecular Weight:** 677.27 g.mol⁻¹

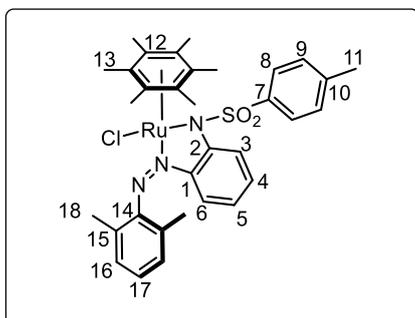
Synthesized according to **general procedure B** using **C6** (122 mg, 0.34 mmol), NEt₃ (90 μL, 0.68 mmol) and [Ru(hmbz)Cl₂]₂ (108 mg, 0.17 mmol) in MeOH (10 mL). The mixture was concentrated under reduced pressure, filtered and the solid washed with PE to afford **E-C11** (212 mg, 0.33 mmol, 97% yield).

Black solid; **Rf**: 0.90 (DCM/MeOH: 9/1); m.p. *ca.* 280°C; **¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂)**: δ 9.39 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz, H₁₉), 7.93 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, H₈), 7.83 (dd, 1H, *J* = 8.5, 1.5 Hz, H₆), 7.73 (dd, 1H, *J* = 9.0, 1.0 Hz, H₃), 7.73-7.45 (m, 3H, H₁₆-H₁₇-H₁₈), 7.09-7.04 (m, 3H, H₅-H₉), 6.63 (td, 1H, *J* = 7.0, 1.0 Hz, H₄), 3.12 (qt, 1H, *J* = 7.5 Hz, H₂₀), 2.87 (qt, 1H, *J* = 7.5 Hz, H₂₀), 2.25 (s, 3H, H₁₁), 1.79 (s, 18H, H₁₃), 1.437 (t, 3H, *J* = 7.5 Hz, H₂₁); **¹³C UDEFT NMR (100 MHz, CD₂Cl₂)**: δ 153.5 (C₁₄), 150.7 (C₂), 149.0 (C₁), 142.3 (C₇), 141.9 (C₁₀), 139.6 (C₁₅), 131.9 (C₄), 131.6 (C₁₆), 129.6 (C₁₈), 129.3 (2C, C₉), 128.9 (2C, C₈), 127.2 (C₁₇), 120.7 (C₁₉), 120.6 (C₆), 119.1 (C₅), 118.3 (C₃), 96.2 (6C, C₁₂), 25.7 (C₂₀), 21.4 (C₁₁), 16.0 (6C, C₁₃), 15.2 (C₂₁); **IR (ATR)**: 3873, 3059, 2960, 2603, 2497, 1590, 1568, 1473, 1453, 1397, 1384, 1326, 1300, 1283, 1246, 1204, 1168, 1137, 1084, 1036, 968, 941, 883, 851, 820, 790, 774, 749, 736, 708, 660 cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₃₃H₃₉ClN₃O₂RuS [M+H]⁺: 678.1445, found 678.1487.

[RuCl(C7)hmbz] (E-C12)**Chemical Formula:** C₃₄H₄₀ClN₃O₂RuS**Molecular Weight:** 691.29 g.mol⁻¹

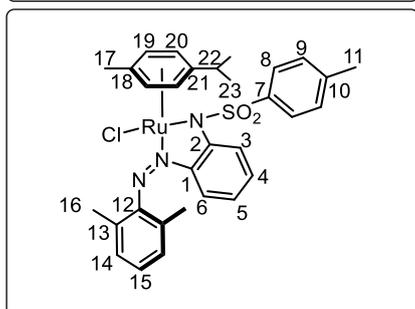
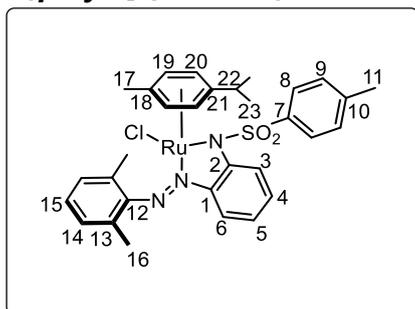
Synthesized according to **general procedure B** using **C7** (133 mg, 0.37 mmol), NEt₃ (94 μL, 0.72 mmol) and [Ru(hmbz)Cl₂]₂ (113 mg, 0.18 mmol) in MeOH (10 mL). The mixture was concentrated under reduced pressure, filtered and the solid washed with PE to afford **E-C12** (234 mg, 0.37 mmol, quant.).

Black solid; **Rf**: 0.85 (DCM/MeOH: 9/1); m.p. ca. 280°C; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 9.53 (dd, *J* = 8.5, 1.0 Hz, 1H, H₁₉), 8.05 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₈), 7.83 (dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, H₆), 7.63 (dd, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H₃), 7.56 (td, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H₁₆), 7.49 (td, *J* = 8.5, 1.0 Hz, 1H, H₁₈), 7.17-7.10 (m, 2H, H₅, H₁₇), 7.07 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₉), 6.65 (dd, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H₄), 3.64 (sept., *J* = 7.0 Hz, 1H, H₂₀), 2.23 (s, 3H, H₁₁), 1.83 (s, 18H, H₁₃), 1.47 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, H₂₁), 1.42 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, H₂₁); **¹³C UDEFT NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 160.3 (C₁₄), 152.6 (C₂), 149.9 (C₁), 148.9 (C₇), 146.2 (C₁₀), 141.6 (C₁₅), 132.6 (C₄), 132.2 (C₁₆), 130.3 (2C, C₉), 129.2 (2C, C₈), 127.4 (C₁₈), 127.1 (C₁₇), 121.6 (C₁₉), 121.4 (C₆), 119.6 (C₅), 118.7 (C₃), 97.0 (6C, C₁₂), 22.3 (C₂₀), 21.2 (C₁₁), 16.2 (6C, C₁₃), 9.2 (2C, C₂₁); **IR (ATR)**: 3873, 3060, 2974, 2602, 2497, 1590, 1567, 1473, 1452, 1397, 1382, 1327, 1299, 1285, 1245, 1209, 1193, 1158, 1139, 1098, 1086, 1035, 967, 940, 921, 851, 819, 774, 752, 739, 708, 661 cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₃₄H₄₁ClN₃O₂RuS [M+H]⁺: 692.1602, found 692.1648.

[RuCl(C4)hmbz] (C14)**Chemical Formula:** C₃₃H₃₈ClN₃O₂RuS**Molecular Weight:** 677.27 g.mol⁻¹

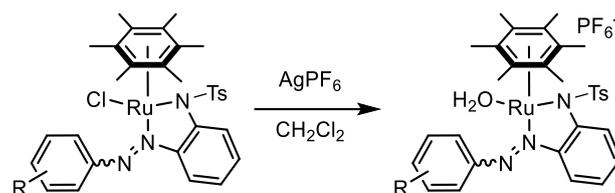
Synthesized according to **general procedure B** using **C4** (89 mg, 0.24 mmol), NEt₃ (66 μL, 0.48 mmol) and [Ru(hmbz)Cl₂]₂ (67 mg, 0.12 mmol) in MeOH (8 mL). The mixture was concentrated under reduced pressure, filtered and the solid washed with a minimum amount of MeOH to afford Z-**C14** (84 mg, 0.15 mmol, 62% yield).

Black solid; crystals suitable for X-Ray analysis were obtained by vapor diffusion of PE in an acetone solution of the complex; **Rf**: 0.91 (DCM/MeOH: 95/5); m.p. 247°C; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 8.08 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H₈), 7.74 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₆), 7.16 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H₃), 7.10 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H₉), 6.99-6.90 (m, 2H, H₁₆), 6.69 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H₁₇), 6.25 (dd, *J* = 8.5, 1.0 Hz, 1H, H₅), 6.10 (td, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H₄), 2.61 (s, 3H, H₁₈), 2.28 (s, 3H, H₁₁), 2.15 (s, 18H, H₁₃), 1.18 (s, 3H, H_{18'}); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 154.8 (C₁₄), 152.0 (C₂), 149.2 (C₁), 142.2 (2C, C₁₅), 141.6 (C₇), 140.1 (C₁₀), 132.2 (C₄), 130.3 (2C, C₉), 129.5 (2C, C₁₆), 129.0 (2C, C₈), 128.0 (C₁₇), 122.0 (C₆), 118.1 (C₅), 117.1 (C₃), 96.4 (6C, C₁₂), 21.4 (C₁₁), 19.5 (C₁₈), 19.2 (C₁₈), 16.0 (6C, C₁₃); **IR (ATR)**: 3507, 2914, 1588, 1559, 1460, 1383, 1309, 1301, 1284, 1248, 1217, 1136, 1100, 1085, 1028, 942, 908, 842, 822, 780, 762, 745, 735, 708, 659 cm⁻¹; **ε (λ = 483 nm, MeOH)**: 4 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₃₃H₃₉ClN₃O₂RuS [M+H]⁺: 678.1450, found 678.1476.

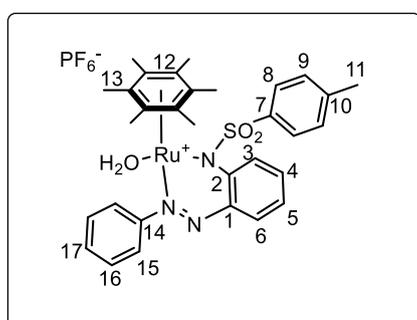
[RuCl(C4)*p*-cym] (E/Z-C14')**Chemical Formula:** C₃₁H₃₄ClN₃O₂RuS**Molecular Weight:** 649.21 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure B** using **C4** (51 mg, 0.14 mmol), NEt₃ (39 μL, 0.28 mmol) and [Ru(*p*-cym)Cl₂]₂ (43 mg, 0.07 mmol) in MeOH (7 mL). The mixture was concentrated under reduced pressure, filtered and the solid washed with PE to afford a mixture of *E/Z*-**C14'** : 1/1 (79 mg, 0.12 mmol, 87% yield).

Black solid; **Rf**: 0.73 (PE/EA: 5/5); **¹H NMR** *E/Z*-**C14'** : 1/1 (**400 MHz, (CD₃)₂CO**): δ ppm 8.18-8.14 (m, 4H, H_{Ar}), 7.77 (dd, *J* = 8.5, 1.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.49 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.43 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.39-7.35 (m, 2H, H_{Ar}), 7.30-7.27 (m, 1H, H_{Ar}), 7.24 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.18 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H, H_{Ar}), 7.13-7.04 (m, 4H, H_{Ar}), 6.95-6.88 (m, 3H, H_{Ar}), 6.85 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.62 (td, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.44 (dd, *J* = 9.0, 1.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.13 (td, *J* = 8.5, 1.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.00 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 5.70 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 5.33 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 5.23 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 2.47 (s, 3H, H₁₇), 2.34 (s, 3H, H₁₁), 2.31 (s, 6H, H₁₆), 2.23 (s, 3H, H_{11'}), 2.21 (sept., *J* = 2.5 Hz, 2H, H₂₂), 2.09 (s, 12H, H₂₃), 1.96 (s, 6H, H_{16'}), 1.60 (s, 3H, H_{17'}); **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₃₁H₃₅ClN₃O₂RuS [M+H]⁺: 650.1137, found 650.1165.

General procedure C : Synthesis of aqua-ruthenium complexes

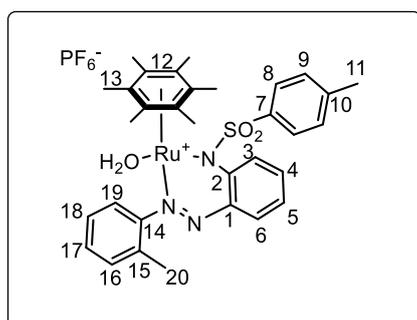
To a solution of chloro-ruthenium complex in DCM under argon was added freshly opened AgPF_6 (2.0 eq.). After stirring for 7 min, the solid was filtered off. The filtrate was concentrated under reduced pressure and the resulting solid was washed with CHCl_3 and Et_2O to afford the desired aqua-ruthenium complex.

[RuH₂O(C3)hmbz]PF₆ (E-C15)²³

Chemical Formula: $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{PRuS}$
Molecular Weight: $776.74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

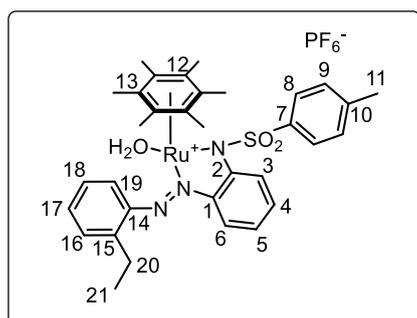
Synthesized according to **general procedure C** using **C9** (356 mg, 0.55 mmol) and AgPF_6 (277 mg, 1.1 mmol) in DCM (20 mL) to afford **E-C15** (427 mg, 0.55 mmol, quant.).

Brown solid; **Rf**: 0.91 (DCM/MeOH: 9/1); **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 8.26-8.22 (m, 2H, H₁₅), 8.19 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H₆), 7.86 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1H, H₃), 7.79-7.75 (m, 3H, H₈, H₁₇), 7.51-7.44 (m, 3H, H₅, H₁₆), 7.23 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, H₄), 7.13 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H₉), 6.66 (brs, 2H, H₂O), 2.23 (s, 3H, H₁₁), 2.02 (s, 18H, H₁₃); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 156.8 (C₁₄), 145.7 (C₂), 144.3 (C₁), 138.5 (C₇), 135.8 (2C, C₁₅), 132.7 (C₁₀), 130.4 (C₄), 130.2 (2C, C₉), 128.7 (2C, C₈), 126.2 (2C, C₁₆), 124.9 (C₁₇), 124.1 (C₆), 113.0 (C₅), 112.0 (C₃), 96.1 (6C, C₁₂), 21.2 (C₁₁), 16.4 (6C, C₁₃).

[RuH₂O(C5)hmbz]PF₆ (E-C16)**Chemical Formula:** C₃₂H₃₈F₆N₃O₃PRuS**Molecular Weight:** 790.77 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure C** using **C10** (200 mg, 0.30 mmol) and AgPF₆ (152 mg, 0.60 mmol) in DCM (10 mL) to afford **E-C16** (237 mg, 0.30 mmol, quant.).

Brown solid; degradation on TLC; **¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 8.05 (dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, H₆), 7.72-7.64 (m, 3H, H₃, H₁₇, H₁₈), 7.53 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H₁₉), 7.48 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₈), 7.26 (td, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H₅), 7.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₉), 6.89-6.84 (m, 2H, H₄, H₁₆), 6.55 (brs, 2H, H₂O), 2.17 (s, 3H, H₁₁), 2.09 (s, 18H, H₁₃), 1.89 (s, 3H, H₂₀); **¹³C NMR (125 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 156.8 (C₁₄), 155.2 (C₂), 154.0 (C₁), 151.5 (C₇), 149.9 (C₁₀), 149.1 (C₁₅), 134.3 (C₄), 133.8 (C₁₆), 133.1 (C₁₈), 132.4 (C₁₇), 130.4 (2C, C₉), 129.0 (2C, C₈), 126.3 (C₁₉), 123.9 (C₆), 121.6 (C₅), 119.6 (C₃), 96.4 (6C, C₁₂), 18.6 (C₁₁), 16.3 (6C, C₁₃), 12.1 (C₂₀); **HRMS (ESI) m/z:** Calcd for C₃₂H₃₆N₃O₃RuS [M-H]⁺: 644.1671, found 644.1516.

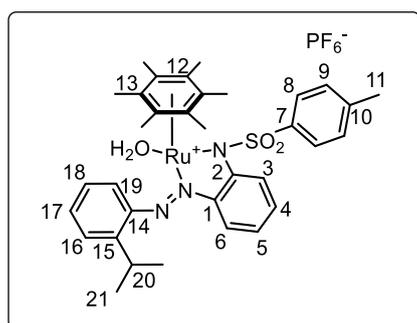
[RuH₂O(C6)hmbz]PF₆ (E-C17)**Chemical Formula:** C₃₃H₄₀F₆N₃O₃PRuS**Molecular Weight:** 804.80 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure C** using **C11** (196 mg, 0.29 mmol) and AgPF₆ (147 mg, 0.58 mmol) in DCM (20 mL) to afford **E-C17** (210 mg, 0.26 mmol, 90% yield).

Brown solid; crystals suitable for X-Ray analysis were obtained by vapor diffusion of PE in an acetone solution of the complex; degradation on TLC; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 7.99 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, H₆), 7.72-7.67 (m, 3H, H₃, H₁₇, H₁₈), 7.51-7.44 (m, 3H, H₈, H₁₉), 7.30-7.24

(m, 1H, H₅), 7.23-7.15 (m, 3H, H₉, H₁₆), 6.87 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₄), 6.57 (brs, 2H, H₂O), 3.14 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, H₂₀), 2.17 (s, 3H, H₁₁), 1.94 (s, 18H, H₁₃), 1.49 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, H₂₁); **¹³C NMR (125 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 156.2 (C₁₄), 138.8 (C₇), 136.8 (C₁₀), 133.2 (C₄), 133.0 (C₁₆), 132.3 (C₁₈), 130.9 (C₁₇), 130.5 (2C, C₉), 129.0 (C₁₉), 128.1 (2C, C₈), 127.6 (C₆), 123.0 (C₅), 122.0 (C₃), 96.4 (6C, C₁₂), 16.9 (C₁₁), 16.3 (C₂₀), 15.5 (6C, C₁₃), 9.4 (C₂₁), 3 C_q not visible.

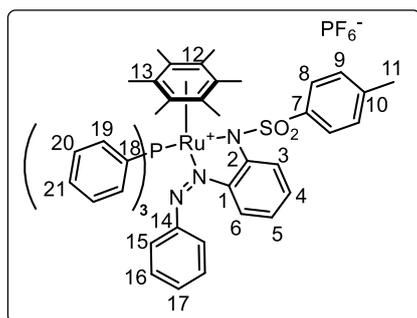
[RuH₂O(C7)hmbz]PF₆ (*E*-C18)



Chemical Formula: C₃₄H₄₂F₆N₃O₃PRuS
Molecular Weight: 818.82 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure C** using **C12** (221 mg, 0.32 mmol) and AgPF₆ (162 mg, 0.64 mmol) in DCM (20 mL) to afford *E*-**C18** (262 mg, 0.32 mmol, quant.).

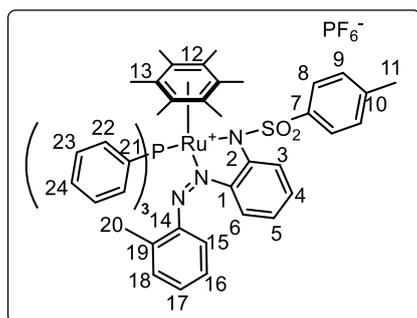
Brown solid; crystals suitable for X-Ray analysis were obtained by vapor diffusion of PE in an acetone solution of the complex; degradation on TLC; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 7.97 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₆), 7.84-7.80 (m, 2H, H₁₇, H₁₈), 7.75 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₃), 7.56-7.52 (m, 2H, H₁₆, H₁₉), 7.49 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₈), 7.26 (td, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H₅), 7.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₉), 6.87 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₄), 6.55 (brs, 2H, H₂O), 3.84 (sept., *J* = 7.0 Hz, 1H, H₂₀), 2.25 (s, 6H, H₂₁), 2.10 (s, 3H, H₁₁), 1.94 (s, 18H, H₁₃); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO)**: 154.2 (C₁₄), 152.3 (C₂), 150.0 (C₁), 149.1 (C₇), 144.9 (C₁₀), 144.1 (C₁₅), 133.2 (C₄), 133.0 (C₁₆), 130.5 (2C, C₉), 128.1 (2C, C₈), 127.4 (C₁₈), 127.3 (C₁₇), 125.9 (C₁₉), 123.0 (C₆), 121.1 (C₅), 116.5 (C₃), 96.4 (6C, C₁₂), 24.2 (C₂₀), 16.3 (C₁₁), 15.5 (6C, C₁₃), 9.3 (2C, C₂₁); **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₃₄H₄₀N₃O₃RuS [M-H]⁺: 672.1984, found 672.1833.

[RuPPh₃(C3)hmbz]PF₆ (Z-C19)³¹**Chemical Formula:** C₄₉H₄₉F₆N₃O₂P₂RuS**Molecular Weight:** 1021.02 g.mol⁻¹

Method 1: To a solution of *E*-**C15** (50 mg, 0.064 mmol) in acetone (30 mL) was added PPh₃ (168 mg, 0.64 mmol, 10 eq). The solution was irradiated for 2h at 405 nm. The mixture was concentrated under reduced pressure and washed with toluene (3×15 mL). The crude product was purified by silica gel chromatography (DCM/MeOH: 95/5) to afford *Z*-**C19** (36 mg, 0.035 mmol, 55%).

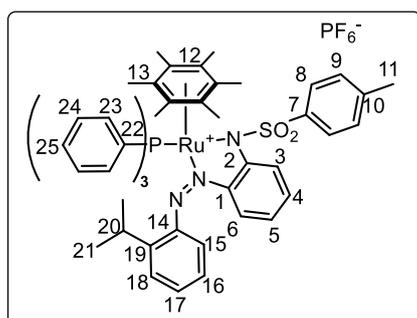
Black solid; ¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ ppm 8.53 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, H₆), 8.26-8.22 (m, 1H, H_{Ar}), 8.20 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.89-7.84 (m, 1H, H_{Ar}), 7.76-7.75 (m, 1H, H_{Ar}), 7.73-7.54 (m, 5H, H_{Ar}), 7.52-7.44 (m, 3H, H_{Ar}), 7.38 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, H_{Ar}), 7.34-7.28 (m, 2H, H_{Ar}), 7.26-7.16 (m, 2H, H_{Ar}), 7.12 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.95 (brs, 2H, H_{Ar}), 6.74 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.71-6.59 (m, 2H, H_{Ar}), 6.39 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 2.25 (s, 3H, H₁₁), 2.01 (s, 18H, H₁₃).

Method 2: To a solution of *E*-**C15** (10 mg, 0.013 mmol) in acetone-d₆ in a NMR tube was added PPh₃ (4.1 mg, 0.016 mmol, 1.2 eq.). The tube was irradiated for 2h at 405 nm and the reaction was followed by ¹H NMR spectroscopy revealing quasi exclusive formation of *Z*-**C19**.

[RuPPh₃(C5)hmbz]PF₆ (Z-C20)**Chemical Formula:** C₅₀H₅₁F₆N₃O₂P₂RuS**Molecular Weight:** 1035.04 g.mol⁻¹

To a solution of *E*-**C16** (10 mg, 0.013 mmol) in acetone-d₆ in a NMR tube was added PPh₃ (4.1 mg, 0.016 mmol, 1.2 eq.). The reaction was followed in the dark by ¹H NMR spectroscopy revealing quasi exclusive formation of *Z*-**C20**.

Black crystals suitable for X-Ray analysis were obtained by vapor diffusion of PE directly in this acetone-d₆ solution; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 8.58 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, H₆), 8.05 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.83-7.76 (m, 2H, H_{Ar}), 7.72-7.56 (m, 6H, H_{Ar}), 7.45-7.30 (m, 7H, H_{Ar}), 6.97 (brs, 3H, H_{Ar}), 6.85 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.61-6.57 (m, 4H, H_{Ar}), 6.40-6.35 (m, 2H, H₃, H₄), 2.27 (s, 3H, H₁₁), 2.00 (s, 18H, H₁₃), 1.81 (s, 3H, H₂₀); **HRMS (ESI) m/z:** Calcd for C₅₀H₅₁N₃O₂PRuS [M]⁺: 890.2486, found 890.2478.

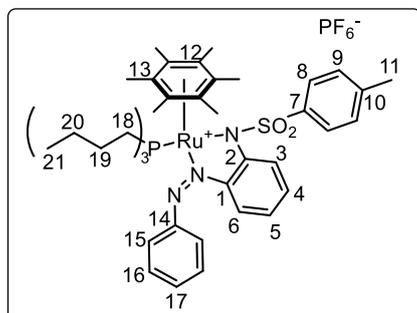
[RuPPh₃(C7)hmbz]PF₆ (Z-C21)**Chemical Formula:** C₅₂H₅₅F₆N₃O₂P₂RuS**Molecular Weight:** 1063.10 g.mol⁻¹

To a solution of *E*-**C18** (10 mg, 0.012 mmol) in acetone-d₆ in a NMR tube was added PPh₃ (3.7 mg, 0.014 mmol, 1.2 eq.). The reaction was followed in the dark by ¹H NMR spectroscopy revealing quasi exclusive formation of *Z*-**C21**.

Black solid; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 8.59 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, H₆), 7.73-7.54 (m, 10H, H_{Ar}), 7.31-7.14 (m, 10H, H_{Ar}), 6.98 (brs, 2H, H_{Ar}), 6.76 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.62-6.57 (m,

2H, H_{Ar}), 6.42-6.33 (m, 1H, H_{Ar}), 4.08-4.02 (m, 1H, H₂₀), 2.31 (s, 6H, H₂₁), 2.17 (s, 3H, H₁₁), 2.02 (s, 18H, H₁₃).

[RuPBu₃(C3)hmbz]PF₆ (Z-C22)²⁴

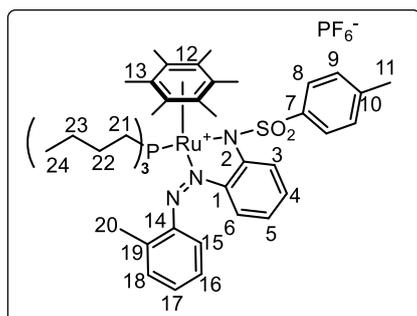


Chemical Formula: C₄₃H₆₁F₆N₃O₂P₂RuS
Molecular Weight: 961.05 g.mol⁻¹

To a solution of *E*-**C15** (25 mg, 0.032 mmol) in acetone (5 mL) was added PBu₃ (80 μL mL, 0.32 mmol, 10 eq). The reaction mixture was stirred for 1h and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel chromatography (DCM/MeOH: 95/5) to afford *Z*-**C22** (10 mg, 0.010 mmol, 32% yield).

Black solid; ¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ ppm 8.27 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₆), 7.88 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H₈), 7.68-7.43 (m, 5H, H₃, H₁₅, H₁₆), 7.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H₉), 7.29 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₄), 6.91 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₅), 6.47 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₁₇), 2.39 (s, 3H, H₁₁), 2.18 (s, 18H, H₁₃), 1.94-1.20 (m, 18H, H₁₈, H₁₉, H₂₀), 0.96-0.74 (m, 9H, H₂₁)

[RuPBu₃(C5)hmbz]PF₆ (Z-C23)



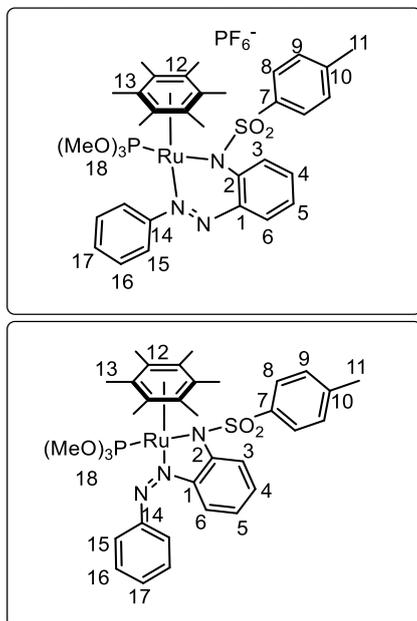
Chemical Formula: C₄₄H₆₃F₆N₃O₂P₂RuS
Molecular Weight: 975.07 g.mol⁻¹

To a solution of *E*-**C16** (40 mg, 0.05 mmol) in DCM (10 mL) was added PBu₃ (130 μL, 0.5 mmol, 10 eq). The reaction mixture was stirred for 2h, concentrated under reduced pressure, washed with Et₂O (3×15 mL) and concentrated again to afford *Z*-**C22** (48 mg, 0.05 mmol, quant.).

Black solid; ¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ ppm 8.39 (dd, *J* = 8.5, 1.0 Hz, 1H, H₆), 7.87 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₃), 7.51 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, H₁₅), 7.38 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H₈), 7.32-7.20 (m, 3H, H₉,

H₁₆), 7.00 (td, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 1H, H₁₇), 6.91 (dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 1H, H₁₈), 6.47 (td, $J = 8.5, 1.0$ Hz, 1H, H₅), 6.33 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H, H₄), 2.38 (s, 3H, H₁₁), 2.19 (s, 18H, H₁₃), 1.82 (s, 3H, H₂₀), 1.53-1.35 (m, 18H, H₂₁, H₂₂, H₂₃), 0.98-0.88 (m, 9H, H₂₄).

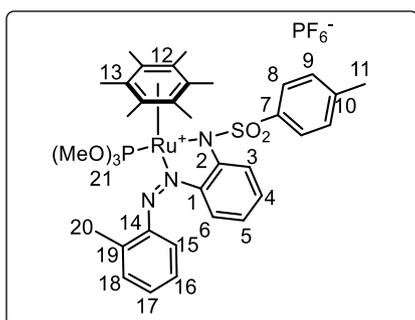
[RuP(OMe)₃(C3)hmbz]PF₆ (*E/Z*-C24)²⁴



Chemical Formula: C₃₄H₄₃F₆N₃O₂P₂RuS
Molecular Weight: 882.80 g.mol⁻¹

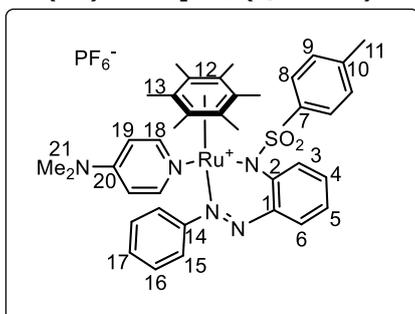
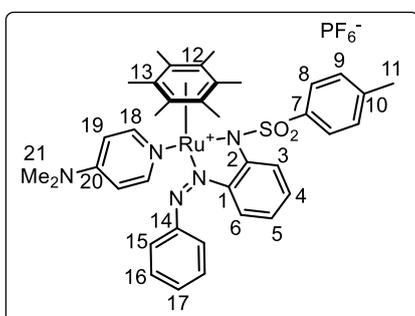
To a solution of *E*-**C15** (50 mg, 0.064 mmol) in acetone (10 mL) was added P(OMe)₃ (76 μ L, 0.64 mmol, 10 eq). The reaction mixture was stirred for 1h and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel chromatography (DCM/MeOH: 95/5) and washed with Et₂O to afford a mixture of likely *E/Z*-**C24** : 1/1, that evolved in acetone-d₆ toward *E/Z*-**C24** : 4/1 (56 mg, 0.064 mmol, quant.). Only the signals relative to the major isomer *E*-**C24** are reported.

Black solid; ¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ ppm 7.90 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H₈), 7.71 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H₆), 7.63-7.61 (m, 1H, H₃), 7.46 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H₁₅), 7.37 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H₉), 7.19-7.15 (m, 1H, H₅), 7.09 (td, $J = 8.5, 1.0$ Hz, 2H, H₁₆), 6.66 (dd, $J = 8.5, 1.0$ Hz, 1H, H₁₇), 6.31 (td, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 1H, H₄), 3.94-3.91 (m, 9H, H₁₈), 2.37 (s, 3H, H₁₁), 2.23 (s, 18H, H₁₃).

[RuPBu₃(C5)hmbz]PF₆ (Z-C25)**Chemical Formula:** C₃₅H₄₅F₆N₃O₂P₂RuS**Molecular Weight:** 896.83 g.mol⁻¹

To a solution of *E*-**C16** (10 mg, 0.01 mmol) in acetone-d₆ in a NMR tube was added P(OMe)₃ (4.8 μL, 0.04 mmol, 4.0 eq.). The reaction was followed in the dark by ¹H NMR spectroscopy revealing quasi exclusive formation of *Z*-**C25**.

Black crystals suitable for X-Ray analysis were obtained by vapor diffusion of PE directly in this acetone-d₆ solution; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 7.87 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₈), 7.72 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H₆), 7.46 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H₃), 7.36 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₉), 7.20 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H₅), 7.07 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₁₆), 7.00 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₁₇), 6.63 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₁₅), 6.31 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H₄), 6.21 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₁₈), 3.94-3.91 (s, 9H, H₂₁), 2.36 (s, 3H, H₁₁), 2.25 (s, 18H, H₁₃), 1.82 (s, 3H, H₂₀).

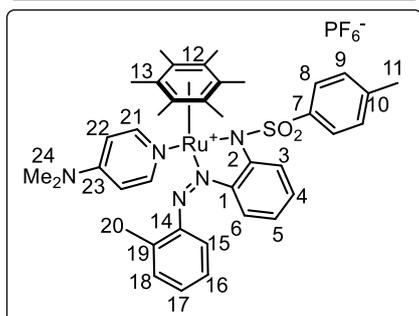
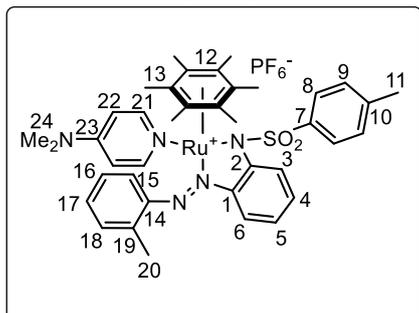
[RuDMAP(C3)hmbz]PF₆ (E/Z-C26)**Chemical Formula:** C₃₈H₄₄F₆N₅O₂PRuS**Molecular Weight:** 880.90 g.mol⁻¹

Method 1 : To a solution of *E*-**C15** (30 mg, 0.04 mmol) in acetone (5 mL) was added DMAP (6.1 mg, 0.05 mmol, 1.2 eq.). After stirring for 5 min, the mixture was concentrated under reduced

pressure, solubilized in CHCl_3 and filtered, the filtrate was concentrated and washed with Et_2O and PE to afford *E*-**C26** (46 mg, 0.04 mmol, quant.), that evolved in acetone- d_6 solution toward *Z*-**C26** in the course of several days.

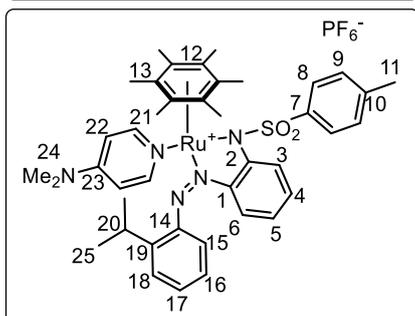
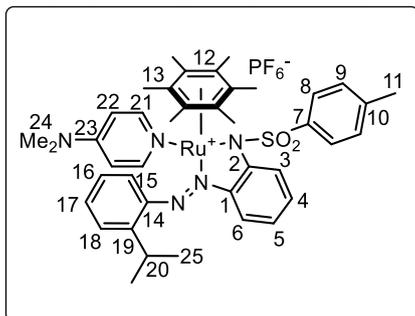
Black solid; crystals of *Z*-**C26** suitable for X-Ray analysis were obtained by vapor diffusion of PE in an acetone solution of the complex *E*-**C26**; **Rf** (*Z*-**C26**): 0.73 (DCM/MeOH: 9/1); **^1H NMR *E*-**C26** (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$):** δ ppm 8.23 (dd, $J = 8.5, 1.0$ Hz, 1H, H₆), 8.19 (dd, $J = 9.0, 1.5$ Hz, 1H, H₃), 8.09 (t, $J = 6.5$ Hz, 1H, H₁₇), 7.91-7.87 (m, 1H, H₅), 7.80-7.76 (m, 2H, H₁₈), 7.70-7.65 (m, 2H, H₁₅), 7.63-7.57 (m, 2H, H₈), 7.47 (td, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H, H₄), 7.04-7.00 (m, 2H, H₉), 6.97 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H₁₉), 6.95-6.92 (m, 1H, H₁₆), 6.58 (dd, $J = 5.0, 1.5$ Hz, 1H, H₁₆), 3.13 (s, 6H, H₂₁), 2.23 (s, 3H, H₁₁), 1.95 (s, 18H, H₁₃). **^1H NMR *Z*-**C26** (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$):** δ ppm 8.66 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, H₁₈), 8.22-8.17 (m, 1H, H₆), 7.67 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H₁₇), 7.62-7.58 (m, 1H, H₅), 7.52 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, H₁₅), 7.37 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H₄), 7.32 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H₈), 7.15 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H₉), 6.99 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H, H₃), 6.84 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, H₁₉), 6.72 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, H₁₆), 6.31 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H, H₁₆), 3.12 (s, 6H, H₂₁), 2.28 (s, 3H, H₁₁), 2.08 (s, 18H, H₁₃); **HRMS (ESI) m/z:** Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{O}_2\text{RuS}$ [M]⁺: 736.2254, found 736.2257.

Method 2 : To a solution of *E*-**C15** (10 mg, 0.013 mmol) in acetone- d_6 in a NMR tube was added DMAP (2.0 mg, 0.016 mmol, 1.2 eq.). The reaction was followed in the dark by ^1H NMR spectroscopy revealing quasi exclusive formation of *E*-**C26** that evolved toward *Z*-**C26**, this evolution is accelerated by an irradiation at 405 nm leading to a complete conversion to *Z*-**C26**.

[RuDMAP(C5)hmbz]PF₆ (E/Z-C27)**Chemical Formula:** C₃₉H₄₆F₆N₅O₂PRuS**Molecular Weight:** 894.92 g.mol⁻¹

To a solution of *E*-**C16** (10 mg, 0.013 mmol) in acetone-*d*₆ in a NMR tube was added DMAP (2.0 mg, 0.016 mmol, 1.2 eq.). The reaction was followed in the dark by ¹H NMR spectroscopy revealing quasi exclusive formation of *E*-**C27** that partially evolved toward *Z*-**C27** in the course of a few hours. This evolution is accelerated by an irradiation at 485 nm leading to a mixture of *E/Z*-**C26** : 1/1.

¹H NMR *E*-C27 (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ ppm 8.31 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, H₂₁), 8.23 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₆), 8.14 (dd, *J* = 8.5, 1.0 Hz, 1H, H₃), 7.77-7.73 (m, 1H, H₁₆), 7.71-7.67 (m, 1H, H₅), 7.66-7.61 (m, 1H, H₁₅), 7.58-7.43 (m, 3H, H₄, H₈), 7.28-7.20 (m, 2H, H₉), 7.11 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, H₂₂), 7.05-7.02 (m, 1H, H₁₇), 6.97 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₁₈), 3.35 (s, 6H, H₂₄), 2.23 (s, 3H, H₁₁), 1.95 (s, 18H, H₁₃), 1.84 (s, 3H, H₂₀).

[RuDMAP(C8)hmbz]PF₆ (E/Z-C28)**Chemical Formula:** C₄₁H₅₀F₆N₅O₂PRuS**Molecular Weight:** 922.98 g.mol⁻¹

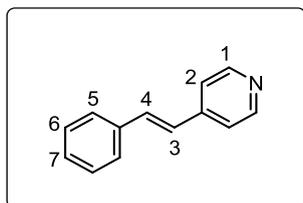
To a solution of *E*-**C18** (10 mg, 0.012 mmol) in acetone-*d*₆ in a NMR tube was added DMAP (1.7 mg, 0.014 mmol, 1.2 eq.). The reaction was followed in the dark by ¹H NMR spectroscopy revealing quasi exclusive formation of *E*-**C28** that evolved after an irradiation at 405 nm during 2h leading to a complete conversion to *Z*-**C28**.

¹H NMR *E*-C28 (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ ppm 8.34 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₂₁), 8.24 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H_{21'}), 8.04 (dd, *J* = 8.5, 1.0 Hz, 1H, H₆), 7.77-7.72 (m, 2H, H₄, H₁₆), 7.62-7.57 (m, 2H, H₈), 7.55-7.45 (m, 4H, H₃, H₅, H₁₅, H₁₇), 7.26-7.20 (m, 2H, H₉), 7.03 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₂₂), 6.97 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H_{22'}), 6.56 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, H₁₈), 4.08-4.00 (m, 1H, H₂₀), 3.36 (s, 3H, H₂₄), 3.12 (s, 3H, H_{24'}), 2.17 (s, 3H, H₁₁), 1.92 (s, 18H, H₁₃), 1.51 (d, *J* = 5.0 Hz, 3H, H₂₅), 1.50 (d, *J* = 5.0 Hz, 3H, H_{25'});

¹H NMR *Z*-C28 (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ ppm 8.80 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, H₂₁), 8.71 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, H₆), 7.69 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₁₆), 7.61-7.54 (m, 2H, H₈), 7.39-7.32 (m, 3H, H₄, H₅, H₁₅), 7.19 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₉), 6.95 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, H₂₂), 6.82 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, H₃), 6.52 (dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, H₁₈), 6.27 (td, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, H₁₇), 4.03-3.92 (m, 1H, H₂₀), 3.15 (s, 3H, H₂₄), 3.12 (s, 3H, H_{24'}), 2.31 (s, 3H, H₁₁), 2.09 (s, 18H, H₁₃), 0.57 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, H₂₅), -0.25 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, H_{25'});

HRMS (ESI) m/z: Calcd for C₄₁H₅₀N₅O₂RuS [M]⁺: 778.2724, found 778.2727.

4-styryl-pyridine (SPY)³⁷ – CAS registry number : 103-31-1



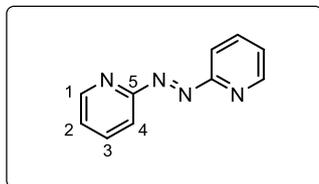
Chemical Formula: C₁₃H₁₁N
Molecular Weight: 181.24 g.mol⁻¹

To a solution of PdCl₂ (14 mg, 0.8 mol%) in DMF (5 mL) under Ar was added K₂CO₃ (280 mg, 2.0 mmol, 2.0 eq.), iodobenzene (112 μL, 1.0 mmol) and 4-vinyl pyridine (118 μL, 1.1 mmol, 1.1 eq.). After stirring at 110°C for 5h, water, brine and DCM were added. The organic phase was recovered and the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (PE/EA: 8/2) afforded **SP** (181 mg, 1.0 mmol, quant.).

White solid; **Rf**: 0.58 (PE/EA: 8/2); **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)**: δ ppm 8.55 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, H₁), 7.52 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, H₅), 7.29-7.25 (m, 6H, H₂, H₃, H₆, H₇), 7.00 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, H₄).

II.2. Préparation des molécules décrites au chapitre III

***trans*-2,2'-azobispyridine (*E*-D1)**¹¹⁷ – CAS registry number : 4109-58-4

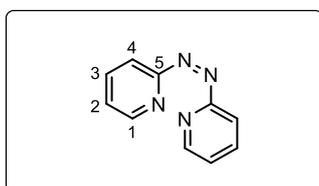


Chemical Formula: C₁₀H₈N₄
Molecular Weight: 184.20 g.mol⁻¹

To an ice-cold solution of bleach (4.8% NaOCl, 150 mL, 54.0 mmol, 5.0 eq.) was added dropwise a solution of 2-aminopyridine (1.00 g, 10.6 mmol) in water (10 mL). After stirring at rt for 1h, the reaction mixture was extracted with DCM (*ca.* 3×150 mL), the organic layer was dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (PE/EA: 5/5 to 3/7) afforded *E*-D1 (448 mg, 2.44 mmol, 46%).

Red solid; **Rf:** 0.26 (EA); **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ ppm 8.79 (dd, *J* = 4.5, 1.5 Hz, 2H, H₁), 8.01 (dt, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 2H, H₃), 7.95 (td, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 2H, H₄), 7.50 (ddd, *J* = 7.5, 4.5, 1.5 Hz, 2H, H₂); **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ ppm 162.9 (2C, C₅), 149.9 (2C, C₁), 138.7 (2C, C₃), 126.3 (2C, C₂), 115.7 (2C, C₄).

***cis*-2,2'-azobispyridine (*Z*-D1)**



Chemical Formula: C₁₀H₈N₄
Molecular Weight: 184.20 g.mol⁻¹

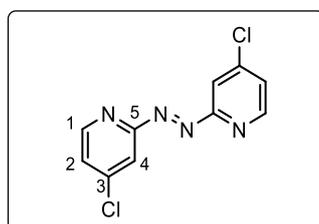
A solution of *E*-D1 (353 mg, 1.90 mmol) in DCM (50 mL) was irradiated for 4h at 313 nm (*P* = 45 mW/cm²). The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the *E* and *Z* isomers were separated by silica gel chromatography in the dark (PE/EA: 6/4 to 4/6) to afford

¹¹⁷ N. Campbell, A. W. Henderson, D. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1281-1285.

the starting material *E*-**D1** (210 mg, 1.14 mmol, 59%) and *Z*-**D1** (144 mg, 0.779 mmol, 41%). The latter can be used within a few days when stored in the dark at -20°C .

Orange solid; **Rf**: 0.61 (PE/EA: 2/8) **$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)**: δ ppm 8.12 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, H_1), 7.75 (td, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 2H, H_3), 7.36 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, H_4), 7.04 (ddd, $J = 7.5, 5.0, 1.5$ Hz, 2H, H_2); **$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3)**: δ ppm 164.6 (2C, C_5), 147.9 (2C, C_1), 137.9 (2C, C_3), 122.5 (2C, C_2), 118.6 (2C, C_4).

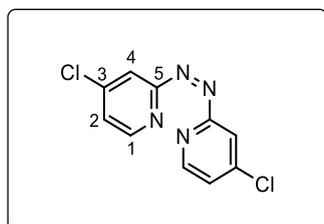
trans-2,2'-azo-4,4'-chlorobispyridine (*E*-**D4**)



Chemical Formula: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_4$
Molecular Weight: $253.09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

To an ice-cold solution of bleach (4.8% NaOCl, 222 mL, 77.8 mmol, 5.0 eq.) was added dropwise a solution of 2-amino-4-chloropyridine (2.00 g, 15.6 mmol) in DCM (40 mL). After stirring at rt for 2h, the aqueous phase was extracted with DCM (*ca.* 3×150 mL) and a sat. aq. solution of NaHCO_3 , the organic layer was dried over MgSO_4 , filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (PE/EA: 7/3) afforded *E*-**D4** (778 mg, 3.1 mmol, 40%).

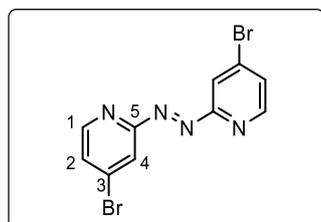
Orange solid; **Rf**: 0.76 (PE/EA: 7/3); **$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)**: δ ppm 8.71 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, H_1), 7.99 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H, H_4), 7.50 (dd, $J = 5.0, 1.5$ Hz, 2H, H_2); **$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3)**: δ ppm 163.3 (2C, C_5), 150.5 (2C, C_1), 146.5 (2C, C_3), 126.5 (2C, C_2), 114.9 (2C, C_4).

cis-2,2'-azo-4,4'-chlorobispyridine (Z-D4)

Chemical Formula: C₁₀H₆Cl₂N₄
Molecular Weight: 253.09 g.mol⁻¹

A solution of *E*-**D4** (178 mg, 0.70 mmol) in DCM (20 mL) was irradiated for 4h at 313 nm (P = 45 mW/cm²). The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the *E* and *Z* isomers were separated by silica gel chromatography in the dark (PE/EA: 7/3) to afford the starting material *E*-**D4** (130 mg, 0.51 mmol, 73%) and *Z*-**D4** (41 mg, 0.16 mmol, 23%).

Orange solid; **Rf**: 0.28 (PE/EA: 7/3); **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ ppm 8.01 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, H₁), 7.56 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, H₄), 7.09 (dd, *J* = 5.5, 2.0 Hz, 2H, H₂); **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ ppm 164.9 (2C, C₅), 148.5 (2C, C₁), 145.9 (2C, C₃), 123.2 (2C, C₂), 119.9 (2C, C₄).

trans-2,2'-azo-4,4'-bromobispyridine (E-D5)

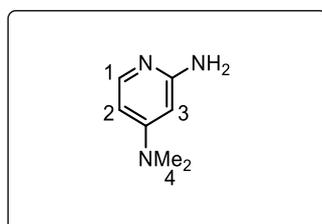
Chemical Formula: C₁₀H₆Br₂N₄
Molecular Weight: 341.99 g.mol⁻¹

To an ice-cold solution of bleach (4.8% NaOCl, 200 mL, 69.0 mmol, 5.0 eq.) was added dropwise a solution of 2-amino-4-bromopyridine (2.40 g, 13.8 mmol) in DCM (40 mL). After stirring at rt for 4h, the aq. phase extracted with DCM (*ca.* 3×150 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (PE/EA: 5/5) afforded *E*-**D5** (851 mg, 2.49 mmol, 35%) and *Z*-**D5** (187 mg, 0.55 mmol, 8%).

Orange solid; **Rf**: 0.64 (PE/EA: 3/7); m.p. 179°C; **¹H E-D5 NMR (400 MHz, (CDCl₃):** δ ppm 8.63 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, H₁), 8.15 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, H₄), 7.66 (dd, *J* = 5.0, 1.5 Hz, 2H, H₂); **¹H Z-D5**

NMR (400 MHz, (CDCl₃): δ ppm 7.67 (d, J = 5.5 Hz, 2H, H₁), 7.46 (d, J = 1.5 Hz, 2H, H₄), 6.99 (dd, J = 5.5, 1.5 Hz, 2H, H₂); **¹³C UDEFT NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ ppm 163.1 (2C, C₅), 150.5 (2C, C₁), 135.1 (2C, C₃), 129.6 (2C, C₂), 117.8 (2C, C₄); **IR (ATR):** 3076, 1560, 1545, 1450, 1371, 1287, 1241, 1209, 1084, 989, 971, 895, 878, 833, 747, 689 cm⁻¹.

2-amino-4-*N,N*-dimethylamino-pyridine (D2b)⁷⁰ – CAS registry number : 50426-31-8

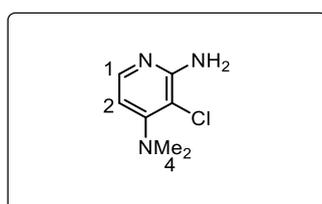


Chemical Formula: C₇H₁₁N₃
Molecular Weight: 137.19 g.mol⁻¹

To an aq. solution of dimethylamine (40%wt, 0.7 mL, 5.6 mmol, 4.0 eq.) was added 4-chloro-2-aminopyridine (200 mg, 1.56 mmol). The reaction mixture was microwaved (175°C) for 25 min and partitioned with DCM and H₂O. The aq. phase was extracted with DCM (ca. 3 × 10 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford **D2b** (205 mg, 1.49 mmol, 96%) which could be used for the next step without purification.

Yellow solid; **Rf:** 0.24 (PE/EA: 5/5); **¹H NMR (400 MHz, (CDCl₃):** δ ppm 7.77 (d, J = 6.5 Hz, 1H, H₁), 6.06 (dd, J = 6.5, 2.5 Hz, 1H, H₂), 5.68 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H₃), 4.21 (brs, 2H, NH₂), 2.95 (s, 6H, H₄).

3-chloro-*N,N*-dimethylpyridine-2,4-diamine (D2c)



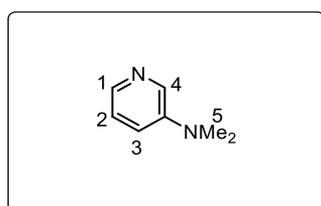
Chemical Formula: C₇H₁₀ClN₃
Molecular Weight: 171.63 g.mol⁻¹

To an ice-cold solution of bleach (4.8% NaOCl, 1.0 mL, 0.36 mmol, 1.2 eq.) was added dropwise

a solution of 2-amino-4-bromopyridine (40 mg, 0.29 mmol) in DCM (1.0 mL). After stirring at rt for 4h, the reaction mixture was partitioned with DCM and H₂O and the aq. phase was extracted with DCM (*ca.* 3 × 10 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford **D2c** (40 mg, 0.23 mmol, 80%).

Yellow solid; **¹H NMR (400 MHz, (CDCl₃))**: δ ppm 7.80 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H₁), 6.31 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H₂), 4.78 (brs, 2H, NH₂), 2.91 (s, 6H, H₄).

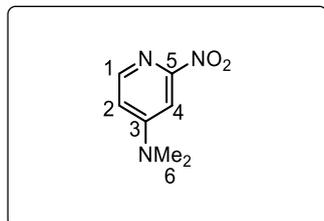
***N,N*-dimethylpyridin-3-amine (D2e)**⁷⁵ – CAS registry number : 18437-57-5



Chemical Formula: C₇H₁₀N₂
Molecular Weight: 122.17 g.mol⁻¹

A pyrex screw tube charged with Pd₂(dba)₃ (9.2 mg, 0.01 mmol, 1 mol%), RuPhos (11.7 mg, 0.025 mmol, 2.5 mol%) and *t*-BuONa (230 mg, 2.4 mmol, 2.4 eq) was purged with argon. THF (2 mL), 3-chloro-pyridine (95 μL, 1.0 mmol) and dimethylammonium hydrochloride (98 mg, 1.2 mmol, 1.2 eq) were added and the mixture was stirred at 85°C for 20h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was partitioned with DCM and H₂O and the aq. phase was extracted twice with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered, concentrated under reduced pressure and the residue was purified by silica gel chromatography (PE/EA: 5/5) to afford **D2e** (68 mg, 0.56 mmol, 56%).

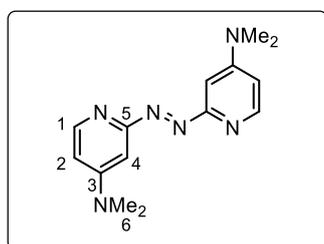
Yellow solid; **Rf**: 0.16 (PE/EA:5/5); **¹H NMR (400 MHz, (CDCl₃))**: δ ppm 8.13 (brs, 1H, H₄), 7.97 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, H₁), 7.12 (dd, *J* = 8.5, 4.0 Hz, 1H, H₂), 6.98 (dd, *J* = 8.5, 3.0 Hz, 1H, H₃), 2.97 (s, 6H, H₅).

4-dimethylamine-2-nitropyridine (D8)

Chemical Formula: C₇H₉N₃O₂
Molecular Weight: 167.17 g.mol⁻¹

To a solution of 4-chloro-2-nitropyridine (315 mg, 1.99 mmol) in CH₃CN (2.6 mL) was added an aq. solution of dimethylamine (40%wt, 2.0 mL, 16 mmol, 8.0 eq.). After stirring at 50°C for 5h, the reaction mixture was partitioned with DCM and H₂O and the aq. phase was extracted with DCM (*ca.* 3×25 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (PE/EA: 6/4) afforded **D8** (229 mg, 1.4 mmol, 69%).

Yellow solid; **Rf**: 0.22 (PE/EA: 6/4); m.p. 90°C; **¹H NMR (400 MHz, (CDCl₃))**: δ ppm 8.19 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H₁), 7.42 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, H₄), 6.72 (dd, *J* = 5.5, 2.5 Hz, 1H, H₂), 3.12 (s, 6H, H₆); **¹³C NMR (100 MHz, (CDCl₃))**: δ ppm 158.7 (C₃), 156.8 (C₅), 148.6 (C₁), 110.7 (C₂), 100.0 (C₄), 39.7 (2C, C₆); **IR (ATR)**: 2935, 1618, 1541, 1524, 1444, 1384, 1350, 1311, 1273, 1221, 1061, 990, 875, 839, 785, 756, 693 cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₇H₁₀N₃O₂ [M+H]⁺: 168.0728, found 168.0771.

(E)-6-((4-(dimethylamino)pyridin-2-yl)diazenyl)-N,N-dimethylpyridin-3-amine (E-D2)

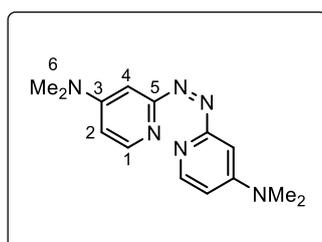
Chemical Formula: C₁₄H₁₈N₆
Molecular Weight: 270.34 g.mol⁻¹

To a solution of **D8** (246 mg, 1.47 mmol) in THF (50 mL) was added Zn dust (2.9 g, 44.1 mmol, 30 eq.) by fractions followed by an aq. solution of NaOH 10M (2.65 mL, 25.0 mmol, 17 eq.) dropwise. After stirring at 65°C for 3h, the reaction mixture was filtered and the solvent

removed under reduced pressure. The residue was solubilized in DCM and H₂O and the aq. phase was extracted with DCM (*ca.* 3×50 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (DCM/MeOH: 9/1) afforded *E*-**D2** (98 mg, 0.36 mmol, 49%).

Orange solid. **Rf**: 0.45 (DCM/MeOH: 95/5); m.p. 190°C; **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)**: δ ppm 8.34 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, H₁), 7.32 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H, H₄), 6.58 (dd, *J* = 6.0, 2.5 Hz, 2H, H₂), 3.08 (s, 12H, H₆); **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)**: δ ppm 163.5 (2C, C₅), 156.4 (2C, C₃), 149.9 (2C, C₁), 108.3 (2C, C₄), 101.6 (2C, C₂), 39.6 (4C, C₆); **IR (ATR)**: 2907, 1589, 1531, 1509, 1458, 1435, 1374, 1309, 1282, 1231, 1150, 1122, 1064, 1000, 980, 888, 850, 814, 736, 661 cm⁻¹; **ε (λ = 269 nm, CH₃CN)**: 23 800 L·mol⁻¹·cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₁₄H₁₉N₆ [M+H]⁺: 271.1626, found 271.1670.

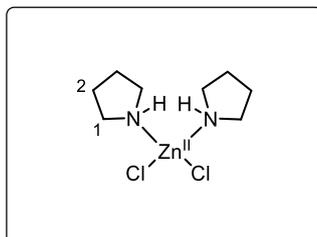
(Z)-6-((4-(dimethylamino)pyridin-2-yl)diazenyl)-N,N-dimethylpyridin-3-amine (Z-D2)



Chemical Formula: C₁₄H₁₈N₆
Molecular Weight: 270.34 g·mol⁻¹

A solution of *E*-**D2** (219 mg, 0.81 mmol) in DCM (150 mL) was irradiated for 4h at 313 nm (*P* = 45 mW/cm²). The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the *E* and *Z* isomers were separated by silica gel chromatography in the dark (DCM/MeOH: 1/0 to 9/1) to afford the starting material *E*-**D2** (136 mg, 0.503 mmol, 62%) and *Z*-**D2** (50 mg, 0.18 mmol, 23%). The latter can be used within a few weeks when stored in the dark at -20°C.

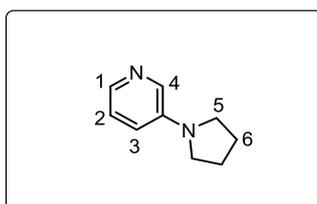
Orange solid; **Rf**: 0.80 (DCM/MeOH: 9/1) **¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)**: δ ppm 7.83 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, H₁), 6.46 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H, H₄), 6.24 (dd, *J* = 6.0, 2.5 Hz, 2H, H₂), 2.97 (s, 12H, H₆); **¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃)**: δ ppm 166.0 (2C, C₅), 155.7 (2C, C₃), 147.7 (2C, C₁), 105.4 (2C, C₂), 100.0 (2C, C₄), 39.4 (4C, C₆).

ZnCl₂pyrrolidine₂ (D6)⁷²

Chemical Formula: C₈H₁₈Cl₂N₂Zn
Molecular Weight: 278.53 g.mol⁻¹

ZnCl₂ (5.00 g, 36.69 mmol) was melted with a heatgun under Ar. When the flask was at rt, THF (150 mL) and pyrrolidine (6.0 mL, 73 mmol, 2.0 eq.) were added. After stirring at rt for 4h, the reaction mixture was filtered and washed with Et₂O to afford **D6** (7.84 g, 28.2 mmol, 59%).

White solid ; **Rf:** 0.45 (DCM/MeOH : 95/5) ; **¹H NMR (400 MHz, (DMSO-d₆):** δ ppm 2.88-2.78 (m, 8H, H₁), 1.74-1.60 (m, 8H, H₂); **¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆):** δ ppm 46.8 (2C, C₁), 24.4 (2C, C₂).

3-(pyrrolidin-1-yl)pyridine (D3a)⁷⁵ - CAS registry number : 69698-09-5

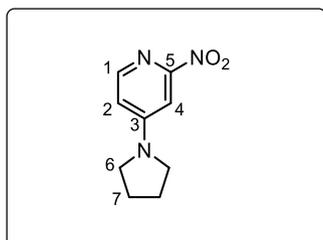
Chemical Formula: C₉H₁₂N₂
Molecular Weight: 148.21 g.mol⁻¹

A pyrex screw tube charged with Pd₂(dba)₃ (9.2 mg, 0.010 mmol, 1 mol%), RuPhos (11.7 mg, 0.025 mmol, 2.5 mol%) and *t*-BuONa (115 mg, 1.20 mmol, 1.2 eq) was purged with argon. THF (2 mL), 3-chloro-pyridine (95 μL, 1.0 mmol) and pyrrolidine (99 μL, 1.2 mmol, 1.2 eq) were added and the mixture was stirred at 85°C for 20h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was partitioned with DCM and H₂O and the aq. phase was extracted twice with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered, concentrated under reduced pressure and the residue was purified by silica gel chromatography (PE/EA: 5/5) to afford **D3a** (109 mg, 0.74 mmol, 74%).

Yellow solid; **Rf:** 0.15 (PE/EA:5/5); **¹H NMR (400 MHz, (CDCl₃):** δ ppm 7.98 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H,

H₄), 7.91 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, H₁), 7.10 (dd, $J = 8.0, 4.5$ Hz, 1H, H₂), 6.80 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 1H, H₃), 3.31-3.27 (m, 4H, H₅), 2.04-2.00 (m, 4H, H₆).

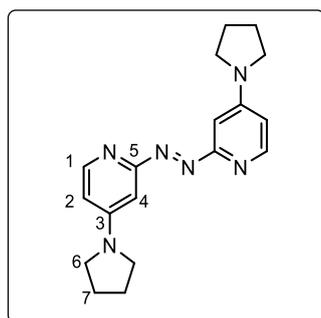
2NO₂-4pyrrolidine-pyridine (D9)



Chemical Formula: C₉H₁₁N₃O₂
Molecular Weight: 193.21 g.mol⁻¹

To a solution of 4-chloro-2-nitropyridine (618 mg, 3.90 mmol) in CH₃CN (30 mL) was added pyrrolidine (3.2 mL, 39 mmol, 10.0 eq.). After stirring at rt for 17h, the reaction mixture was partitioned with DCM and H₂O and the aq. phase was extracted with DCM (*ca.* 3×50 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (PE/EA: 6/4) afforded **D9** (588 mg, 3.04 mmol, 78%).

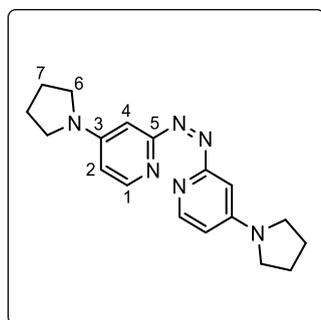
Yellow powder; **Rf:** 0.24 (PE/EA: 6/4); m.p. 134°C; **¹H NMR (400 MHz, (CDCl₃):** δ ppm 8.16 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H, H₁), 7.29 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, H₄), 6.60 (dd, $J = 5.5, 2.5$ Hz, 1H, H₂), 3.44-3.38 (m, 4H, H₆), 2.12-2.07 (m, 4H, H₇); **¹C NMR (100 MHz, (CDCl₃):** δ ppm 158.6 (C₃), 154.2 (C₅), 148.4 (C₁), 111.2 (C₂), 100.4 (C₄), 47.9 (2C, C₆), 25.5 (2C, C₇); **IR (ATR):** 2995, 2964, 2918, 2860, 1628, 1612, 1541, 1521, 1507, 1460, 1397, 1352, 1343, 1291, 1271, 1253, 1185, 1157, 1049, 1005, 974, 875, 838, 784, 757, 708 cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z:** Calcd for C₉H₁₂N₃O₂ [M+H]⁺: 194.0885, found 194.0928.

(E)-1,2-bis(4-(pyrrolidin-1-yl)pyridin-2-yl)diazene (E-D3)

Chemical Formula: C₁₈H₂₂N₆
Molecular Weight: 322.19 g.mol⁻¹

To a solution of **D9** (200 mg, 1.06 mmol) in THF (30 mL) under Ar was added Zn dust (1.04 g, 15.9 mmol, 15.0 eq.) by fractions and dropwise an aq. solution of NaOH 10M (0.9 mL, 9.0 mmol, 8.5 eq.). After stirring at rt for 16h, the reaction mixture was filtered and washed with an aq. solution of sat. EDTA/NaHCO₃ and H₂O (ca. 3 × 100 mL). The organic layer was dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (DCM/MeOH: 9/1) afforded *E*-**D3** (75 mg, 0.23 mmol, 44%).

Orange powder; **Rf**: 0.43 (DCM/MeOH: 9/1); m.p. 230°C (dec.); **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ ppm 8.33 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, H₁), 7.22 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, H₄), 6.48 (dd, *J* = 5.5, 2.0 Hz, 2H, H₂), 3.44-3.36 (m, 8H, H₆), 2.09-2.03 (m, 8H, H₇); **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ ppm 163.4 (2C, C₅), 153.9 (2C, C₃), 149.4 (2C, C₁), 108.7 (2C, C₄), 102.0 (2C, C₂), 47.6 (4C, C₆), 25.6 (4C, C₇); **IR (ATR):** 2954, 2849, 1586, 1529, 1501, 1459, 1429, 1393, 1358, 1295, 1266, 1250, 1164, 1109, 1017, 980, 916, 885, 843, 819, 750, 737, 658 cm⁻¹; **ε (λ = 313 nm, CH₃CN):** 29 800 L·mol⁻¹·cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z:** Calcd for C₁₈H₂₃N₆ [M+H]⁺: 323.1939, found 323.1973.

(Z)-1,2-bis(4-(pyrrolidin-1-yl)pyridin-2-yl)diazene (Z-D3)

Chemical Formula: C₁₈H₂₂N₆
Molecular Weight: 322.19 g.mol⁻¹

A solution of *E*-**D3** (188 mg, 0.584 mmol) in DCM (100 mL) was irradiated for 4h at 313 nm (*P* = 45 mW/cm²). The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the *E* and

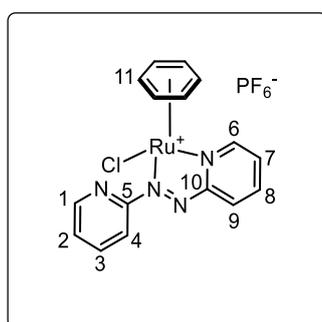
Z isomers were separated by silica gel chromatography in the dark (DCM/MeOH: 1/0 to 95/5) to afford the starting material *E*-**D3** (121 mg, 0.376 mmol, 64%) and *Z*-**D3** (46 mg, 0.14 mmol, 24%). The latter can be used within a few weeks when stored in the dark at -20°C .

Red solid; **Rf**: 0.49 (DCM/MeOH: 95/5) **$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)**: δ ppm 7.82 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, H₁), 6.35 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, H₄), 6.14 (dd, $J = 6.0, 2.5$ Hz, 2H, H₂), 3.31-3.27 (m, 8H, H₆), 2.03-1.99 (m, 8H, H₇); **$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3)**: δ ppm 165.8 (2C, C₅), 153.1 (2C, C₃), 147.6 (2C, C₁), 105.8 (2C, C₄), 100.2 (2C, C₂), 47.3 (4C, C₆), 25.4 (4C, C₇).

General procedure D : Synthesis of [Ru(arene)(L)Cl]PF₆

To a solution of [Ru(arene)Cl₂]₂ (0.5 eq.) in MeOH or DCM under argon was added dropwise a solution of azobispyridine derivatives L in MeOH or DCM. After stirring at rt for 30 min, NH₄PF₆ (5.0 eq.) was added and the mixture was stirred for 10 min. The workup procedure for each complex is detailed below.

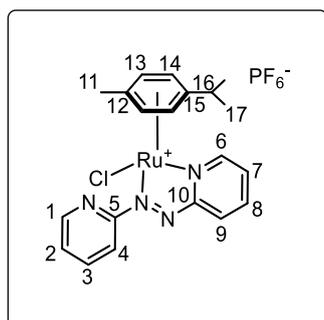
For Z-configured complexes, the order of addition is crucial: the addition of [Ru(arene)Cl₂]₂ to a solution of Z-azobispyridine ligand would result in E complexes.

[RuCl(D1)(bz)]PF₆ (E-D1-bz)

Chemical Formula: C₁₆H₁₄ClF₆N₄PRu
Molecular Weight: 543.80 g.mol⁻¹

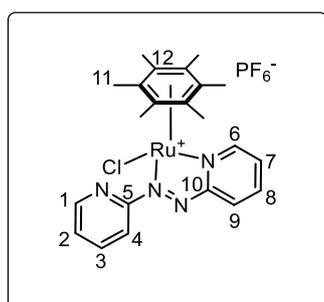
Synthesized according to **general procedure D** using **E-D1** (30 mg, 0.16 mmol) in 5 mL of MeOH, [Ru(bz)Cl₂]₂ (50 mg, 0.08 mmol) in 1.5 mL of MeOH and NH₄PF₆ (130 mg, 0.8 mmol). The precipitate was filtered and washed with Et₂O to afford **E-D1-bz** (80 mg, 0.15 mmol, 92% yield).

Black red solid; **Rf**: 0.29 (DCM/MeOH: 95/5); m.p. > 270°C; **¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂)**: δ ppm 9.48 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H₆), 8.90 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, H₁), 8.73 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H₈), 8.35 (td, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H₃), 8.14-8.05 (m, 2H, H₄, H₉), 7.89-7.84 (m, 1H, H₇), 7.79-7.75 (m, 1H, H₂), 6.32 (s, 6H, H₁₁); **¹³C UDEFT NMR (100 MHz, CD₂Cl₂)**: δ ppm 155.0 (C₆), 149.6 (C₁), 141.6 (C₈), 139.8 (C₃), 131.3 (C₉), 130.0 (C₄), 129.5 (C₇), 116.4 (C₂), 91.7 (6C, C₁₁), 2 C_q not visible; **IR (ATR)**: 2986, 1467, 1439, 1390, 1239, 1154, 1050, 963, 835, 799, 744 cm⁻¹; **ε (λ = 363 nm, MeOH)**: 11 000 L·mol⁻¹·cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₁₆H₁₄ClN₄Ru⁺ [M]⁺: 398.9945, found 398.9952.

[RuCl(D1)(*p*-cym)]PF₆ (*E*-D1-*p*-cym)**Chemical Formula:** C₂₀H₂₂ClF₆N₄PRu**Molecular Weight:** 599.91 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure D** using *E*-D1 (30 mg, 0.16 mmol) in 5 mL of MeOH, [Ru(*p*-cym)Cl₂]₂ (50 mg, 0.08 mmol) in 1.5 mL of MeOH and NH₄PF₆ (130 mg, 0.8 mmol). The precipitate was filtered and washed with Et₂O to afford *E*-D1-*p*-cym (68 mg, 0.11 mmol, 71% yield).

Black red solid; **Rf**: 0.23 (DCM/MeOH: 95/5); m.p. 182°C; **¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂)**: δ ppm 9.48 (dd, *J* = 5.5, 1.0 Hz, 1H, H₆), 8.89 (dt, *J* = 4.5, 1.0 Hz, 1H, H₁), 8.72 (dd, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H₈), 8.33 (td, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H₃), 8.11-8.05 (m, 2H, H₄, H₉), 7.89 (td, *J* = 6.0, 1.5 Hz, 1H, H₇), 7.80-7.76 (m, 1H, H₂), 6.38 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, H₁₄), 6.33 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, H₁₄), 6.04 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, H₁₃), 2.57 (sept., *J* = 7.0 Hz, 1H, H₁₆), 2.27 (s, 3H, H₁₁), 0.99 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, H₁₇); **¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂)**: δ ppm 163.0 (C₁₀), 162.4 (C₅), 154.2 (C₆), 148.8 (C₁), 140.6 (C₈), 139.0 (C₃), 130.0 (C₉), 129.3 (C₄), 128.4 (C₇), 115.7 (C₂), 111.1 (C₁₂), 110.1 (C₁₅), 92.0 (C₁₃), 90.7 (C₁₃), 88.4 (C₁₄), 87.6 (C₁₄), 31.0 (C₁₁), 21.5 (C₁₇), 21.4 (C₁₇), 18.9 (C₁₆), 1 C_q not visible; **IR (ATR)**: 2973, 2899, 1466, 1436, 1375, 1248, 1054, 963, 834, 794, 744, 694 cm⁻¹; **ε (λ = 363 nm, MeOH)**: 13 300 L.mol⁻¹.cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₂₀H₂₂ClN₄Ru⁺ [M]⁺: 455.0576, found 455.0577.

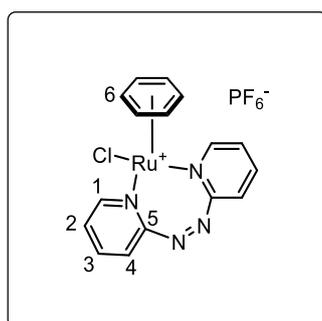
[RuCl(D1)(hmbz)]PF₆ (*E*-D1-hmbz)**Chemical Formula:** C₂₂H₂₆ClF₆N₄PRu**Molecular Weight:** 627.96 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure D** using *E*-D1 (30 mg, 0.16 mmol) in 5 mL of

MeOH, [Ru(hmbz)Cl₂]₂ (50 mg, 0.08 mmol) in 1.5 mL of MeOH and NH₄PF₆ (130 mg, 0.8 mmol). The precipitate was filtered and washed with Et₂O to afford *E*-**D1-hmbz** (86 mg, 0.14 mmol, 86% yield).

Black red solid; crystals suitable for X-Ray analysis were obtained by vapor diffusion of PE in an acetone solution of the complex; **Rf**: 0.26 (DCM/MeOH: 95/5); m.p. > 270°C; **¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂)**: δ ppm 8.82 (dd, *J* = 6.0, 1.0 Hz, 1H, H₆), 8.78 (dd, *J* = 4.0, 1.0 Hz, 1H, H₁), 8.71 (dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, H₈), 8.31 (td, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H₃), 8.12 (td, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H₉), 8.01-7.98 (m, 1H, H₄), 7.96-7.91 (m, 1H, H₇), 7.73-7.68 (m, 1H, H₂), 2.01 (s, 18H, H₁₁); **¹³C UDEFT NMR (100 MHz, CD₂Cl₂)**: δ ppm 164.4 (C₁₀), 151.2 (C₆), 149.6 (C₁), 145.5 (C₅), 141.2 (C₈), 139.9 (C₃), 129.8 (C₉), 129.4 (C₄), 128.0 (C₇), 118.2 (C₂), 103.4 (6C, C₁₂), 16.1 (6C, C₁₁); **IR (ATR)**: 2985, 2892, 1457, 1432, 1367, 1243, 1072, 899, 836, 780, 741, 699, 679 cm⁻¹; **ε (λ = 311 nm, MeOH)**: 10 500 L·mol⁻¹·cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₂₂H₂₆ClN₄Ru⁺ [M]⁺: 483.0889, found 483.0889.

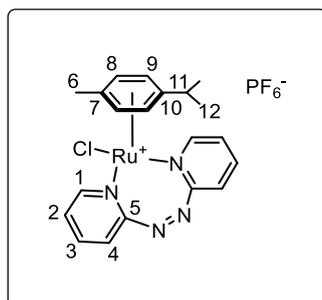
[RuCl(D1)(bz)]PF₆ (**Z-D1-bz**)



Chemical Formula: C₁₆H₁₄ClF₆N₄PRu
Molecular Weight: 543.80 g·mol⁻¹

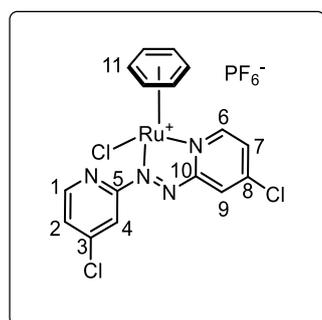
Synthesized according to **general procedure D** using **Z-D1** (30 mg, 0.16 mmol) in 5 mL of MeOH, [Ru(bz)Cl₂]₂ (50 mg, 0.08 mmol) in 1.5 mL of MeOH and NH₄PF₆ (130 mg, 0.8 mmol). The precipitate was filtered and washed with Et₂O to afford **Z-D1-bz** (77 mg, 0.14 mmol, 89% yield).

Dark green solid; **Rf**: 0.37 (DCM/MeOH: 95/5); **¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂)**: δ ppm 9.00 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, H₁), 8.04 (td, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 2H, H₃), 7.53 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, H₄), 7.41 (td, *J* = 6.0, 1.5 Hz, 2H, H₂), 5.86 (s, 6H, H₆); **¹³C UDEFT NMR (100 MHz, CD₂Cl₂)**: δ ppm 163.6 (2C, C₅), 154.4 (2C, C₁), 142.3 (2C, C₃), 125.9 (2C, C₄), 119.8 (2C, C₂), 86.7 (6C, C₆); **IR (ATR)**: 1598, 1441, 833, 784, 741 cm⁻¹; **Φ_{Z-D1-bz}→*E*-D1-bz** (436 nm) = 42%.

[RuCl(D1)(p-cym)]PF₆ (Z-D1-p-cym)**Chemical Formula:** C₂₀H₂₂ClF₆N₄PRu**Molecular Weight:** 599.91 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure D** using **Z-D1** (60 mg, 0.32 mmol) in 10 mL of MeOH, [Ru(*p*-cym)Cl₂]₂ (10 mg, 0.16 mmol) in 3 mL of MeOH and NH₄PF₆ (260 mg, 1.6 mmol). The precipitate was filtered and washed with Et₂O to afford **E-D1-p-cym** (157 mg, 0.26 mmol, 82% yield).

Yellow solid; **Rf**: 0.23 (DCM/MeOH: 95/5); **¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂)**: δ ppm 8.98 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, H₁), 8.09 (td, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 2H, H₃), 7.60 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H₄), 7.42 (td, *J* = 6.5, 1.0 Hz, 2H, H₂), 5.74 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, H₉), 5.58 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, H₈), 2.66 (sept., *J* = 7.0 Hz, 1H, H₁₁), 2.04 (s, 3H, H₆), 1.22 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H, H₁₂); **¹³C UDEFT NMR (100 MHz, CD₂Cl₂)**: δ ppm 163.8 (2C, C₅), 153.5 (2C, C₁), 142.3 (2C, C₃), 126.1 (2C, C₄), 119.9 (2C, C₂), 106.6 (C₁₀), 101.3 (C₇), 85.3 (2C, C₈), 84.5 (2C, C₉), 31.4 (C₆), 22.3 (2C, C₁₂), 18.8 (C₁₁); **IR (ATR)**: 2971, 1598, 1466, 1429, 1058, 1026, 836, 783, 762 cm⁻¹; **Φ_{Z-D1-p-cym}→E-D1-p-cym** (436 nm) = 41%.

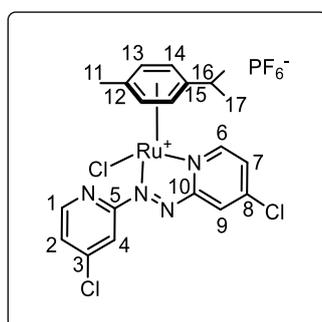
[RuCl(D4)(bz)]PF₆ (E-D4-bz)**Chemical Formula:** C₁₆H₁₂Cl₃F₆N₄PRu**Molecular Weight:** 612.68 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure D** using **E-D4** (30 mg, 0.11 mmol) in 5 mL of MeOH, [Ru(bz)Cl₂]₂ (28 mg, 0.055 mmol) in 1.5 mL of MeOH and NH₄PF₆ (90 mg, 0.55 mmol). The precipitate was filtered and washed with Et₂O to afford **E-D4-bz** (67 mg, 0.11 mmol, quant.).

Black red solid; crystals suitable for X-Ray analysis were obtained by vapor diffusion of

PE in an acetone solution of the complex; **Rf**: 0.39 (DCM/MeOH: 9/1); m.p. >270°C; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 9.83 (d, *J* = 6,0 Hz, 1H, H₆), 9.14 (brs, 1H, H₉), 9.02 (d, *J* = 5,0 Hz, 1H, H₁), 8.23 (brs, 1H, H₄), 8.16 (d, *J* = 6,0 Hz, 1H, H₇), 8.04 (d, *J* = 5,0 Hz, 1H, H₂), 6.61 (s, 6H, H₁₁); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 156.3 (C₁₀), 151.7 (C₆), 149.5 (C₅), 147.2 (C₈), 140.6 (C₃), 131.6 (C₁), 130.2 (C₉), 129.8 (C₄), 129.0 (C₇), 116.9 (C₂), 93.2 (6C, C₁₁); **IR (ATR)**: 2972, 1596, 1460, 1407, 1244, 1065, 911, 832, 779, 755, 717, 679 cm⁻¹; **ε (λ = 360 nm, DCM)**: 12 000 L·mol⁻¹·cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₁₆H₁₂Cl₃N₄Ru⁺ [M]⁺: 466.9166, found 466.9167.

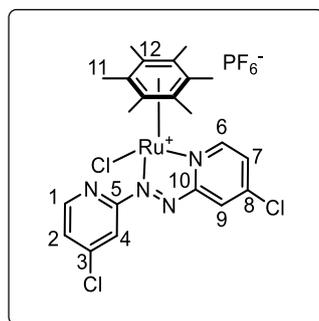
[RuCl(D4)(*p*-cym)]PF₆ (*E*-D4-*p*-cym)



Chemical Formula: C₂₀H₂₀Cl₃F₆N₄PRu
Molecular Weight: 668.79 g·mol⁻¹

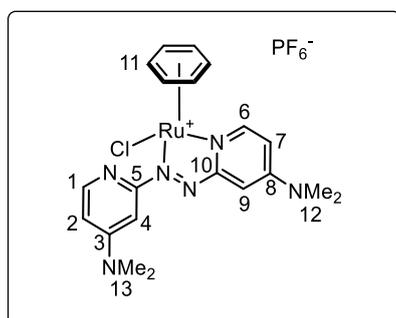
Synthesized according to **general procedure D** using *E*-D4 (30 mg, 0.11 mmol) in 5 mL of MeOH, [Ru(*p*-cym)Cl₂]₂ (37 mg, 0.055 mmol) in 1.5 mL of MeOH and NH₄PF₆ (90 mg, 0.55 mmol). The precipitate was filtered, washed with H₂O and EtOH and concentrated under reduced pressure to afford *E*-D4-*p*-cym (61 mg, 0.090 mmol, 82% yield).

Black red solid; **Rf**: 0.53 (DCM/MeOH: 9/1); m.p. 144°C (dec.); **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 9.76 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, H₆), 9.16 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, H₉), 9.01 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H₁), 8.25 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, H₄), 8.18 (dd, *J* = 6.0, 2.5 Hz, 1H, H₇), 8.04 (dd, *J* = 5.0, 1.5 Hz, 1H, H₂), 6.77 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, H₁₄), 6.69 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, H_{14'}), 6.49 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, H₁₃), 6.40 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, H_{13'}), 2.76 (sept., *J* = 7.0 Hz, 1H, H₁₆), 2.31 (s, 3H, C₁₁), 1.09 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, H₁₇), 1.04 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, H_{17'}); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₂Cl₂)**: δ ppm 164.1 (C₁₀), 155.5 (C₆), 150.3 (C₁), 149.5 (C₅), 147.7 (C₈), 130.8 (C₉), 130.5 (C₄), 129.3 (C₇), 128.3 (C₃), 116.9 (C₂), 113.4 (C₁₂), 112.2 (C₁₅), 93.6 (C₁₃), 92.1 (C_{13'}), 89.5 (C₁₄), 88.8 (C_{14'}), 32.0 (C₁₁), 22.4 (2C, C₁₇), 20.0 (C₁₆); **IR (ATR)**: 3666, 2971, 2901, 1593, 1451, 1394, 1247, 1053, 880, 835, 780, 755, 720, 692, 679 cm⁻¹; **ε (λ = 380 nm, DCM)**: 11 300 L·mol⁻¹·cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₂₀H₂₀Cl₃N₄Ru⁺ [M]⁺: 522.9792, found 522.9789.

[RuCl(D4)(hmbz)]PF₆ (E-D4-hmbz)**Chemical Formula:** C₂₂H₂₄Cl₃F₆N₄PRu**Molecular Weight:** 696.85 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure D** using *E-D4* (30 mg, 0.11 mmol) in 5 mL of MeOH, [Ru(hmbz)Cl₂]₂ (40 mg, 0.055 mmol) in 1.5 mL of MeOH and NH₄PF₆ (90 mg, 0.55 mmol). The precipitate was filtered, washed with H₂O and EtOH and concentrated under reduced pressure to afford *E-D4-hmbz* (63 mg, 0.069 mmol, 83% yield).

Black red solid; crystals suitable for X-Ray analysis were obtained by vapor diffusion of PE in an acetone solution of the complex; **Rf**: 0.61 (DCM/MeOH: 9/1); m.p. > 270°C; **¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂)**: δ ppm 8.73-8.69 (m, 3H, H₁, H₆, H₉), 8.04 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, H₄), 7.98 (dd, *J* = 6.0, 2.5 Hz, 1H, H₇), 7.74 (dd, *J* = 5.0, 1.5 Hz, 1H, H₂), 2.05 (s, 18H, H₁₁); **¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂)**: δ ppm 164.7 (C₁₀), 151.4 (C₆), 150.3 (C₁), 149.3 (C₅), 147.4 (C₉), 129.8 (C₄), 128.3 (C₇), 118.8 (C₂), 104.4 (6C, C₁₂), 16.2 (6H, C₁₁); 2 C_q not visible; **IR (ATR)**: 2921, 1451, 1385, 1363, 1250, 1096, 917, 834, 791, 728, 679 cm⁻¹; **ε (λ = 317 nm, DCM)**: 16 300 L·mol⁻¹·cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₂₂H₂₄Cl₃N₄Ru⁺ [M]⁺: 551.0105, found 551.0107.

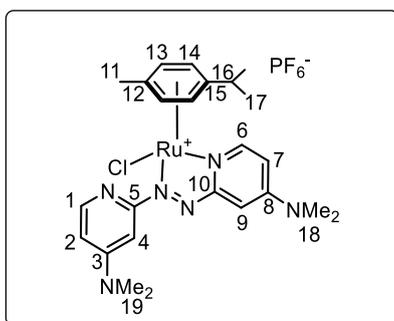
[RuCl(D2)(bz)]PF₆ (E-D2-bz)**Chemical Formula:** C₂₀H₂₄ClF₆N₆PRu**Molecular Weight:** 629.94 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure D** using *E-D2* (30 mg, 0.11 mmol) in 5 mL of DCM, [Ru(bz)Cl₂]₂ (28 mg, 0.055 mmol) in 1.5 mL of DCM and NH₄PF₆ (90 mg, 0.55 mmol). The reaction mixture was partitioned between DCM and H₂O and aq. phase was extracted with

DCM (*ca.* 3×5 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford *E-D2-bz* (65 mg, 0.11 mmol, quant.).

Black red solid; degradation on TLC; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 9.03 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, H₆), 8.43 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, H₁), 8.02 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H, H₉), 7.15 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H, H₄), 7.05 (dd, *J* = 7.0, 3.0 Hz, 1H, H₇), 7.02 (dd, *J* = 6.0, 3.0 Hz, 1H, H₂), 6.34 (s, 6H, H₁₁), 3.35 (s, 6H, H₁₂), 3.16 (s, 6H, H₁₃); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 165.6 (C₁₀), 165.1 (C₈), 157.7 (C₅), 157.0 (C₃), 153.2 (C₆), 149.5 (C₁), 114.6 (C₉), 111.2 (C₄), 110.9 (C₇), 98.5 (C₂), 91.0 (6C, C₁₁), 40.2 (2C, C₁₂), 39.7 (2C, C₁₃); **HRMS (ESI) m/z:** Calcd for C₂₀H₂₄ClN₇Ru⁺ [M]⁺: 485.0789, found 485.0791.

[RuCl(D2)(*p*-cym)]PF₆ (*E-D2-p-cym*)

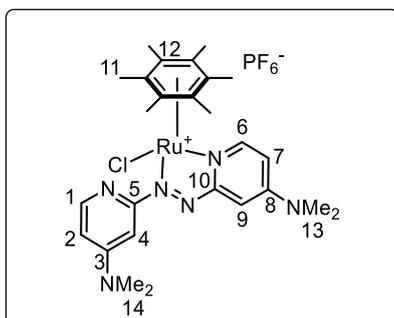


Chemical Formula: C₂₄H₃₂ClF₆N₆PRu
Molecular Weight: 686.05 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure D** using *E-D2* (30 mg, 0.11 mmol) in 5 mL of DCM, [Ru(*p*-cym)Cl₂]₂ (37 mg, 0.055 mmol) in 1.5 mL of DCM and NH₄PF₆ (90 mg, 0.55 mmol). The reaction mixture was partitioned between DCM and H₂O and aq. phase was extracted with DCM (*ca.* 3×5 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford *E-D2-p-cym* (75 mg, 0.11 mmol, quant.).

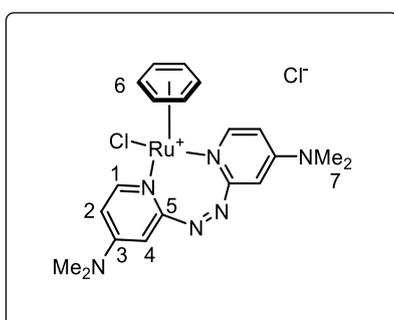
Red burgundy solid; degradation on TLC; m.p. > 270°C; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 8.94 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, H₆), 8.41 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, H₁), 8.01 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H, H₉), 7.17 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, H₄), 7.05 (dd, *J* = 7.0, 3.0 Hz, 1H, H₇), 7.00 (d, *J* = 6.0, 2.5 Hz, 1H, H₂), 6.42 (dd, *J* = 6.5, 1.0 Hz, 1H, H₁₄), 6.35 (dd, *J* = 6.5, 1.0 Hz, 1H, H_{14'}), 6.07 (dd, *J* = 6.5, 1.0 Hz, 1H, H₁₃), 6.01 (d, *J* = 6.5, 1.5 Hz, 1H, H_{13'}), 3.34 (s, 6H, H₁₈ or H₁₉), 3.15 (s, 6H, H₁₈ or H₁₉), 2.68 (sept., *J* = 7.0 Hz, 1H, H₁₆), 2.27 (s, 3H, H₁₁), 1.06 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, H₁₇), 1.03 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, H_{17'}); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 166.1 (C₁₀), 165.1 (C₈), 157.6 (C₅), 157.0 (C₃), 152.9 (C₆), 149.4 (C₁), 114.2 (C₉), 111.1 (C₄), 111.0 (C₇), 109.0 (C₂), 108.4 (C₁₅), 91.9 (C₁₃), 90.3 (C_{13'}), 89.4 (C₁₄), 87.4 (C_{14'}), 40.1 (2C, C₁₈ or C₁₉), 39.6 (2C, C₁₈ or C₁₉), 32.0 (C₁₁), 22.3 (2C, C₁₇), 19.3 (C₁₆), 1 C_q not visible; **IR (ATR):** 2930, 1620, 1599, 1537, 1518, 1433, 1389, 1315, 1283, 1223, 1063, 1040, 980, 947, 831, 739

cm^{-1} ; ϵ ($\lambda = 251 \text{ nm}$, DCM): $29\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; HRMS (ESI) m/z : Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{ClN}_6\text{Ru}^+$ $[\text{M}]^+$: 541.1415, found 541.1417.

[RuCl(D2)(hmbz)]PF₆ (*E*-D2-hmbz)**Chemical Formula:** C₂₆H₃₆ClF₆N₆PRu**Molecular Weight:** 714.10 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure D** using *E*-D2 (30 mg, 0.11 mmol) in 5 mL of DCM, [Ru(hmbz)Cl₂]₂ (40 mg, 0.055 mmol) in 1.5 mL of DCM and NH₄PF₆ (90 mg, 0.55 mmol). The reaction mixture was partitioned between DCM and H₂O and aq. phase was extracted with DCM (*ca.* 3 × 5 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford *E*-D2-hmbz (79 mg, 0.11 mmol, quant.).

Black red solid; degradation on TLC; m.p. 180°C (dec.); **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 8.42 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, H₆), 8.27 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, H₁), 7.95 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H, H₉), 7.30 (d *J* = 2.5 Hz, 1H, H₄), 7.13 (dd, *J* = 7.0, 3.0 Hz, 1H, H₇), 6.94 (dd, *J* = 6.0, 2.5 Hz, 1H, H₂), 3.35 (s, 6H, H₁₃ or H₁₄), 3.16 (s, 6H, H₁₃ or H₁₄), 2.79 (s, 18H, H₁₁); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 167.0 (C₁₀), 165.3 (C₈), 157.6 (C₅), 157.1 (C₃), 150.1 (C₆), 149.1 (C₁), 113.3 (C₉), 111.3 (C₄), 109.8 (C₇), 101.5 (6C, C₁₂), 100.8 (C₂), 40.0, (2C, C₁₃ or C₁₄), 39.6 (2C, C₁₃ or C₁₄), 15.8 (6C, C₁₁); **IR (ATR):** 2925, 1622, 1600, 1537, 1518, 1434, 1386, 1281, 1224, 1064, 1039, 981, 947, 835, 738 cm⁻¹; **ε (λ = 255 nm, DCM):** 29 800 L·mol⁻¹·cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z:** Calcd for C₂₆H₃₆ClN₆Ru⁺ [M]⁺: 569.1728, found 569.1736.

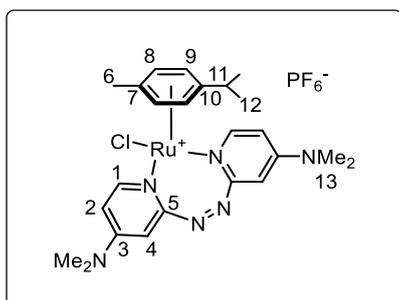
[RuCl(D2)(bz)]Cl (*Z*-D2-bz)**Chemical Formula:** C₂₀H₂₄Cl₂N₆Ru**Molecular Weight:** 520.42 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure D** using *Z*-D2 (40 mg, 0.15 mmol) in 5 mL of

DCM and $[\text{Ru}(\text{bz})\text{Cl}_2]_2$ (38 mg, 0.073 mmol) in 2 mL of DCM. The solvent was removed under reduced pressure to afford a mixture of *E/Z*-**D2-bz** : 1/1 (72 mg, 0.14 mmol, 92% yield) with traces of free benzene that increased overtime in solution.

Black red solid; degradation on TLC; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ ppm 8.36 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, H₁), 6.68 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H, H₄), 6.65 (dd, $J = 7.0, 3.0$ Hz, 2H, H₂), 5.97 (s, 6H, H₆), 3.15 (s, 12H, H₇).

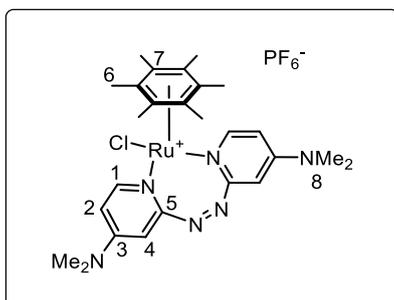
$[\text{RuCl}(\text{D2})(p\text{-cym})]\text{PF}_6$ (*Z*-D2-*p*-cym**)**



Chemical Formula: $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{ClF}_6\text{N}_6\text{PRu}$
Molecular Weight: $686.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

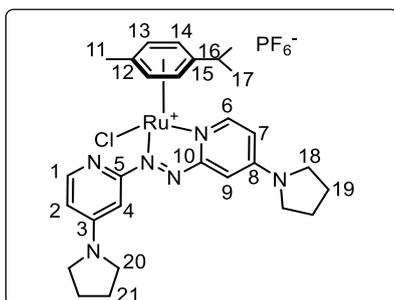
Synthesized according to **general procedure D** using *Z*-**D2** (30 mg, 0.11 mmol) in 5 mL of DCM, $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ (37 mg, 0.055 mmol) in 1.5 mL of DCM and NH_4PF_6 (90 mg, 0.55 mmol). The reaction mixture was partitioned between DCM and H_2O and the aq. phase was extracted with DCM (*ca.* 3×5 mL), the combined organic layers were dried over MgSO_4 , filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford *Z*-**D2-*p*-cym** (75 mg, 0.11 mmol, quant.).

Black red solid; degradation on TLC; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ ppm 8.33 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, H₁), 6.69-6.65 (m, 4H, H₂, H₄), 5.81 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, H₈), 5.61 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, H₉), 3.15 (s, 12H, H₁₃), 2.10 (s, 3H, H₆), 1.89 (sept., $J = 2.0$ Hz, 1H, H₁₁), 1.28 (s, 3H, H₁₂), 1.26 (s, 3H, H₁₂); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ ppm 164.4 (2C, C₅), 157.2 (2C, C₃), 152.0 (2C, C₁), 108.5 (2C, C₄), 100.2 (2C, C₂), 85.6 (2C, C₉), 84.2 (2C, C₈), 39.6 (4C, C₁₃), 31.8 (C₆), 22.5 (2C, C₁₂), 18.7 (C₁₁), 2 C_q not visible; $\Phi_{Z\text{-D2-}p\text{-cym} \rightarrow E\text{-D2-}p\text{-cym}}$ (365 nm) = 8%.

[RuCl(D2)(hmbz)]PF₆ (Z-D2-hmbz)**Chemical Formula:** C₂₆H₃₆ClF₆N₆PRu**Molecular Weight:** 714.10 g.mol⁻¹

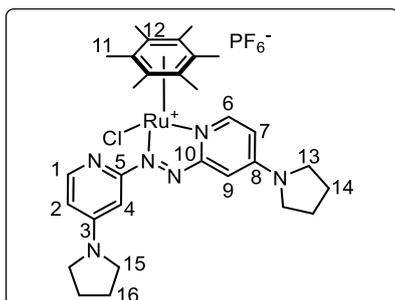
Synthesized according to **general procedure D** using **Z-D2** (30 mg, 0.11 mmol) in 5 mL of DCM, [Ru(hmbz)Cl₂]₂ (40 mg, 0.055 mmol) in 1.5 mL of DCM and NH₄PF₆ (90 mg, 0.55 mmol). The reaction mixture was partitioned between DCM and H₂O and the aq. phase was extracted with DCM (*ca.* 3×5 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford **Z-D2-hmbz** (71 mg, 0.10 mmol, 95% yield).

Dark red solid; crystals suitable for X-Ray analysis were obtained by vapor diffusion of PE in an acetone solution of the complex; degradation on TLC; ¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ ppm 7.91 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, H₁), 6.37-6.31 (m, 4H, H₂, H₄), 2.84 (s, 12H, H₈), 1.77 (s, 18H, H₆); ¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO): δ ppm 164.6 (2C, C₅), 156.9 (2C, C₃), 153.4 (2C, C₁), 108.5 (2C, C₄), 100.5 (2C, C₂), 94.4 (6C, C₇), 39.6 (4C, C₈), 16.3 (6C, C₆); Φ_{Z-D2-hmbz→E-D2-hmbz} (365 nm) = 44%.

[RuCl(D3)(*p*-cym)]PF₆ (*E*-D3-*p*-cym)**Chemical Formula:** C₂₈H₃₆ClF₆N₆PRu**Molecular Weight:** 738.12 g.mol⁻¹

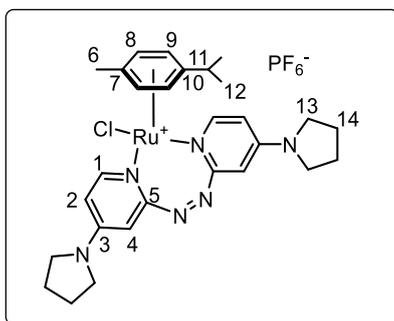
Synthesized according to **general procedure D** using *E*-D3 (35 mg, 0.11 mmol) in 5 mL of DCM, [Ru(*p*-cym)Cl₂]₂ (37 mg, 0.055 mmol) in 1.5 mL of DCM and NH₄PF₆ (90 mg, 0.55 mmol). The reaction mixture was partitioned between DCM and H₂O and the aq. phase was extracted with DCM (*ca.* 3×5 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford *E*-D3-*p*-cym (81 mg, 0.11 mmol, quant.).

Black red solid; degradation on TLC; m.p. 180°C (dec.); **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 8.90 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, H₆), 8.37 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, H₁), 7.82 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H, H₉), 7.02 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H₄), 6.88 (dd, *J* = 7.0, 3.0 Hz, 1H, H₇), 6.83 (dd, *J* = 6.0, 2.0 Hz, 1H, H₂), 6.41 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, H₁₃), 6.33 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, H_{13'}), 6.05 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, H₁₄), 5.99 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, H_{14'}), 3.67-3.59 (m, 4H, H₁₈ or H₂₀), 3.47-3.39 (m, 4H, H₁₈ or H₂₀), 2.67 (sept., *J* = 7.0 Hz, 1H, H₁₆), 2.27 (s, 3H, H₁₁), 2.17-2.13 (m, 4H, H₁₉ or H₂₁), 2.12-2.07 (m, 4H, H₁₉ or H₂₁), 1.06 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, H₁₇), 1.01 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, H_{17'}); **¹³C UDEFT NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 165.7 (C₁₀), 164.9 (C₈), 154.8 (C₅), 154.2 (C₃), 152.8 (C₆), 149.2 (C₁), 114.6 (C₉), 111.5 (C₄), 111.3 (C₇), 108.8 (C₁₂), 108.1 (C₁₅), 99.1 (C₂), 91.9 (C₁₃), 90.2 (C_{13'}), 89.3 (C₁₄), 87.2 (C_{14'}), 48.9 (2C, C₁₈ or C₂₀), 48.3 (2C, C₁₈ or C₂₀), 32.0 (C₁₁), 25.9 (4C, C₁₉ and C₂₁), 22.3 (2C, C₁₇), 19.4 (C₁₆); **IR (ATR):** 2964, 2926, 2874, 1622, 1600, 1533, 1513, 1459, 1438, 1397, 1352, 1279, 1225, 1038, 980, 956, 831, 738 cm⁻¹; **ε (λ = 287 nm, DCM):** 25 400 L·mol⁻¹·cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z:** Calcd for C₂₈H₃₆ClN₆Ru⁺ [M]⁺: 593.1728, found 593.1737.

[RuCl(D3)(hmbz)]PF₆ (*E*-D3-hmbz)**Chemical Formula:** C₃₀H₄₀ClF₆N₆PRu**Molecular Weight:** 766.18 g.mol⁻¹

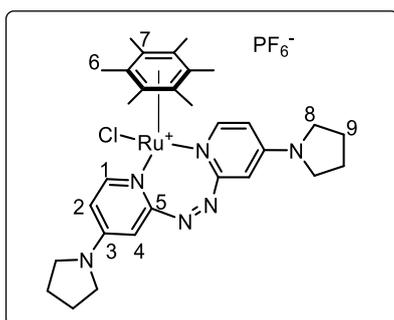
Synthesized according to **general procedure D** using *E*-D3 (35 mg, 0.11 mmol) in 5 mL of DCM, [Ru(hmbz)Cl₂]₂ (40 mg, 0.055 mmol) in 1.5 mL of DCM and NH₄PF₆ (90 mg, 0.55 mmol). The reaction mixture was partitioned between DCM and H₂O and the aq. phase was extracted with DCM (*ca.* 3×5 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford *E*-D3-hmbz (84 mg, 0.11 mmol, quant.).

Black red solid; degradation on TLC; m.p. > 270°C; **¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 8.38 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H₆), 8.23 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H₁), 7.78 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H₉), 7.16 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H₄), 6.99 (dd, *J* = 5.0, 2.0 Hz, 1H, H₇), 6.78 (dd, *J* = 5.0, 2.0 Hz, 1H, H₂), 3.68-3.62 (m, 4H, H₁₃ or H₁₅), 3.48-3.42 (m, 4H, H₁₃ or H₁₅), 2.17-2.14 (m, 4H, H₁₄ or H₁₆), 2.13-2.09 (m, 4H, H₁₄ or H₁₆), 2.05 (s, 18H, H₁₁); **¹³C NMR (125 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm δ 166.7 (C₁₀), 165.0 (C₈), 154.8 (C₅), 154.4 (C₃), 150.0 (C₆), 148.8 (C₁), 113.5 (C₉), 111.6 (C₄), 110.2 (C₇), 101.4 (6C, C₁₂), 101.1 (C₂), 48.3 (4C, C₁₃ and C₁₅), 26.0 (4C, C₁₄ and C₁₆), 15.7 (6C, C₁₁); **IR (ATR):** 2964, 2926, 2868, 1621, 1600, 1534, 1508, 1461, 1437, 1396, 1353, 1280, 1225, 1156, 1039, 981, 829, 738 cm⁻¹; **ε (λ = 288 nm, DCM):** 10 200 L.mol⁻¹.cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z:** Calcd for C₃₀H₄₀ClN₆Ru⁺ [M]⁺: 621.2041, found 621.2048.

[RuCl(D3)(*p*-cym)]PF₆ (Z-D3-*p*-cym)**Chemical Formula:** C₂₈H₃₆ClF₆N₆PRu**Molecular Weight:** 738.12 g.mol⁻¹

Synthesized according to **general procedure D** using Z-D3 (35 mg, 0.11 mmol) in 5 mL of DCM, [Ru(*p*-cym)Cl₂]₂ (37 mg, 0.055 mmol) in 1.5 mL of DCM and NH₄PF₆ (90 mg, 0.55 mmol). The reaction mixture was partitioned between DCM and H₂O and the aq. phase was extracted with DCM (*ca.* 3×5 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford Z-D3-*p*-cym (59 mg, 0.08 mmol, 73% yield).

Black red solid; degradation on TLC; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 8.31 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, H₁), 6.54-6.50 (m, 4H, H₂, H₄), 5.80 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, H₉), 5.60 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, H₈), 3.58-3.23 (m, 16H, H₁₃, H₁₄), 2.04 (s, 3H, H₆), 1.41 (brs, 1H, H₁₁), 1.28 (s, 3H, H₁₂), 1.26 (s, 3H, H₁₂); **¹³C UDEFT NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 164.2 (2C, C₅), 154.3 (2C, C₃), 151.8 (2C, C₁), 109.0 (2C, C₄), 105.3 (C₇), 100.9 (C₁₀), 100.3 (2C, C₂), 85.4 (2C, C₉), 84.1 (2C, C₈), 48.5 (4C, C₁₃), 31.7 (C₆), 25.8 (4C, C₁₄), 22.4 (2C, C₁₂), 18.6 (C₁₁); Φ_{Z-D3-*p*-cym→E-D3-*p*-cym} (365 nm) = 10%.

[RuCl(D3)(hmbz)]PF₆ (Z-D3-hmbz)**Chemical Formula:** C₃₀H₄₀ClF₆N₆PRu**Molecular Weight:** 766.18 g.mol⁻¹

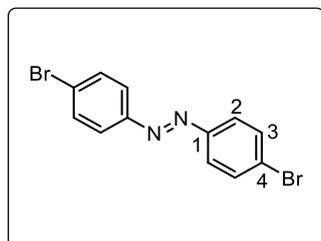
Synthesized according to **general procedure D** using Z-D3 (35 mg, 0.11 mmol) in 5 mL of DCM, [Ru(hmbz)Cl₂]₂ (40 mg, 0.055 mmol) in 1.5 mL of DCM and NH₄PF₆ (90 mg, 0.55 mmol). The reaction mixture was partitioned between DCM and H₂O and the aq. phase was extracted with DCM (*ca.* 3×5 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the

solvent removed under reduced pressure to afford *Z*-**D3-hmbz** (77 mg, 0.10 mmol, 89% yield).

Black red solid; degradation on TLC; **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 8.18 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, H₁), 6.51-6.46 (m, 4H, H₂, H₄), 3.68-3.23 (m, 16H, H₁₃, H₁₄), 2.06 (s, 18H, H₆); **¹³C UDEFT NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO):** δ ppm 164.4 (2C, C₅), 154.1 (2C, C₃), 153.3 (2C, C₁), 108.9 (2C, C₄), 100.5 (2C, C₂), 94.2 (6C, C₇), 48.4 (4C, C₈), 25.9 (4C, C₉), 16.2 (6C, C₆); $\Phi_{Z\text{-D3-hmbz} \rightarrow E\text{-D3-hmbz}}$ (365 nm) = 41%.

II.3. Préparation des molécules décrites au chapitre IV

(E)-1,2-bis(4-bromophenyl)diazene (2-azo)^{101,118} – CAS registry number : 1601-98-5



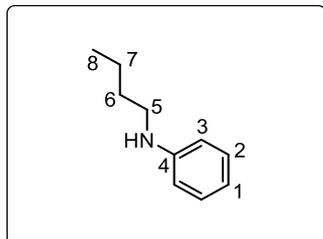
Chemical Formula: C₁₂H₈Br₂N₂
Molecular Weight: 340.02 g.mol⁻¹

A mixture of KMnO₄ (1.00 g, 6.40 mmol, 3.2 eq) and FeSO₄·7H₂O (1.00 g, 3.60 mmol, 1.8 eq) was gently grinded in a mortar until a homogeneous powder is obtained. This solid was then added to a solution of 4-bromo-aniline **2-NH₂** (344 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq) in DCM (20 mL), and the mixture was stirred at 40°C for 16h. After cooling to room temperature, the solid was filtered through Celite and washed with DCM. The filtrate was dried over anhydrous MgSO₄, concentrated under reduced pressure and the residue was purified by silica gel chromatography (PE) to afford **2-azo** (81 mg, 0.24 mmol, 24%).

Orange solid; **Rf**: 0.26 (PE); **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)**: δ ppm 7.78 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, H₃), 7.63 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, H₂); **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)**: δ ppm 151.4 (2C, C₄), 132.6 (2C, C₃), 126.0 (2C, C₁), 124.7 (2C, C₂); **IR (ATR)**: 1571, 1472, 1400, 1282, 1155, 1064, 1006, 835, 822, 816, 794, 759, 751, 712, 691, 685, 677 cm⁻¹.

¹¹⁸ N. A. Noureldin, *Synthesis* **1999**, 6, 939-942.

***N*-butylaniline (3-butyl)**¹¹⁹ – CAS registry number : 1126-78-9

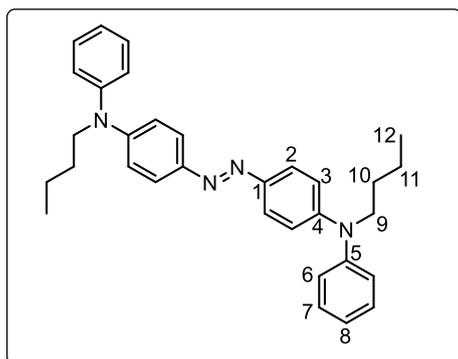


Chemical Formula: C₁₀H₁₅N
Molecular Weight: 149.24 g.mol⁻¹

A pyrex screw tube charged with CsOAc (220 mg, 1.14 mmol, 2.5 eq) and CuI (87 mg, 0.46 mmol, 1.0 eq) was purged with argon. To the mixture were added degassed DMF (0.46 mL), iodobenzene **3-I** (51 μ L, 0.46 mmol, 1.0 eq) and *n*-butylamine (90 μ L, 0.92 mmol, 2.0 eq). The reaction mixture was stirred and placed in an oil bath pre-heated at 90 °C. After a few hours the solution turned to deep blue, and stirring at 90°C was maintained for 16h overall. After cooling to room temperature, EtOAc, aq. NH₄Cl solution and sat. aq. NaCl solution were added. The mixture was shaken vigorously to dissolve the precipitate, the layers were separated and aq. layer was extracted twice with EtOAc. The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered, concentrated under reduced pressure and the residue was purified by silica gel chromatography (PE/DCM: 8/2), to afford **3-butyl** (68 mg, 0.46 mmol, quant.).

Colorless oil; **Rf**: 0.24 (PE/DCM: 8/2); **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)**: δ ppm 7.18 (td, J = 7.5, 1.0 Hz, 2H, H₂), 6.69 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H₁), 6.59 (dd, J = 7.5, 1.0 Hz, 2H, H₃), 3.59 (br. s, 1H, NH), 3.10 (t, J = 7.0 Hz, 2H, H₅), 1.63-1.55 (m, 2H, H₆), 1.46-1.37 (m, 2H, H₇), 0.94 (t, J = 7.3 Hz, 3H, H₈); **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)**: δ ppm 148.7 (C₄), 129.4 (2C, C₂), 117.3 (C₁), 112.9 (2C, C₃), 43.9 (C₅), 31.9 (C₆), 20.5 (C₇), 14.1 (C₈); **IR (ATR)**: 2957, 2929, 2861, 1603, 1558, 1541, 1510, 1503, 1478, 1430, 1322, 1262, 1179, 1152, 1090, 1023, 993, 867, 801, 769, 748, 692 cm⁻¹.

¹¹⁹ C. Ikeda, A. Satake, Y. Kobuke, *Org. Lett.* **2003**, 26, 4935-4938.

(E)-4,4'-(diazene-1,2-diyl)bis(N-butyl-N-phenylaniline) (M1)

Chemical Formula: C₃₂H₃₆N₄
Molecular Weight: 476.67 g.mol⁻¹

A pyrex screw tube charged with Pd₂(dba)₃ (28 mg, 0.031 mmol, 2 mol%), RuPhos (36 mg, 0.077 mmol, 5 mol%) and *t*-BuONa (36 mg, 0.36 mmol, 2.4 eq) was purged with argon. THF (6 mL), **2-azo** (50 mg, 0.15 mmol, 0.5 eq) and **3-butyl** (27 mg, 0.18 mmol, 1.2 eq) were added and the mixture was stirred at 85°C for 18h. After cooling to room temperature, water and DCM were added, the layers were separated and aq. layer was extracted twice with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered, concentrated under reduced pressure and the residue was purified by silica gel chromatography (PE/EA: 9/1) to afford **M1** (44 mg, 0.092 mmol, 61%).

Orange oil; **Rf**: 0.74 (PE/EA: 9/1); **¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 7.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H₃), 7.43 (d, *J* = 8.5 Hz 4H, H₂), 7.26 (dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 4H, H₇), 7.19 (td, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 2H, H₈), 6.91 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H, H₆), 3.82 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, H₉), 1.73-1.65 (m, 4H, H₁₀), 1.45-1.38 (m, 4H, H₁₁), 0.93 (br. t, *J* = 7.3 Hz, 6H, H₁₂); **¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO)**: δ ppm 151.1 (2C, C₄), 147.9 (2C, C₅), 146.3 (2C, C₁), 130.7 (2C, C₃), 126.5 (2C, C₇), 125.5 (2C, C₂), 124.7 (2C, C₈), 116.8 (2C, C₆), 52.9 (2C, C₉), 30.1 (2C, C₁₀), 20.9 (2C, C₁₁), 14.3 (2C, C₁₂); **IR (ATR)**: 2958, 2920, 2850, 1581, 1504, 1489, 1381, 1365, 1288, 1246, 1215, 1146, 1111, 1068, 1022, 825, 802, 729, 698 cm⁻¹; **HRMS (ESI) m/z**: Calcd for C₃₂H₃₇N₄ [M + H]⁺: 477.3018, found 477.3013.

Annexes

I. Optimisation des paramètres DFT et TD-DFT (chapitre II et III)

Une optimisation de géométrie des complexes *E*-**C9**, *Z*-**C14**, *E*-**D1-p-cym** et *Z*-**D2-hmbz** a été réalisée en utilisant les bases LANL2DZ et LANL2TZ(f) et les structures obtenus comparées à celles déterminées par DRX (Figure 58, Tableau 16 et Tableau 17). Les deux bases conduisant à des résultats comparables, nous avons privilégié l'utilisation de LANL2DZ, moins exigeante en ressource de calculs.

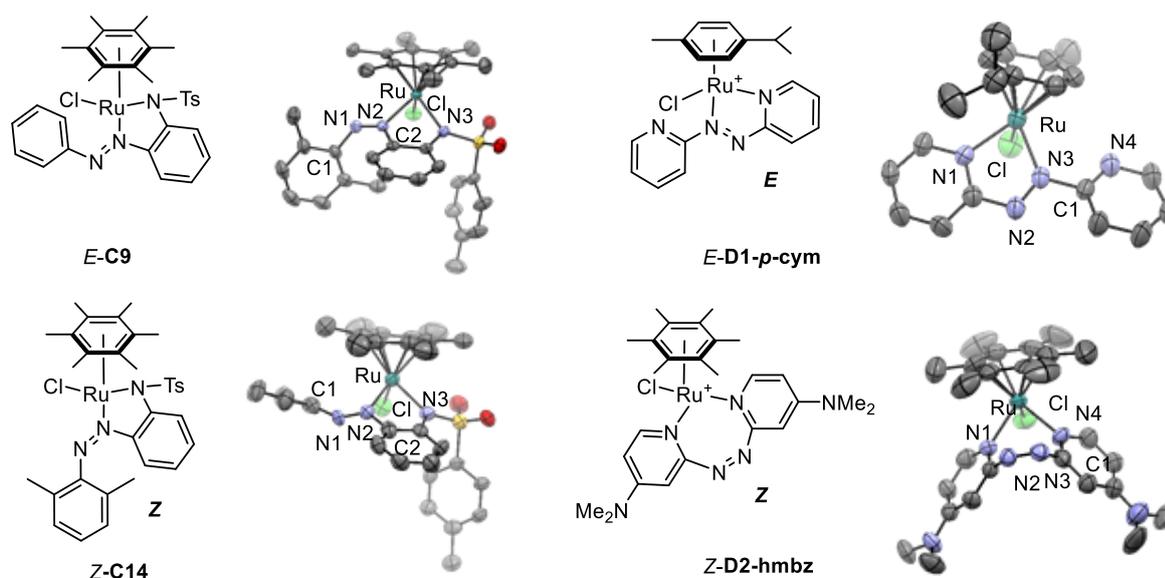


Figure 58 : Complexes cristallisés utilisés pour l'évaluation des paramètres DFT et leurs structures par DRX.

Tableau 16 : Comparaison des longueurs de liaison et des angles sur les complexes de ruthénium portant des ligands azobenzènes.

	<i>E</i> - C9			<i>Z</i> - C14		
	DRX	calc. [b]	calc. [c]	DRX	calc. [b]	calc. [c]
Ru-N2 ^[a]	2,051	2,082	2,085	2,101	2,126	2,130
Ru-N3 ^[a]	2,130	2,108	2,113	2,116	2,104	2,108
N1-N2 ^[a]	1,263	1,261	1,262	1,281	1,263	1,264
Ru-cent. ^{[a],[d]}	1,687	1,815	1,783	1,818	1,837	1,804
N1-Ru-N3 ^[a]	76,3	77,4	77,1	77,4	77,9	77,6
N2-Ru-Cl ^[a]	86,0	86,8	86,5	94,5	92,3	92,0
C1-N2-N3-C2 ^[a]	121,4	124,8	124,7	120,8	124,7	124,7

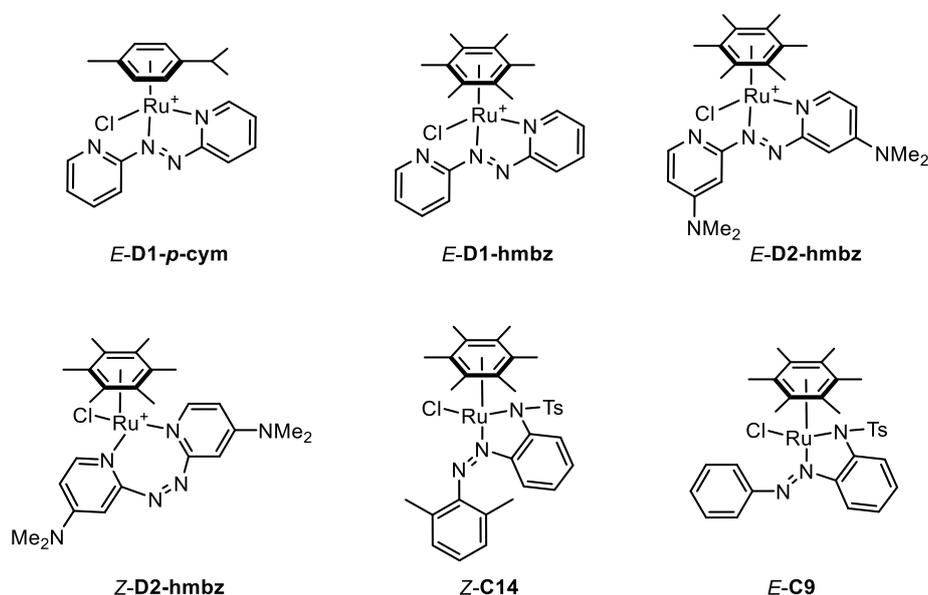
[a] longueur des liaisons en Å, angles en deg. [b] B3LYP/6-311G(d,p){C,H,O,N,S,Cl}/LANL2DZ{Ru}. [c] B3LYP/6-311G(d,p){C,H,O,N,S,Cl}/LANL2TZ(f){Ru}. [d] centroïde

Tableau 17 : Comparaison des longueurs de liaison et des angles sur les complexes de ruthénium portant des ligands azobispyridines.

	<i>E-D1-p-cym</i>			<i>Z-D2-hmbz</i>		
	DRX	calc. [b]	calc. [c]	DRX	calc. [b]	calc. [c]
Ru-N1 ^[a]	2,035	2,076	2,078	2,131	2,165	2,170
Ru-N3 ^[a]	2,046	2,066	2,069	*	*	*
Ru-N4 ^[a]	*	*	*	2,136	2,167	2,172
N2-N3 ^[a]	1,267	1,268	1,269	1,226	1,237	1,237
Ru-cent. ^{[a],[d]}	1,719	1,824	1,790	1,679	1,790	1,762
N1-Ru-N4 ^[a]	*	*	*	82,6	81,5	81,6
N1-Ru-N3 ^[a]	75,2	75,3	75,1	*	*	*
N1-Ru-Cl ^[a]	83,7	83,7	83,8	85,8	86,5	86,1
N2-N3-C1-N4 ^[a]	154,5	154,4	153,5	72,1	64,7	64,7

[a] longueur des liaisons en Å, angles en deg. [b] B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,Cl}/LANL2DZ{Ru}. [c] B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,Cl}/LANL2TZ(f){Ru}. [d] centroïde

Des calculs TD-DFT ont été réalisés sur les complexes *E-D1-p-cym*, *E-D1-hmbz*, *Z-D4-hmbz*, *Z-C14* et *E-C9* dont la géométrie a été préalablement optimisée au niveau B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,Cl}/LANL2DZ{Ru} en comparant les fonctionnelles PBE0 et CAM-B3LYP. Les résultats obtenus avec CAM-B3LYP montrent un décalage vers le bleu (entre 20 et 50 nm) des transitions calculées, notre choix s'est donc porté sur l'utilisation de PBE0.

**Figure 59** : Complexes modélisés pour l'optimisation de la TD-DFT.

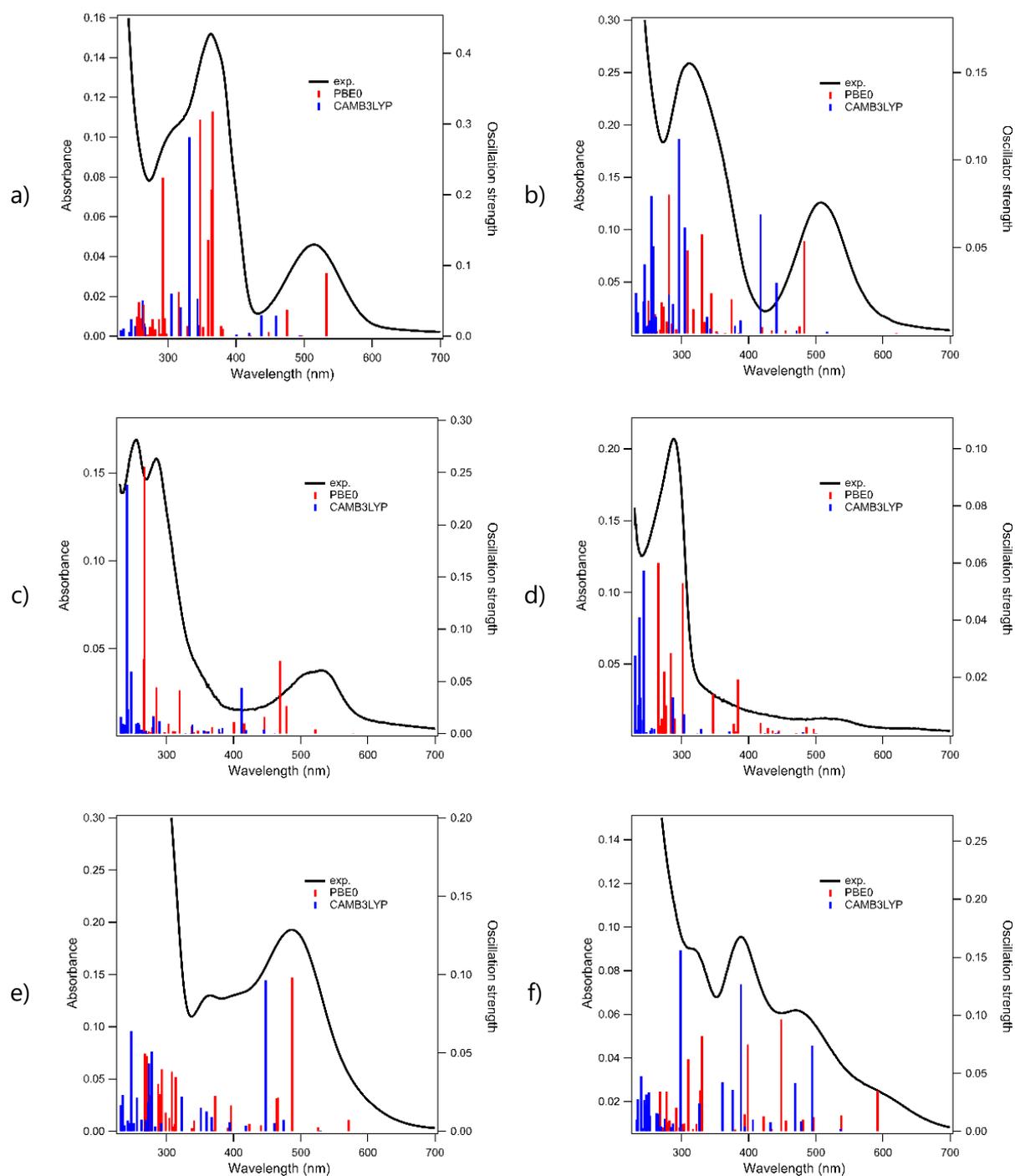


Figure 60 : Spectre d'absorption expérimental (noir) et TD-DFT des complexes a) *E-D1-p-cym*, b) *E-D1-hmbz*, c) *Z-D4-hmbz*, d) *Z-C14* et f) *E-C9* au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}://{C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru} (rouge) et TD-CAMB3LYP/6-311+G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru} //B3LYP/6-311G(d,p) {C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru} (bleu).

II. Spectres d'absorption, TD-DFT et NTO des complexes arène-ruthénium(II) portant un ligand azobenzène *o*-sulfonamide

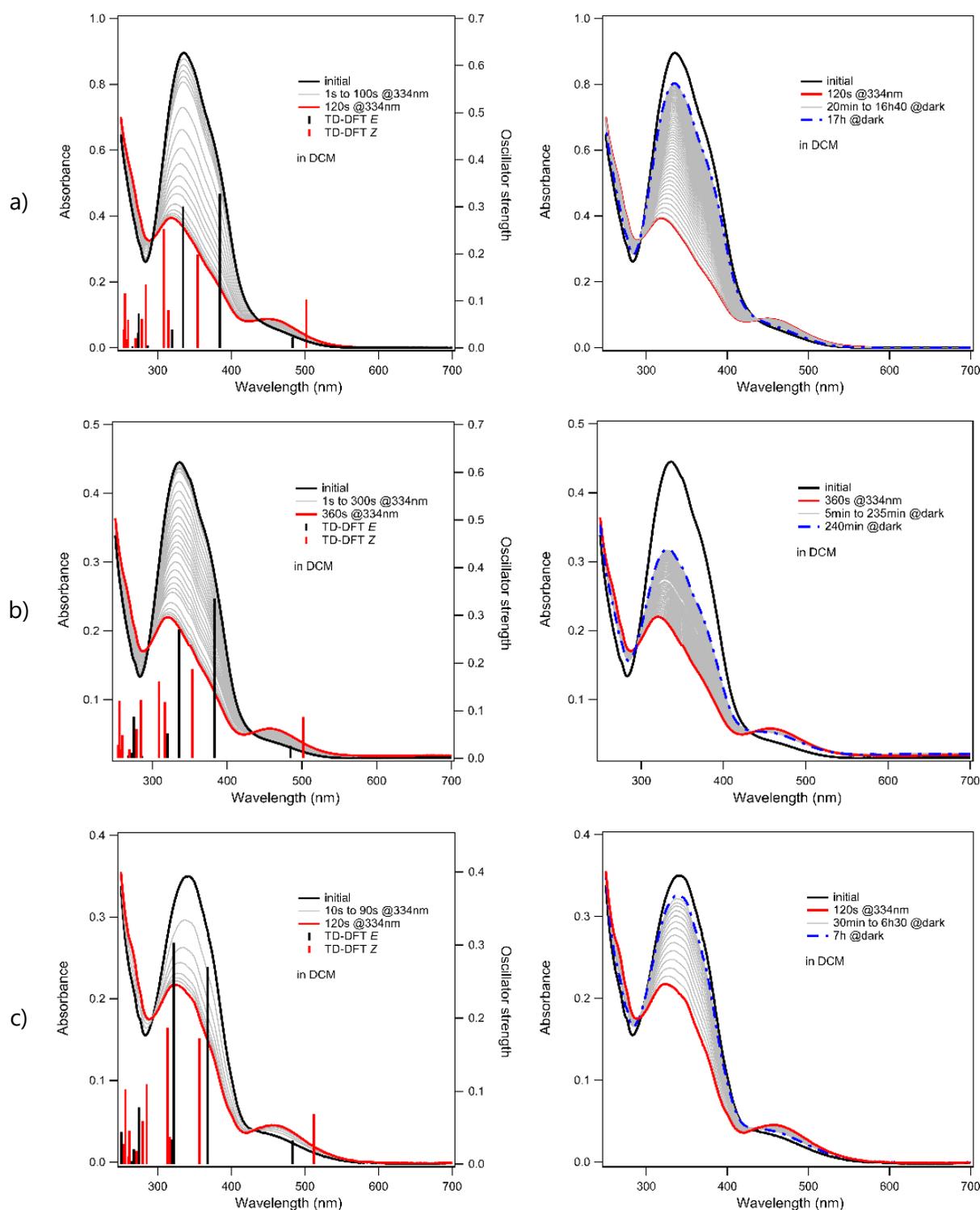


Figure 61 : Évolution du spectre d'absorption des proligands a) *E*-**C5**, b) *E*-**C6** et c) *E*-**C8** après irradiation puis retour à ta dans le dichlorométhane et transitions électroniques calculées par TD-DFT des isomères *E* et *Z* de **C5**, **C6** et **C8** au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-611G(d,p).

Tableau 18 : Paires d'orbitales naturelles de transition (NTO) des isomères *E* et *Z* de **C5**, **C6** et **C8** de « trou » (gauche) vers « particule » (droite) pour les transitions électroniques majoritaires calculées par TD-DFT au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-611G(d,p).

<i>E</i> - C5	334 nm $\pi \rightarrow \pi^*$			<i>Z</i> - C5	308 nm $\pi \rightarrow \pi^*$		
	384 nm $\pi \rightarrow \pi^*$				354 nm $\pi \rightarrow \pi^*$		
	483 nm $n \rightarrow \pi^*$				502 nm $n \rightarrow \pi^*$		
<i>E</i> - C6	335 nm $\pi \rightarrow \pi^*$			<i>Z</i> - C6	309 nm $\pi \rightarrow \pi^*$		
	383 nm $\pi \rightarrow \pi^*$				353 nm $\pi \rightarrow \pi^*$		
	485 nm $n \rightarrow \pi^*$				502 nm $n \rightarrow \pi^*$		
<i>E</i> - C8	322 nm $\pi \rightarrow \pi^*$			<i>Z</i> - C8	313 nm $\pi \rightarrow \pi^*$		
	368 nm $\pi \rightarrow \pi^*$				357 nm $\pi \rightarrow \pi^*$		
	483 nm $n \rightarrow \pi^*$				512 nm $n \rightarrow \pi^*$		

Tableau 19 : Paires d'orbitales naturelles de transition (NTO) des isomères *E* et *Z* de **C9** et **C14** de « trou » (gauche) vers « particule » (droite) pour les transitions électroniques majoritaires calculées par TD-DFT au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}//B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}.

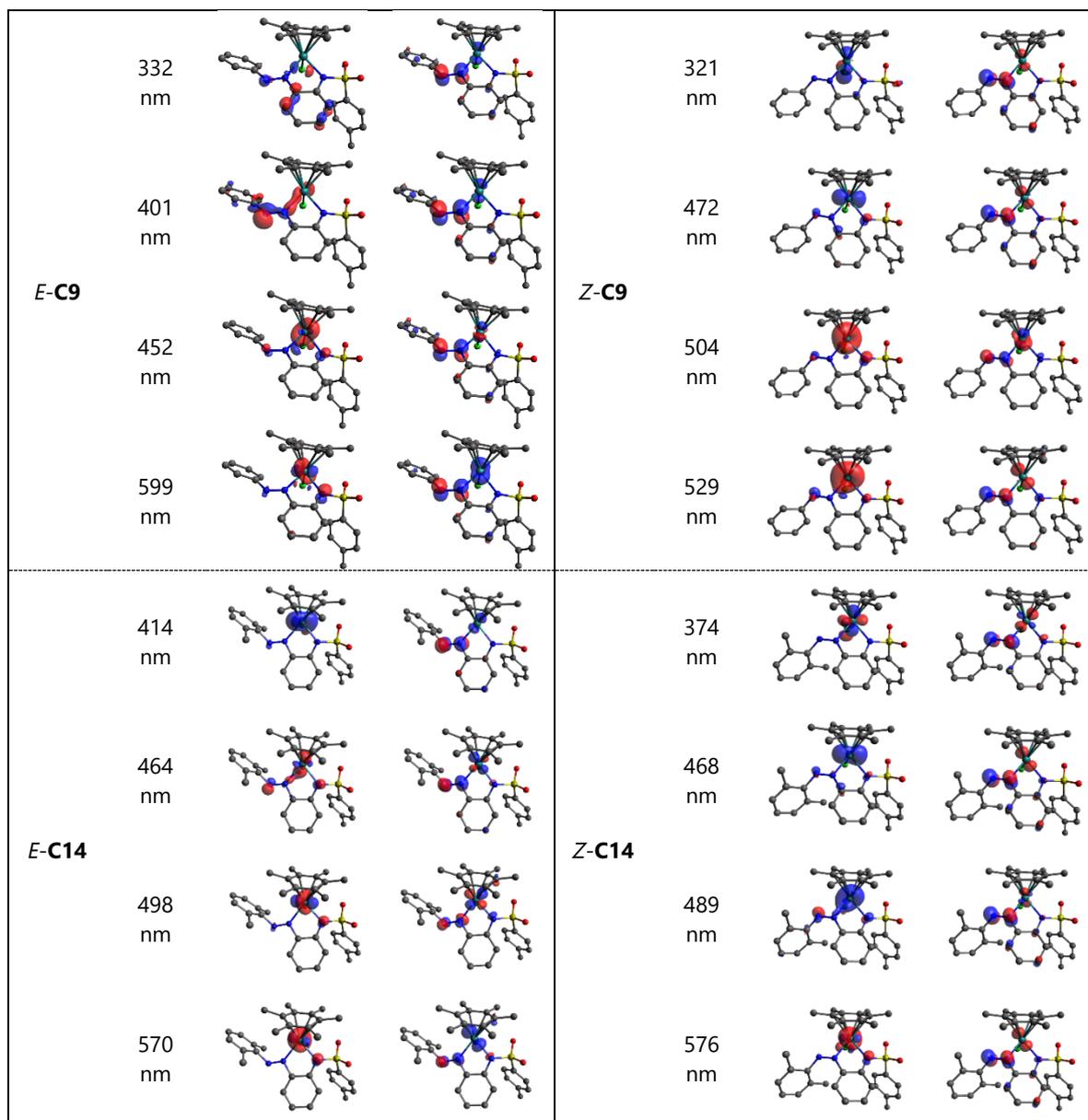


Tableau 20 : Paires d'orbitales naturelles de transition (NTO) des isomères *E* et *Z* de **C10** et **C11** de « trou » (gauche) vers « particule » (droite) pour les transitions électroniques majoritaires calculées par TD-DFT au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru} // B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}.

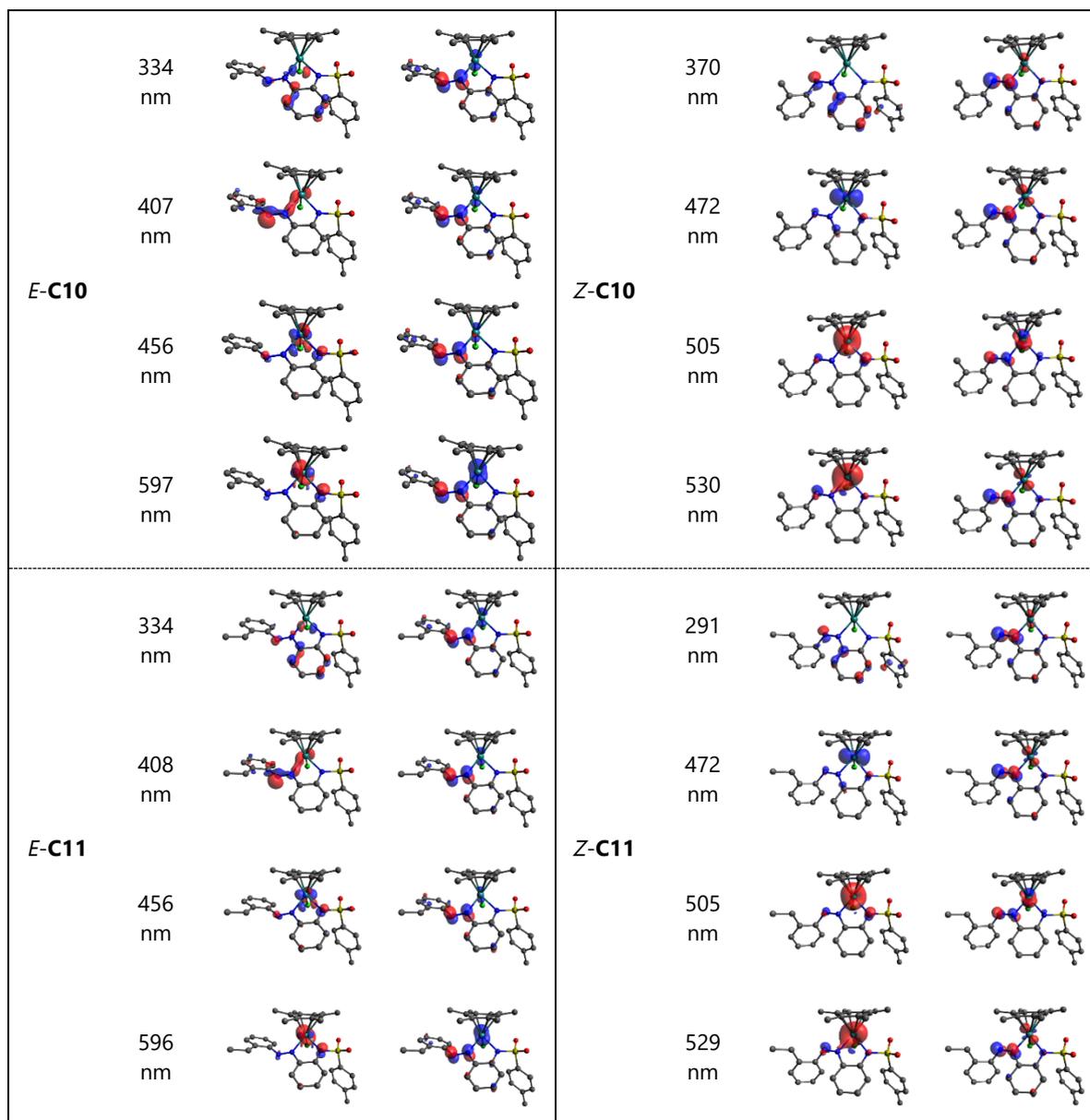
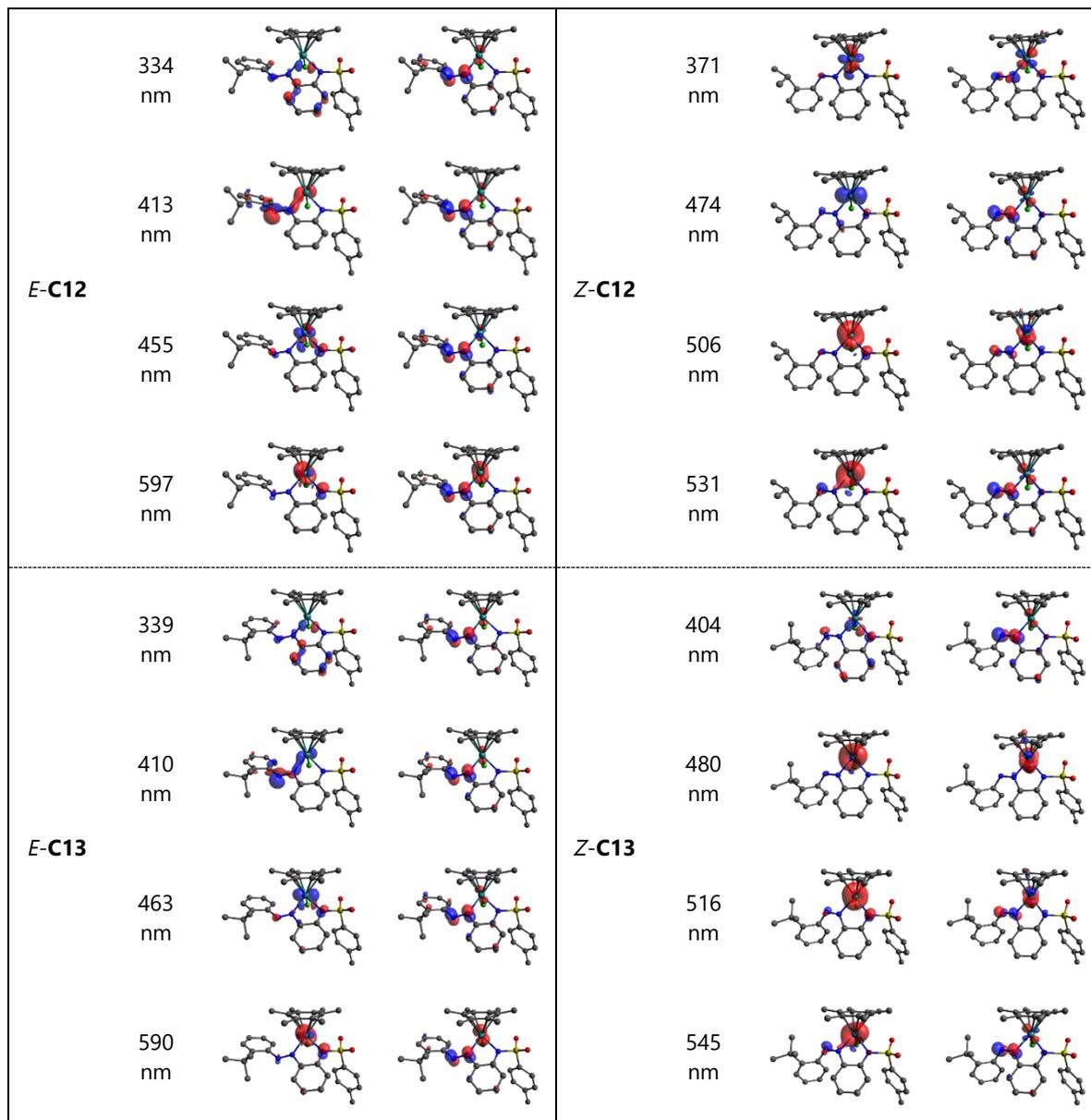


Tableau 21 : Paires d'orbitales naturelles de transition (NTO) des isomères *E* et *Z* de **C10** et **C11** de « trou » (gauche) vers « particule » (droite) pour les transitions électroniques majoritaires calculées par TD-DFT au niveau TD-PBE0/6-311+G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru} // B3LYP/6-311G(d,p){C,H,N,S,O,Cl}/LANL2DZ{Ru}.



Références bibliographiques

- [1] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.
- [2] K. Nakatani, J. Piard, P. Yu, R. Métivier, Photochromic materials: preparation, properties and applications, 1st Edition, Tian H., Zhang J. (eds.), Wiley-VCH, **2016**
- [3] F. Hamon, F. Djedaini-Pilard, F. Barbot, C. Len, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10105–10123.
- [4] S. Wiedbrauk, H. Dube, *Tet. Lett.* **2015**, *56*, 4266–4274.
- [5] Z. Li, C. He, Z. Lu, P. Li, Y.-P. Zhu, *Dyes Pigm.* **2020**, *182*, 108623.
- [6] M. A. L. Sheepwash, R. H. Mitchell, C. Bohne, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4693–4700.
- [7] a) T. Hirakura, Y. Nomura, Y. Aoyama, K. Akiyoshi, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1804–1809, b) L. Kortekaas, W. R. Browne, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3406–3424.
- [8] L. Gobbi, P. Seiler, F. Diederich, V. Gramlich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 743–777.
- [9] M. Kathan, S. Hecht, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5536–5550.
- [10] Revues sur les complexes photochromes de métaux: a) H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1468–1475, b) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 463–488, c) C.-C. Ko, V. W.-W. Yam, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 149–159, d) I. Chakraborty, S. J. Carrington, P. K. Mascharak, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2603–2611, e) H. Nishihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2004**, *77*, 407–428, f) S. Kume, H. Nishihara, *Dalton Trans.* **2008**, *25*, 3260–3271, g) M. Akita, *Organometallics* **2011**, *30*, 43–51, h) B. Tylkowski, A. Trojanowska, V. Marturano, M. Nowak, L. Marciniak, M. Giamberini, V. Ambroggi, P. Cerruti, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *351*, 205–217, i) S. Samanta, P. Ghosh, S. Goswami, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2213.
- [11] R. T. F. Jukes, B. Bozic, F. Hartl, P. Belser, L. De Cola, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8326–8341.
- [12] R. T. F. Jukes, B. Bozic, P. Belser, L. De Cola, F. Hartl, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1711–1721.
- [13] N. Vilà, G. Royal, F. Loiseau, A. Deronzier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10581–10591.
- [14] M. Jacquet, F. Lafolet, S. Cobo, F. Loiseau, A. Bakkar, M. Boggio-Pasqua, E. Saint-Aman, G. Royal, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4357–4368.
- [15] M. Jacquet, L. M. Uriarte, F. Lafolet, M. Boggio-Pasqua, M. Sliwa, F. Loiseau, E. Saint-Aman, S. Cobo, G. Royal, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2682–2688.
- [16] A. Mulas, X. He, Y.-M. Hervault, L. Norel, S. Rigaut, C. Lagrost, *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 10205–10214.
- [17] M. C. Walkey, L. T. Byrne, M. J. Piggott, P. J. Low, G. A. Koutsantonis, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8812–8815.
- [18] A. J. Teator, H. Shao, G. Lu, P. Liu, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2017**, *36*, 490–497.
- [19] Y. Tanaka, T. Ishisaka, A. Inagaki, T. Koike, C. Lapinte, M. Akita, *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 4762–4776.
- [20] A. Vlasceanu, C. L. Andersen, C. R. Parker, O. Hammerich, T. J. Morsing, M. Jevric, S. Lindbaek Broman, A. Kadziola, M. B. Nielsen, *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 7514–7523.
- [21] A. Moriuchi, K. Uchida, A. Inagaki, M. Akita, *Organometallics* **2005**, *24*, 6382–6392.
- [22] D. Phapale, D. Das, *J. Organomet. Chem.* **2020**, *913*, 121203.
- [23] C. Deo, N. Bogliotti, R. Métivier, P. Retailleau, J. Xie, *Organometallics* **2015**, *34*, 5775–5784.
- [24] C. Deo, H. Wang, N. Bogliotti, Y. Zang, P. Retailleau, X.-P. He, J. Li, J. Xie, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *820*, 111–119.
- [25] a) I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 347–356, b) G. Mayer, A. Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *118*, 5020–5042.
- [26] Revues sur le photocontrôle de la réactivité chimique: a) R. S. Stoll, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5054–5075, b) V. Blanco, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5341–5370, c) G. Romanazzi, L. Degennaro, P. Mastrolilli, R. Luisi, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4100–4114, d)

- D. Majee, S. Presolski, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 2244–2252, e) M. Vltaković, B. S. L. Collins, B. L. Feringa, *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 17080–17111, f) J. Choudhury, S. Semwal, *Synlett* **2018**, *29*, 141–147, g) B. M. Neilson, C. W. Bielawski, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1874–1885, h) H. D. Samachetty, N. R. Branda, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2351–2359, i) O. Galangau, L. Norel, S. Rigaut, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 17879–17891.
- [27] M. V. Peters, R. S. Stoll, A. Kühn, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5968–5972.
- [28] K. Grill, H. Dube, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19300–19307.
- [29] C. Fu, J. Xu, C. Boyer, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7126–7129.
- [30] R. Mizutsu, R. Asato, C. J. Martin, M. Yamada, Y. Nishikawa, S. Katao, M. Yamada, T. Nakashima, T. Kawai *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20043–20047.
- [31] C. Deo, N. Bogliotti, P. Retailleau, J. Xie, *Organometallics* **2016**, *35*, 2694–2700
- [32] S. Bellotto, R. Reuter, C. Heinis, H. A. Wegner, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9826–9834.
- [33] P. Viehmann, S. Hecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1825–1830.
- [34] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. E. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *465*, 226–229.
- [35] R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4775–4777.
- [36] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422.
- [37] E. Niknam, F. Panahi, A. Khalafi-Nezhad, *J. Organomet. Chem.* **2021**, *935*, 121676–121687.
- [38] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.
- [39] M. Dommaschk, M. Peters, F. Gutzeit, C. Schütt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, S. Tiwari, C. Riedel, S. Boretius, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7552–7555.
- [40] J. Ludwig, J. Gröbner, M. Dommaschk, L. M. Huber, M. K. Peters, J.-B. Hövener, R. Herges, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2020**, *24*, 480–488.
- [41] V.W.-W. Yam, Y. Yang, J. Zhang, B.W.-K. Chu, N. Zhu, *Organometallics* **2001**, *20*, 4911–4918
- [42] S. Megow, H.-L. Fitschen, F. Tuczek, F. Temps, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 6048–6054.
- [43] A. Telleria, J. Pérez-Miqueo, A. Altube, E. García-Lecina, A. de Cózar, Z. Freixa, *Organometallics* **2015**, *34*, 5513–5529.
- [44] H. Ren, P. Yang, F. M. Winnik, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 5955–5961.
- [45] S. J. Dougan, M. Melchart, A. Habtemariam, S. Parsons, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10882–10894.
- [46] A. H. Velders, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, D. de Vos, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2966–2967.
- [47] A. C. G. Hotze, M. Bacac, A. H. Velders, B. A. J. Jansen, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 1743–1750.
- [48] D. K. Maity, A. Dey, S. Ghosh, A. Halder, P. P. Ray, D. Ghoshal, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 251–263.
- [49] S. Kulovi, S. Dalbera, S. K. Dey, S. Maiti Choudhury, H. Puschmann, E. Zangrando, S. Dalai, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 5233–5242.
- [50] F. Arslan Biçer, S. Yildirim, W. Kaim, M. Bublin, *J. Coord. Chem.* **2017**, *70*, 2853–2869.
- [51] Q.-X. Zhou, Y. Zheng, T.-J. Wang, Y.-J. Chen, K. Li, Y.-Y. Zhang, C. Li, Y.-J. Hou, X.-S. Wang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10684–10686.
- [52] G. Pourrieux, F. Fagalde, I. Romero, X. Fontrodona, T. Parella, N. E. Katz, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4084–4091.
- [53] V. W.-W. Yam, V. C.-Y. Lau, L.-X. Wu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1461–1468.
- [54] F. Haque, A. Halder, S. Ghosh, D. Ghoshal, *Polyhedron* **2019**, *161*, 289–297.
- [55] B. Santra, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 1866–1871.

- [56] M.-X. Li, X.-Q. Wang, Z.-X. Wang, M. Shao, S. Zhu, X. He, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *446*, 143–149.
- [57] P. Rajakannu, R. Howlader, A. C. Kalita, R. J. Butcher, R. Murugavel, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 55–66.
- [58] M. Bardají, M. Barrio, P. Espinet, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2570–2577.
- [59] W.-Y. Wong, S.-H. Cheung, S.-M. Lee, S.-Y. Leung, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 36–45.
- [60] A. Das, T. M. Scherer, A. D. Chowdhury, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1675–1684.
- [61] F. Arslan, H. Ölmez, M. Odabaşoğlu, O. Büyükgüngör, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1641–1644.
- [62] S. Sengupta, I. Chakraborty, A. Chakravorty, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *6*, 1157–1160.
- [63] A. Dogan, B. Sarkar, A. Klein, F. Lissner, T. Schleid, J. Fiedler, S. Zálíš, V. K. Jain, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5973–5980.
- [64] S. Maity, S. Kundu, T. Weyhermüller, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1300–1313.
- [65] Y. Karaman, N. Menek, F. A. Bicer, H. Olmez, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 3106–3116.
- [66] N. E. Clayman, M. A. Manumpil, B. D. Matson, S. Wang, A. H. Slavney, R. Sarangi, H. I. Karunadasa, R. M. Waymouth, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10856–10860.
- [67] O. Theilmann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Organometallics* **2009**, *28*, 2799–2807.
- [68] D. A. Baldwin, A. B. P. Lever, R. V. Parish, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 107–115.
- [69] N. Campbell, A. W. Henderson, D. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1281–1285.
- [70] Jung, F. H., *WO2006/040522 A1* **2006**, 88.
- [71] D. Maiti, B. P. Fors, J. L. Henderson, Y. Nakamura, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 57–68.
- [72] A. Kinens, S. Balkaitis, E. Suna, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 12449–12459.
- [73] C. Grondal, *Synlett* **2003**, *10*, 1568–1569.
- [74] J. Long, D. Kumar, C. Deo, P. Retailleau, G. Dubacheva, G. Royal, J. Xie, N. Bogliotti *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 9563–9570.
- [75] C. Zhang, Y. Yan, Y. S. Zhao, J. Yao, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3448–3458.
- [76] S. Wu, S. Duan, Z. Lei, W. Su, Z. Zhang, K. Wang, Q. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5202–5209.
- [77] A. Kravchenko, A. Shevchenko, V. Ovchinnikov, A. Priimagi, M. Kaivola, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4174–4177.
- [78] T. J. Kucharski, N. Ferralis, A. M. Kolpak, J. O. Zheng, D. G. Nocera, J. C. Grossman, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 441–447.
- [79] L. Dong, Y. Feng, L. Wang, W. Feng, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7339–7368.
- [80] M. Baroncini, S. D'Agostino, G. Bergamini, P. Ceroni, A. Comotti, P. Sozzani, I. Bassanetti, F. Grepioni, T. M. Hernandez, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 634–640.
- [81] S. Honda, T. Toyota, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–8.
- [82] Y. Deng, J. Ling, M. Li, *Nanoscale* **2018**, *10*, 6781–6800.
- [83] E. Mabrouk, D. Cuvelier, F. Brochard-Wyart, P. Nassoy, M.-H. Li, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 7294–7298.
- [84] J. Shin, J. Sung, M. Kang, X. Xie, B. Lee, K. M. Lee, T. J. White, C. Leal, N. R. Sottos, P. V. Braun, D. G. Cahill, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 5973–5978.
- [85] K. M. Lee, D. H. Wang, H. Koerner, R. A. Vaia, L. Tan, T. J. White, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 4117–4121.
- [86] D. Acierno, E. Amendola, V. Bugatti, S. Concilio, L. Giorgini, P. Iannelli, S. P. Piotta, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6418–6423.

- [87] H. Zhou, C. Xue, P. Weis, Y. Suzuki, S. Huang, K. Koynov, G. K. Auernhammer, R. Berger, H. Butt, S. Wu, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 145–151.
- [88] M. Liu, L. Yin, L. Wang, T. Miao, X. Cheng, Y. Wang, W. Zhang, X. Zhu, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1806–1811.
- [89] L. Fang, H. Zhang, Z. Li, Y. Zhang, Y. Zhang, H. Zhang, *Macromolecules* **2013**, *46*, 7650–7660.
- [90] S. Iba, T. Ishida, F. Sanda, *Polym. Bull.* **2020**, *77*, 1121–1134.
- [91] X. Xue, J. Zhu, W. Zhang, Z. Zhang, X. Zhu, *Polymer* **2009**, *50*, 4512–4519.
- [92] M. Hirano, S. Yakabe, H. Chikamori, J. H. Clark, T. Morimoto, *J. Chem. Res.* **1998**, *12*, 770–771.
- [93] N. A. Noureldin, J. W. Bellegarde, *Synthesis* **1999**, *6*, 939–942.
- [94] M. H. Lee, B. K. Cho, J. Yoon, J. S. Kim, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4515–4518.
- [95] A. Khan, S. Hecht, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 4764–4774.
- [96] J. H. Kim, J. H. Park, Y. K. Chung, K. H. Park, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2412–2418.
- [97] S. Wiktorowicz, R. Duchene, H. Tenhu, V. Aseyev, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4693–4700.
- [98] L. Wang, X. Pan, Y. Zhao, Y. Chen, W. Zhang, Y. Tu, Z. Zhang, J. Zhu, N. Zhou, X. Zhu, *Macromolecules* **2015**, *48*, 1289–1295.
- [99] J.-X. Zhou, X.-S. Luo, X. Liu, Y. Qiao, P. Wang, D. Mecerreyes, N. Bogliotti, S.-L. Chen, M.-H. Huang, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 5608–5612.
- [100] N. A. Noureldin, J. W. Bellegarde, *Synthesis* **1999**, *6*, 939–942.
- [101] J. Sivamani, R. Balasaravanan, K. Duraimurugan, A. Siva *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, *15*, 211–218.
- [102] K. Okano, H. Tokuyama, T. Fukuyama, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4987–4990.
- [103] R. Ichikawa, E. Nagata, H. Nakano, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 2934–2937.
- [104] Y. Kitamura, R. Ichikawa, H. Nakano, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 90–95.
- [105] J. P. Launay, M. Turrel-Pagis, J. Francois. Lipskier, V. Marvaud, C. Joachim, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1033–1038.
- [106] M. Dong, A. Babalhavaeji, M. J. Hansen, L. Kálmán, G. A. Woolley, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12981–12984.
- [107] M. Dong, A. Babalhavaeji, C. V. Collins, K. Jarrah, O. Sadovski, Q. Dai, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13483–13486.
- [108] Y. Muhammad, J. Long, S. Peng, X. Wang, C. Chai, N. Bogliotti, M.-H. Huang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 3655–3661.
- [109] M. Piotta, M. Bourdonneau, K. Elbayed, J.-M. Wieruszkeski, G. Lippens, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 943–947.
- [110] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [111] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [112] a) Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennuci, G. A. Petersson *et al.*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**, b) Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [113] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminform.* **2012**, *4*, 1–17.
- [114] E. Barrez, G. Laurent, C. Pavageau, M. Sliwa, R. Métivier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 2470–2479.

- [115] D. Rivillo, H. Gulyás, J. Benet-Buchholz, E. Escudero-Adán, Z. Frixia, P. W. N. M. Van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7247–7250.
- [116] H. Wang, Y. Yu, X. Hong, Q. Tan, B. Xu, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3279–3288.
- [117] N. Campbell, A. W. Henderson, D. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1281-1285.
- [118] N. A. Nouredin, *Synthesis* **1999**, *6*, 939-942.
- [119] C. Ikeda, A. Satake, Y. Kobuke, *Org. Lett.* **2003**, *26*, 4935-4938

Photo-/Electroinduced Irreversible Isomerization of 2,2'-Azobispyridine Ligands in Arene Ruthenium(II) Complexes

Jonathan Long,^[a] Divyaratan Kumar,^[a] Claire Deo,^[a] Pascal Retailleau,^[b] Galina V. Dubacheva,^[a, c] Guy Royal,^[c] Juan Xie,^[a] and Nicolas Bogliotti*^[a]

Abstract: Novel arene Ru^{II} complexes containing 2,2'-azobispyridine ligands were synthesized and characterized by using ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, UV/vis spectroscopy, electrochemistry, DFT calculations and single-crystal X-ray diffraction. Z-configured complexes featuring unprecedented seven-membered

chelate rings involving the nitrogen atom of both pyridines were isolated and were shown to undergo irreversible isomerization to the corresponding E-configured five-membered chelate complexes in response to light or electrochemical stimulus.

Introduction

Azopyridine is a photochromic organic compound that undergoes reversible E/Z isomerization upon UV irradiation. It is also a well-known ligand for metal center,^[1] with resulting complexes used as magnetic resonance imaging probes,^[2] cytotoxic agents against cancer cell,^[3–5] or as building components in switchable materials.^[6–10] The ligand properties of azobispyridine have been investigated towards a number of metals, such as Cd^{II},^[11–16] Cu^{II},^[13,15,17,18] Re^I,^[19–21] Cu^I,^[13,18,22] Ni^{II},^[13,15,23] Zn^{II},^[15,23] Ru^{II},^[24,25] Ag^I,^[26,27] Co^{II},^[11,13] Re^{II} and Re^V,^[21] Pt^{II},^[28] Hg^{II},^[15] Au^I,^[26] Mn^{II},^[13] W⁰ and Os⁰,^[29] and Ti^{II},^[30] giving rise to new types of polymer structures involving π - π and π -p stacking of the ligand.^[13–16,30] The coordination properties to the metal center are obviously impacted by the position of the nitrogen atom in the pyridine ring of the ligand. Linear patterns such as I and II are most common for 4,4'- and 3,3'-azobispyridine^[11–15,19,20,22,24,27,29] (Figure 1), while bidentate coordination mode with five-membered chelate rings such as IIIa,^[16–18,21,23,26,28] or more rarely tridentate coordination such as IIIb, are found with (E)-2,2'-azobispyridine.^[31,32] A peculiar property of the latter ligand in these systems is that it usually does not undergo E/Z photoisomerization as a consequence of the geometrical constraints imposed by the strong bonding to the metal center, with one notable exception found in the case of Ag^I

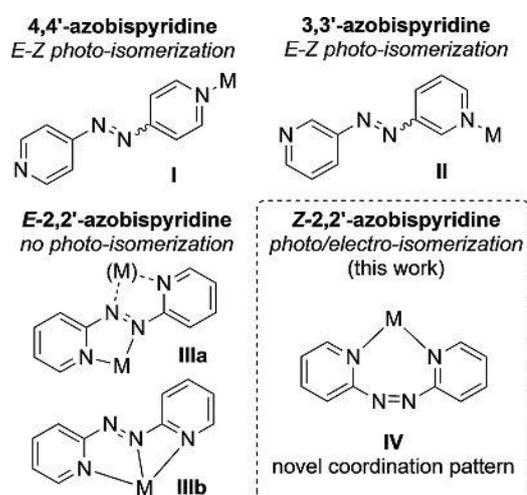


Figure 1. Common coordination pattern exhibited by azobispyridine (I, II, III) and a novel 7-membered chelate ring described in the present study (IV).

complex.^[26] To the best of our knowledge, metal complexes of type IV involving coordination of the two nitrogen atoms of the pyridine rings of (Z)-2,2'-azobispyridine, suggested by Baldwin as early as 1969, have never been reported.^[33]

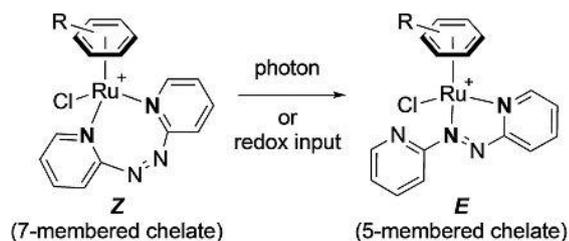
In this work, we report the synthesis of novel arene ruthenium (II) complexes derived from 2,2'-azobispyridine, notably exhibiting an unprecedented Z-configured seven-membered chelate ring with the metal center (Scheme 1). The study of their behavior in response to light or redox stimuli revealed a complete and irreversible Z→E isomerization with concomitant rearrangement of the coordination pattern of the ligand.

[a] J. Long, D. Kumar, Dr. C. Deo, Dr. G. V. Dubacheva, Prof. J. Xie, Dr. N. Bogliotti
Université Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, CNRS
Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires
91190, Gif-sur-Yvette (France)
E-mail: nicolas.bogliotti@ens-paris-saclay.fr

[b] Dr. P. Retailleau
Université Paris-Saclay, CNRS
Institut de Chimie des Substances Naturelles, UPR 2301
91198, Gif-sur-Yvette (France)

[c] Dr. G. V. Dubacheva, Prof. G. Royal
Université Grenoble Alpes, CNRS
Département de Chimie Moléculaire (UMR5250)
F38400, Grenoble (France)

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202100142>

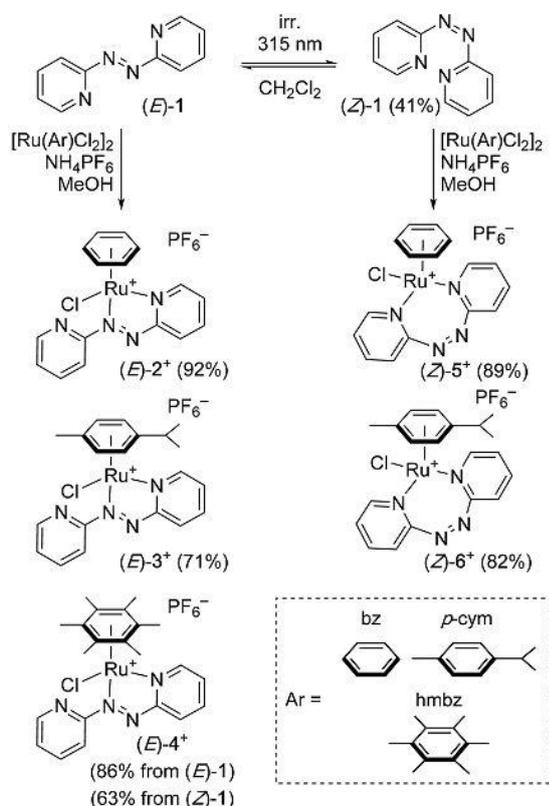


Scheme 1. Photon or redox input-induced isomerization of *Z*-configured 7-membered chelate Ru complexes into *E*-configured 5-membered chelate complexes.

Results and Discussion

Synthesis and molecular structure of (*E*)-2⁺, (*E*)-3⁺, (*E*)-4⁺, (*Z*)-5⁺ and (*Z*)-6⁺

Irradiation of a dichloromethane solution of the known azobispyridine (*E*)-1^[33,34] at 313 nm ($P=45\text{ mW cm}^{-2}$) for 4 h resulted in an approximately 6:4 mixture of *E* and *Z* isomers, which were separated by column chromatography to yield 41% of (*Z*)-1, stable for several months when stored in the dark below 4 °C (Scheme 2). Reaction of (*E*)-1 in methanol with ruthenium dimers $[\text{Ru}(\text{Ar})\text{Cl}_2]_2$, where Ar = benzene (bz), *para*-cymene (*p*-cym) or hexamethylbenzene (hmbz), followed by counter-ion exchange with NH_4PF_6 yielded the expected complexes (*E*)-2⁺, (*E*)-3⁺^[35] and (*E*)-4⁺ as dark red powders in



Scheme 2. Synthesis of Ru complexes (*E*)-2⁺, (*E*)-3⁺, (*E*)-4⁺, (*Z*)-5⁺ and (*Z*)-6⁺.

good yield (71 to 92%, Scheme 2). The identity of these complexes was assessed by ¹H and ¹³C NMR spectroscopies, HRMS analysis and X-ray diffraction studies. Besides the expected signals corresponding to arene ligands, the ¹H NMR spectra in $[\text{D}_2]$ dichloromethane of all *E* complexes revealed a similar pattern with a set of 8 signals (each integrating for 1H) between 7.5 and 9.5 ppm (see S1), corresponding to the magnetically non-equivalent H atoms of the azobispyridine ligand, in agreement with previous reports.^[35] The non-symmetric nature of the azobispyridine ligand in these complexes was also confirmed by ¹³C NMR spectroscopy showing eight signals accounting for pyridine CH groups in the range 116–154 ppm. The two quaternary carbons next to nitrogen atoms appeared at 163.0 and 162.4 ppm in (*E*)-3⁺ (only one visible at 164.4 ppm in (*E*)-4⁺), while none were observed in the case of (*E*)-2⁺, presumably due to long relaxation times.

Single crystals of (*E*)-3⁺ and (*E*)-4⁺ suitable for X-ray analysis were obtained by chloroform vapor diffusion in an acetone solution (Figure 2). The molecular structure of both complexes exhibits a classical “three-legged piano stool” geometry around Ru center, with Ru–N bond lengths ranging between 1.997 and 2.056 Å, Ru-centroid distances of 1.719 and 1.740 Å, azo N–N bond lengths around 1.27 Å, and N1–Ru–N3 and N1–Ru–Cl angles being around 75° and 84°, respectively (Table 1). These values compare well with those previously reported.^[35] The most striking difference between the two complexes is the relative orientation of both pyridine rings, which are almost coplanar in the case of (*E*)-3⁺ and significantly twisted in the case of (*E*)-4⁺, as revealed by dihedral angle N1–C2–C1–N4 values of –30.4° and –128.6°, respectively, thereby evidencing the

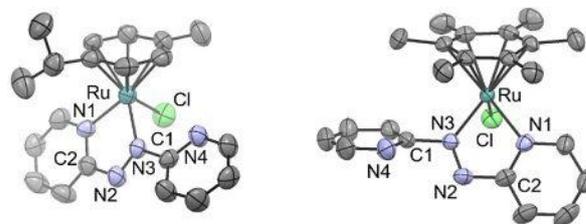


Figure 2. ORTEP representation (thermal ellipsoids drawn at the 50% probability level) of (*E*)-3⁺ (left) and (*E*)-4⁺ (right) with atom numbering. The hydrogen atoms and PF_6^- anion have been removed for clarity.

Table 1. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for complexes (*E*)-3⁺ and (*E*)-4⁺.

	(<i>E</i>)-3 ⁺	(<i>E</i>)-4 ⁺
Ru–N1	2.035(5)	2.056(3)
Ru–N3	2.046(5)	1.997(2)
N2–N3	1.267(7)	1.275(3)
Ru-cent. ^[a]	1.719	1.740
N1–Ru–N3	75.2(2)	74.8(1)
N1–Ru–Cl	83.70(2)	84.13(7)
N1–C2–C1–N4	–30.4(8)	–128.6(3)
N1–Ru–N3–N2	0.8(5)	1.3(2)

[a] cent. = centroid of arene moiety.

influence of arene ligand substitution on the geometry of the complex.

Reaction of (Z)-1 with $[\text{Ru}(\text{bz})\text{Cl}_2]_2$ and $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ in the dark under otherwise the same conditions yielded the dark green and deep yellow complexes (Z)-5⁺ (89%) and (Z)-6⁺ (82%), respectively. The ¹H NMR spectra recorded in $[\text{D}_2]$ dichloromethane revealed a significant simplification of the signals as compared to the corresponding *E* isomers, with four peaks between 7.41 and 9.04 ppm each integrating for 2H, ascribed to magnetically equivalent hydrogen atoms of the pyridine rings. The symmetric nature of the azobispyridine ligand in those complexes was also assessed in the ¹³C NMR spectra, showing a set of five signals in the range 120–164 ppm. In the solid state, both complexes remained stable for months when stored in the dark at -4°C , and freshly prepared CH_2Cl_2 solutions thereof could be easily handled over the course of several hours if kept at room temperature away from light (Figures S1 and S2 in the Supporting Information).

Surprisingly, treatment of (Z)-1 with $[\text{Ru}(\text{hmbz})\text{Cl}_2]_2$ did not lead to the corresponding *Z* complex but rather to (*E*)-4⁺ (in 63% yield) as unambiguously determined from ¹H and ¹³C NMR analysis. Here, it is likely that the *Z* complex similar to (Z)-5⁺ and (Z)-6⁺ is unstable in solution and rapidly isomerizes to the *E* form because of the steric hindrance of the HMBZ ligand.

Despite our efforts, suitable crystals for X-ray analysis of (Z)-5⁺ and (Z)-6⁺ could not be obtained, thereby leading us to investigate the geometry of putative structures using DFT calculations. Our modeling studies revealed that both complexes could exist as two distinct sets of diastereoisomers (Z)-5⁺/(Z)-5⁺⁺ and (Z)-6⁺/(Z)-6⁺⁺, with N=N linkage facing either the arene or the chloro ligand. Geometry optimization performed at the B3LYP/6-311G(d,p)/LANL2DZ level revealed an increased stability (ca. 80 kJ/mol) of both (Z)-5⁺ and (Z)-6⁺ as compared to their diastereoisomers (Z)-5⁺⁺ and (Z)-6⁺⁺ (Figure 3).

Photoinduced isomerization studies

The absorption spectra of CH_2Cl_2 solutions of (Z)-5⁺ and (Z)-6⁺ showed a similar profile, with a sharp band at 270 and 276 nm, respectively and a broader one in the visible region at 424 and 419 nm, respectively (Figure 4).

Upon irradiation of (Z)-5⁺ at 436 nm, the intensity of the band at 270 nm decreases significantly while two main bands at 363 nm and 501 nm, as well as a broader signal centered at 638 nm appears. Two isosbestic points are observed at 250 and 285 nm and the resulting spectrum perfectly matches the one of (*E*)-2⁺ (Figure S3), thereby evidencing *Z*→*E* photo-isomerization process, as confirmed by the color change of the solution from deep green to dark red. A similar behavior was observed in the case of (Z)-6⁺ with the apparition of two intense bands at 363 and 515 nm (four isosbestic points located at 253, 290, 424 and 439 nm) assigned to the formation of complex (*E*)-3⁺. These experiments allowed the determination of photoisomerization quantum yield (at 436 nm) of 42 and 41%, respectively for (Z)-5⁺ and (Z)-6⁺. The clean and complete photoconversion of (Z)-6⁺ into (*E*)-3⁺ was also unambiguously

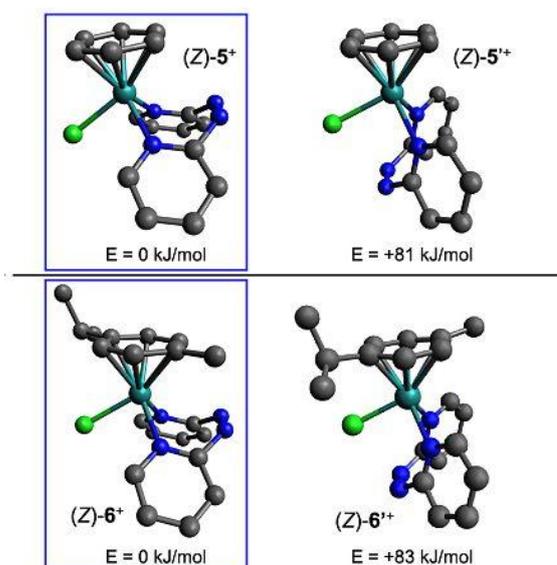


Figure 3. DFT-optimized geometries for (Z)-5⁺/(Z)-5⁺⁺ (top) and (Z)-6⁺/(Z)-6⁺⁺ (bottom) at the B3LYP/6-311G(d,p)/LANL2DZ level of theory. The hydrogen atoms have been removed for clarity. The structures in frame correspond to the lowest energy isomers.

confirmed by ¹H NMR analysis in CD_2Cl_2 , while the transformation (Z)-5⁺→(*E*)-2⁺ under these conditions showed partial loss of the benzene ligand (Figures S7 and S8).^[36]

To get insight into the electronic transitions involved in (Z)-5⁺ and (Z)-6⁺, TD-DFT calculations were performed at the PBE0/6-311+G(d,p)/LANL2DZ level (Figures S5 and S6), followed by NTO analysis of relevant vertical excitations. In the case of (Z)-5⁺ and (Z)-6⁺, the transitions calculated at 473 and 474 nm, respectively, close to irradiation wavelength (436 nm), revealed a change in electron density from the ruthenium center to the π^* orbital of the N=N azo bond (Figure 5). This suggests that irradiation induces *Z*→*E* isomerization of the ligand, accompanied with a modification of its coordination pattern, finally leading to complexes (*E*)-2⁺ and (*E*)-3⁺.

A striking feature of this system is that no back photoisomerization of (*E*)-2⁺ or (*E*)-3⁺ to their corresponding *Z* complexes could be observed, whatever the wavelength of irradiation. While TD-DFT analysis reveals the occurrence of vertical excitation to the π^* orbital of N=N bond at several wavelengths (Figure S9), thus possibly leading to an equilibrium between *E* and *Z* isomers upon irradiation, the higher thermodynamic stability of (*E*)-2⁺ over (Z)-5⁺ ($\Delta E = +87$ kJ/mol) and (*E*)-3⁺ over (Z)-6⁺ ($\Delta E = +92$ kJ/mol) presumably drives equilibrium towards exclusive formation of *E* isomers (Table S1).

Electro-induced isomerization studies

The higher stability of the *p*-cym derivatives as compared to the bz derivatives prompted us to focus our electrochemical investigations on (*E*)-3⁺ and (Z)-6⁺. The redox properties of the

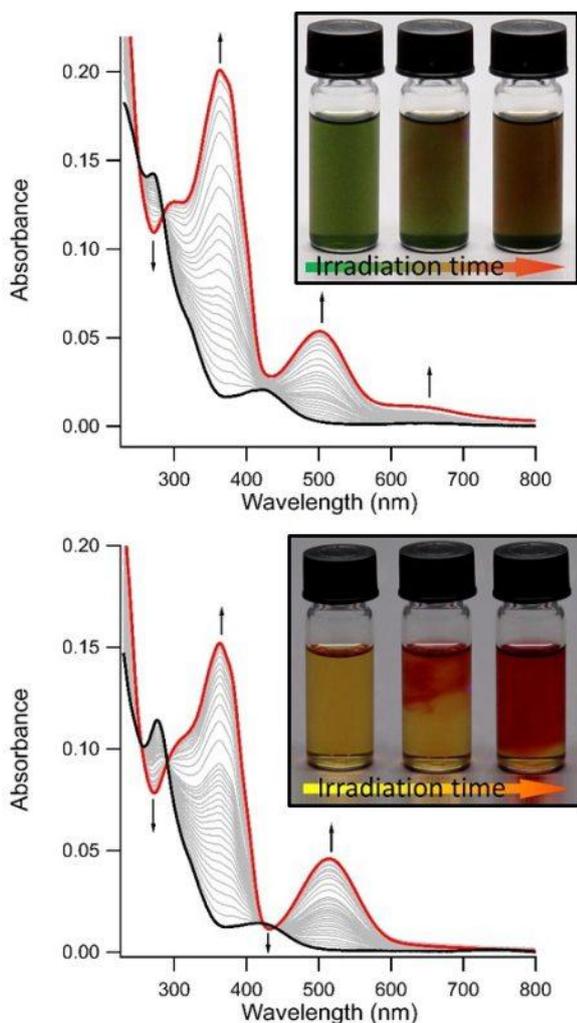


Figure 4. Absorption spectra of complexes (Z)-5⁺ (top) and (Z)-6⁺ (bottom) in CH₂Cl₂ (μM-range concentration) at 25 °C (black line) and their stepwise evolution (step = from 1 to 30 s, $t_{\text{tot}} = 150$ s) upon irradiation at 436 nm (grey lines) with $P = 12$ mW/cm². The red line corresponds to the final state. Insets: color evolution of irradiated solutions of (Z)-5⁺ and (Z)-6⁺.

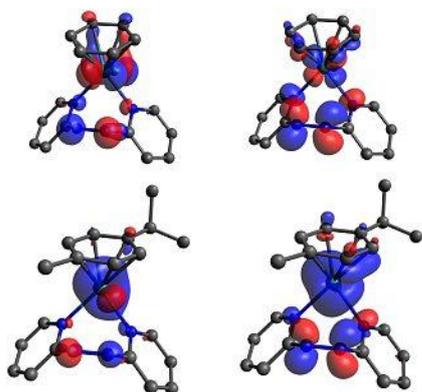


Figure 5. Relevant natural transition orbitals pairs of (Z)-5⁺ (top) and (Z)-6⁺ (bottom) from holes (left) to particles (right) for electronic transition calculated at 473 and 474 nm, respectively.

ruthenium complexes were investigated by cyclic voltammetry (CV) in CH₂Cl₂ containing tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆, 0.2 M) as supporting electrolyte. Representative curves are shown in Figures 6, 7 and S10–S12.

The CV curve of (E)-3⁺ at a scan rate of 100 mV s⁻¹ is characterized by a reversible reduction wave at $E_{1/2} = -0.59$ V vs Fc⁺/Fc with $\Delta E = 75$ mV (Figure 6A). By analogy with previous studies,^[37] this signal is attributed to the reduction of the Ru center (Ru^{II}/Ru^I couple). An additional irreversible peak is also

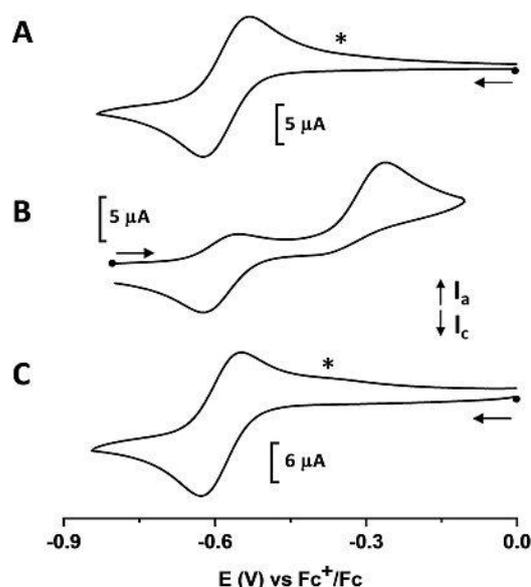


Figure 6. Cyclic voltammograms of A) (E)-3⁺, B) (E)-3⁺ after electrolysis at $E_{\text{ap}} = -0.9$ V (1e⁻ reduction) and C) (E)-3⁺ upon reduction at $E_{\text{ap}} = -0.9$ V followed by reoxidation at $E_{\text{ap}} = -0.2$ V. Scan rate 0.1 V s⁻¹. *: very weak oxidation peaks.

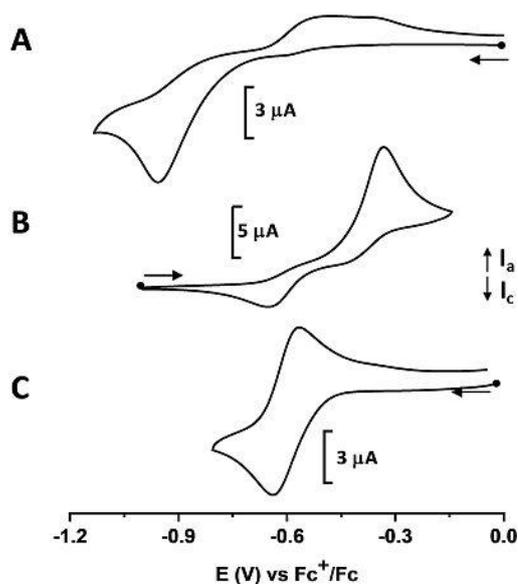


Figure 7. Cyclic voltammograms of A) (Z)-6⁺, B) (Z)-6⁺ after electrolysis at $E_{\text{ap}} = -1.1$ V (1e⁻ reduction) and C) (Z)-6⁺ upon reduction at $E_{\text{ap}} = -1.1$ V followed by reoxidation at $E_{\text{ap}} = 0$ V. Scan rate 0.1 V s⁻¹.

observed at $E_{pc} = -1.26$ V (Figures S10 and S11). This signal is ascribed to the reduction of the azopyridine ligand bound to the metal center, close to the reduction peak of the free ligand that is observed at $E_{pc} = -1.52$ V (measured under our experimental conditions).

Reduction of the (*E*)-**3**⁺ complex was realized by bulk electrolysis at applied potential $E_{ap} = -0.9$ V. Under these conditions, a brown solution is obtained and coulometry measurements confirmed the mono-electronic nature of the first reduction process. The CV curves of the electrogenerated solution (Figure 6B) exhibits a non-fully reversible oxidation wave ($i_p^a/i_p^c < 1$) at $E_{1/2} = -0.59$ V attributed to the oxidation of the metal center in (*E*)-**3**⁰. An additional irreversible peak at $E_{pa} = -0.28$ V is also seen. Such irreversible oxidation is also observed in the voltammograms of (*E*)-**3**⁺ when scanning first toward low potentials (see * signals in Figures 6 and S10, weak oxidation) and its relative intensity depends on the sweep rate and on the potential of the reverse scan. These features are clearly due to the presence of chemical reactions coupled to the electron exchanges (possibly ECE processes): upon reduction of (*E*)-**3**⁺, (*E*)-**3**⁰ is produced and this complex can then lead to a new more stable species (**X**⁰), whose structure could not be precisely determined but in which the coordination mode around the metal center has been modified. At the CV timescale, **X**⁰ is barely formed whereas it is the major species obtained at the electrolysis timescale.

When the previous solution was re-oxidized by electrolysis at $E_{ap} = -0.2$ V, the CV curve of the new solution (Figure 6C) was similar to the signal obtained for (*E*)-**3**⁺, showing that the initial Ru^{II} complex can be fully regenerated. These results were corroborated by UV/vis measurements (Figure 8A): during

reduction of the initial pink solution of (*E*)-**3**⁺, absorption bands around 290 and 500 nm progressively increased, corresponding to the signature of the reduced complex. Upon re-oxidation, the initial absorption bands showing the presence of the (*E*)-**3**⁺ isomer were recovered. These observations are overall consistent with the transformations reported in Scheme 3a.

Cyclic voltammograms of a solution of (*Z*)-**6**⁺ (Figure 7 and S12) display an irreversible reduction peak at -0.95 V (Ru^{II}→Ru^I) and two ill-defined oxidation peaks can be seen during the return scan at -0.57 V and -0.36 V (reduction of the azopyridyl part is also observed at lower potential, Figure S12). Such irreversibility of the reduction process is in accordance with strong structural changes upon reduction of the metal center in (*Z*)-**6**⁺. Upon electrolysis of this solution at $E_{ap} = -1.1$ V ($1e^-$ per molecule, Figure 7B), a brown solution is formed and the corresponding CV curve exhibits a well-defined irreversible oxidation peak at -0.3 V coupled to a reduction peak observed during the return scan at -0.65 V. This CV curve is close to the voltammogram observed after reduction of (*E*)-**3**⁺, which seems to indicate that complex **X**⁰ is formed. Upon re-oxidation of the previous solution by electrolysis at $E_{ap} = 0$ V (Figure 7C), a reversible reduction wave was seen at $E_{1/2} = -0.60$ V ($\Delta E_p = 80$ mV). These data clearly indicate that an isomerization from (*Z*)-**6**⁺ to (*E*)-**3**⁺ is electrochemically triggered, by reduction of (*Z*)-**6**⁺ complex followed by its re-oxidation.

These results were unambiguously confirmed by UV/vis spectroscopy (Figure 8B): when the green initial solution of (*Z*)-**6**⁺ is first reduced by bulk electrolysis ($E_{app} = -1.1$ V), a brown solution is generated having UV/vis absorption bands close to the signal observed upon reduction of the (*E*)-**3**⁺ complex, indicating that the same species **X**⁰ is formed when *Z* or *E* complexes are reduced. Upon re-oxidation ($1e^-$ per molecule) of the previous solution by bulk electrolysis ($E_{app} = 0$ V), the absorption bands of the resulting pink solution clearly shows the presence of (*E*)-**3**⁺ isomer, with significant bands around 360 and 510 nm. A plausible pathway for the electro-induced isomerization of (*Z*)-**6**⁺ into (*E*)-**3**⁺ is described in Scheme 3b.

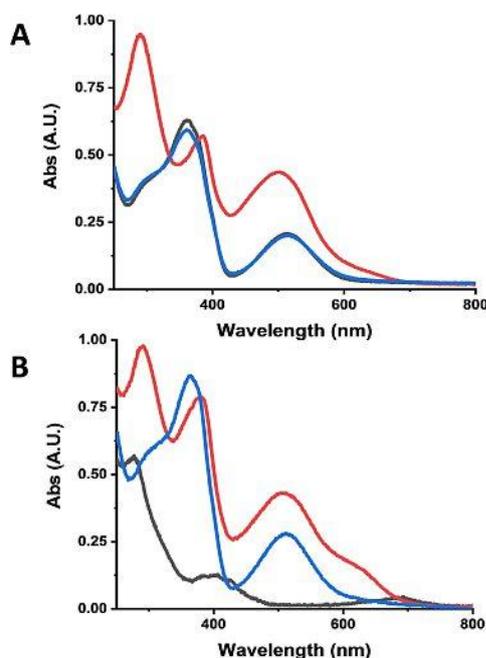
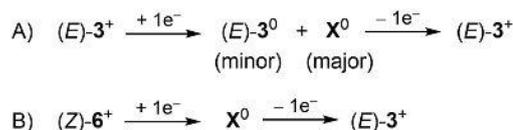


Figure 8. Spectra of A) (*E*)-**3**⁺ and B) (*Z*)-**6**⁺ complexes: initial solution (black line), upon $1e^-$ reduction (red line) and upon $1e^-$ reduction followed by $1e^-$ oxidation (blue line).

Conclusion

A series of arene ruthenium(II) complexes derived from (*E*)- and (*Z*)-2,2'-azobispyridine has been synthesized and studied; among them, two exhibit unprecedented coordination patterns involving the pyridine nitrogen atoms rings. The *Z*-configured complexes were shown to undergo a complete and irreversible isomerization to the corresponding *E* isomers (with concomitant reorganization of the coordination pattern) in response to light



Scheme 3. Transformations of species A) (*E*)-**3**⁺ and B) (*Z*)-**6**⁺ upon electrolysis.

or electrochemical input. The generalization of such ligand behavior to other class of complexes, as well as their possible applications are currently under investigation and will be reported in due course.

Experimental Section

Equipment: Commercially available solvents and reagents were used without further purification. Absorption spectra were recorded on a Cary-4000 spectrophotometer from Agilent Technologies. Photochromic reactions were induced *in situ* by a continuous irradiation with Hg/Xe lamp (Hamamatsu, LC6 Lightningcure, 200 W) equipped with a narrow band interference filter of appropriate wavelength (Semrock). The irradiation power was measured using a photodiode from Ophir (PD300-UV). Reactions were monitored by Thin Layer Chromatography (TLC) using commercial TLC Silica gel 60 F₂₅₄ with detection by UV light (254 nm or 365 nm). Column chromatography purification was performed on CombiFlash-R_i with UV detection (two channels).

Analysis: NMR spectra were recorded using a JEOL ECS-400 spectrometer. Irradiation frequencies of ¹H and ¹³C are respectively 399.78 MHz and 100.53 MHz. When specified, ¹³C NMR spectra of species were recorded using UDEFT sequence.^[38] Chemical shifts are reported in delta (δ) units part per million (ppm) relative to the residual solvent signal or Si(CH₃)₄.^[39,40] Coupling constants are reported in Hertz. The following abbreviations are used: s=singlet, d=doublet, t=triplet, q=quartet, sept.=septuplet, m=multiplet, br=broad. Melting points were measured with a Köfler bench previously calibrated. Infrared spectra were measured using a FTIR spectrometer from Thermo Electron Corporation with a Nexus model equipped with an ATR-Germanium module. Spectra were recorded using OMNI software. Single crystals for X-Ray diffraction were obtained as described in experimental procedures, and analyzed by the service of Structural Crystallography at Institut de Chimie des Substances Naturelles (Gif-sur-Yvette). High-resolution mass spectra (HRMS) were performed on a Bruker maXis mass spectrometer by the "Fédération de Recherche" ICOA/CBM (FR2708) platform.

Electrochemical measurements: Cyclic Voltammetry (CV) and electrolysis experiments were performed with a CH Instrument potentiostat (CHI 660B), using a standard one-compartment, three-electrode electrochemical cell. Experiments were conducted at 298 K in CH₂Cl₂ containing tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆, 0.2 M) as supporting electrolyte. Typically, millimolar solutions of the complexes were used for the electrochemical studies. The counter electrode was a platinum wire and an ALS Co. Ltd. Ag⁺|Ag electrode ([Ag⁺]=10⁻² M in CH₃CN) was used as reference. This electrode was separated from the solution by a bridge compartment. For CV measurements, the working electrode was a 1 mm diameter platinum disk which was polished with 1 μm diamond paste before each recording. Potentials are referenced to the ferrocenium/ferrocene (Fc⁺/Fc) couple, which was determined by the addition of ferrocene in the solution after each experiment. Bulk electrolyses were carried out at controlled potential with a platinum plate (~2 cm²) as the working electrode. The auxiliary electrode was a large area platinum coil isolated from the working compartment by a glass frit containing CH₂Cl₂+TBAPF₆, 0.2 M. In order to monitor the evolution of the species during bulk electrolysis, a UV/vis probe (1 mm all-quartz Helmma immersion probe) connected to the spectrophotometer (Varian Cary 60) through an optical fiber was dipped in the solution. Spectroelectrochemical experiments were also conducted using a UV/vis cell (1 mm) equipped with an Ag wire (pseudo reference electrode),

a Pt wire (counter electrode) and a platinum grid (working electrode), the cell being inserted in the UV/vis spectrometer. All measurements were taken in absence of oxygen, by bubbling argon before experiments.

Molecular modeling: Molecular geometries were optimized by the DFT method using the B3LYP functional, the 6-311G(d,p) basis set and LANL2DZ for the ruthenium, as implemented in the Gaussian09 software package.^[41] Results were viewed with Avogadro 1.1.1^[42] software and the absence of negative frequency was checked to confirm the obtention of an energy minimum. Oscillator strengths were calculated by TDDFT method using PBE0 functional, the 6-311+G(d,p) basis set^[43] and LANL2DZ for the ruthenium.

General procedure for the determination of molar absorption coefficient: Around 1.00 mg of the compound is precisely weighted and dissolved in 6 mL of solvent to give a S₀ solution. Eight solutions were prepared at different concentrations by adding 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500 or 600 μL of S₀ to 2.5 mL of solvent. The spectrum of each solution was recorded and the absorbance corresponding to a local maximum was plotted as a function of concentration. The resulting data were then linearized according to Beer-Lambert law.

Procedure for the determination of photoisomerization quantum yield of (Z)-5⁺ and (Z)-6⁺: Absorption spectra were recorded at regular time intervals during irradiation. The resulting experimental kinetic profile was fitted following appropriate photokinetic differential equation using a home-made Igor procedure (Wavemetrics).^[44]

trans-2,2'-Azobispyridine (E)-1³⁴: To an ice-cold solution of bleach (4.8% NaOCl, 150 mL, 54.0 mmol, 5.0 equiv.) was added dropwise a solution of 2-aminopyridine (1.00 g, 10.6 mmol, 1.0 equiv.) in water (10 mL). After stirring at rt for 1 h, the reaction mixture was extracted with CH₂Cl₂ (ca. 3 × 150 mL), the organic layer was dried over MgSO₄, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (PE/EA: 5/5 to 3/7) afforded (E)-1 (448 mg, 2.44 mmol, 46%). Red solid; R_f: 0.26 (EA); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 8.71 (d, J=5.2 Hz, 2H), 7.99 (d, J=1.6 Hz, 2H), 7.50 (dd, J=5.2, 1.6 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ ppm 163.3, 150.5, 146.5, 126.5, 114.9.

cis-2,2'-Azobispyridine (Z)-1: A solution of (E)-1 (353 mg, 1.90 mmol, 1.0 equiv.) in CH₂Cl₂ (50 mL) was irradiated for 4 h at 313 nm. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the E and Z isomers were separated by silica gel chromatography in the dark (PE/EA 6:4 to 4:6) to afford the starting material (E)-1 (210 mg, 1.14 mmol, 59%) and (Z)-1 (144 mg, 0.779 mmol, 41%). The latter can be used within a few days when stored in the dark at -20 °C. Orange solid; R_f: 0.61 (PE/EA: 2/8) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 8.01 (d, J=5.6 Hz, 2H), 7.56 (d, J=2.0 Hz, 2H), 7.09 (dd, J=5.6, 2.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ ppm 164.9, 148.5, 145.9, 123.2, 119.9.

General procedure for the synthesis of [Ru(Ar)(azpy)Cl]PF₆ synthesis: To a solution of [Ru(Ar)Cl₂]₂ (0.08 mmol, 0.5 equiv.) in MeOH (5 mL) under argon was added dropwise a solution of 1 (30 mg, 0.16 mmol, 1.0 equiv.) in MeOH (1.5 mL). After stirring at rt for 30 min, NH₄PF₆ (132 mg, 0.80 mmol, 5.0 equiv.) was added and the mixture was stirred for 10 min. The precipitate was filtered and washed with Et₂O to afford [Ru(Ar)(azpy)Cl]PF₆.

[Ru(bz)(trans-azpy)Cl]PF₆ (E)-2⁺: 92% yield, black red solid; R_f: 0.29 (CH₂Cl₂/MeOH: 95/5); m.p. > 270 °C; ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ ppm 9.48 (d, J=5.6 Hz, 1H), 8.90 (d, J=4.0 Hz, 1H), 8.73 (d, J=7.6 Hz, 1H), 8.35 (td, J=7.6, 1.2 Hz, 1H), 8.14–8.05 (m, 2H), 7.86 (m, 1H), 7.79–7.75 (m, 1H), 6.32 (s, 6H); ¹³C UDEFT NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ ppm 155.0, 149.6, 141.6, 139.8, 131.3, 130.0, 129.5, 116.4,

91.7, 2Cq not visible; IR (ATR): 2986, 1467, 1439, 1390, 1239, 1154, 1050, 963, 835, 799, 744 cm^{-1} ; ϵ ($\lambda = 363 \text{ nm}$, CH_2Cl_2): $11800 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; HRMS (ESI) m/z : calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClN}_4\text{Ru}^+$ [M] $^+$: 398.9945, found 398.9952.

[Ru(*p*-cym)(*trans*-azpy)Cl]PF₆ (*E*)-3 $^{+}$]: 71% yield, black red solid; R_f : 0.23 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 95/5); m.p. 182 °C; ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ ppm 9.48 (dd, $J = 5.6, 1.2 \text{ Hz}$, 1H), 8.89 (dt, $J = 4.4, 0.8 \text{ Hz}$, 1H), 8.72 (dd, $J = 7.6, 0.8 \text{ Hz}$, 1H), 8.33 (td, $J = 8.0, 1.6 \text{ Hz}$, 1H), 8.11–8.05 (m, 2H), 7.89 (td, $J = 6.0, 1.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.77 (m, 1H), 6.38 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 1H), 6.33 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 1H), 6.04 (d, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 2H), 2.57 (sept., $J = 6.8 \text{ Hz}$, 1H), 2.27 (s, 3H), 0.99 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ ppm 163.0, 162.4, 154.2, 148.8, 140.6, 139.0, 130.0, 129.3, 128.4, 115.7, 111.1, 110.1, 92.0, 90.7, 88.4, 87.6, 31.0, 21.5, 21.4, 18.9; IR (ATR): 2973, 2899, 1466, 1436, 1375, 1248, 1054, 963, 834, 794, 744, 694 cm^{-1} ; ϵ ($\lambda = 363 \text{ nm}$, CH_2Cl_2): $13400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; HRMS (ESI) m/z : calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ClN}_4\text{Ru}^+$ [M] $^+$: 455.0576, found 455.0577.

[Ru(hmbz)(*trans*-azpy)Cl]PF₆ (*E*)-4 $^{+}$]: 86% yield, black red solid; R_f : 0.26 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 95/5); m.p. > 270 °C; ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ ppm 8.82 (dd, $J = 6.0, 1.2 \text{ Hz}$, 1H), 8.78 (dd, $J = 4.0, 0.8 \text{ Hz}$, 1H), 8.71 (dd, $J = 8.0, 0.8 \text{ Hz}$, 1H), 8.31 (td, $J = 8.0, 1.6 \text{ Hz}$, 1H), 8.12 (td, $J = 8.0, 2.0 \text{ Hz}$, 1H), 8.01–7.98 (m, 1H), 7.96–7.91 (m, 1H), 7.73–7.68 (m, 1H), 2.01 (s, 18H); ^{13}C UDEFT NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ ppm 164.4, 151.2, 149.6, 141.2, 139.9, 129.8, 129.4, 128.0, 118.2, 103.4, 16.1, 1Cq not visible; IR (ATR): 2985, 2892, 1457, 1432, 1367, 1243, 1072, 899, 836, 780, 741, 699, 679 cm^{-1} ; ϵ ($\lambda = 311 \text{ nm}$, CH_2Cl_2): $10000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; HRMS (ESI) m/z : calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{ClN}_4\text{Ru}^+$ [M] $^+$: 483.0889, found 483.0889.

[Ru(bz)(*cis*-azpy)Cl]PF₆ (*Z*)-5 $^{+}$]: 89% yield, dark green solid; R_f : 0.37 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 95/5); ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ ppm 9.04 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 2H), 8.08 (td, $J = 7.6, 1.2 \text{ Hz}$, 2H), 7.57 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H), 7.41 (m, 2H), 5.91 (s, 6H); ^{13}C UDEFT NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ ppm 163.6, 154.4, 142.3, 125.9, 119.8, 86.7; IR (ATR): 1598, 1441, 833, 784, 741 cm^{-1} .

[Ru(*p*-cym)(*cis*-azpy)Cl]PF₆ (*Z*)-6 $^{+}$]: 82% yield, yellow solid; R_f : 0.23 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 95/5); ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ ppm 8.98 (d, $J = 5.6 \text{ Hz}$, 2H), 8.09 (td, $J = 8.0, 1.2 \text{ Hz}$, 2H), 7.60 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H), 7.42 (td, $J = 6.4, 0.8 \text{ Hz}$, 2H), 5.74 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 2H), 5.58 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 2H), 2.66 (sept., $J = 6.8 \text{ Hz}$, 1H), 2.04 (s, 3H), 1.22 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H); ^{13}C UDEFT NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ ppm 163.8, 153.5, 142.3, 126.1, 119.9, 106.6, 101.3, 85.3, 84.5, 31.4, 22.3, 18.8; IR (ATR): 2971, 1598, 1466, 1429, 1058, 1026, 836, 783, 762 cm^{-1} .

Deposition numbers 2045016 ((*E*)-3 $^{+}$) and 2045017 ((*E*)-4 $^{+}$) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.

Acknowledgements

We thank Nolwenn Mahieu and Sylvain Badin for preliminary synthesis of Ru-complexes, Dr. Stéphane Maisonneuve for assistance with NMR measurements, and Nicolas Fabre and Dr. Rémi Métivier for their help in the determination of photoisomerization quantum yield. ENS Paris-Saclay is acknowledged for an international incoming mobility fellowship to DK. This work was performed using HPC resources from the “Mésocentre” computing center of CentraleSupélec and École Normale Supérieure Paris-Saclay supported by CNRS and Région Île-de-France (<http://mesocentre.centralesupelec.fr/>).

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: azobispyridine · arene ruthenium · coordination pattern · electrochemistry · photochemistry

- [1] A. Bianchi, E. Delgado-Pinar, E. García-España, C. Giorgi, F. Pina, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 156–215.
- [2] M. Dommaschk, M. Peters, F. Gutzeit, C. Schütt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, S. Tiwari, C. Riedel, S. Boretius, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7552–7555.
- [3] S. J. Dougan, M. Melchart, A. Habtemariam, S. Parsons, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10882–10894.
- [4] A. H. Velders, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, D. de Vos, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2966–2967.
- [5] A. C. G. Hotze, M. Bacac, A. H. Velders, B. A. J. Jansen, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 1743–1750.
- [6] K. Aoki, M. Nakagawa, K. Ichimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10997–11004.
- [7] L. Lin, Z. Yan, J. Gu, Y. Zhang, Z. Feng, Y. Yu, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1089–1093.
- [8] K. Han, W. Su, M. Zhong, Q. Yan, Y. Luo, Q. Zhang, Y. Li, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1866–1870.
- [9] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [10] H. Ren, P. Yang, F. M. Winnik, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 5955–5961.
- [11] F. Haque, A. Halder, S. Ghosh, D. Ghoshal, *Polyhedron* **2019**, *161*, 289–297.
- [12] M.-X. Li, X.-Q. Wang, Z.-X. Wang, M. Shao, S. Zhu, X. He, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *446*, 143–149.
- [13] P. Rajakannu, R. Howlader, A. C. Kalita, R. J. Butcher, R. Murugavel, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 55–66.
- [14] D. K. Maity, A. Dey, S. Ghosh, A. Halder, P. P. Ray, D. Ghoshal, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 251–263.
- [15] F. Arslan Biçer, S. Yildirim, W. Kaim, M. Bubrin, *J. Coord. Chem.* **2017**, *70*, 2853–2869.
- [16] F. Arslan, H. Ölmez, M. Odabaşoğlu, O. Büyükgüngör, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1641–1644.
- [17] N. E. Clayman, M. A. Manumpil, B. D. Matson, S. Wang, A. H. Slavney, R. Sarangi, H. I. Karunadasa, R. M. Waymouth, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10856–10860.
- [18] S. Maity, S. Kundu, T. Weyhermüller, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1300–1313.
- [19] G. Pourrieux, F. Fagalde, I. Romero, X. Fontrodona, T. Parella, N. E. Katz, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4084–4091.
- [20] V. W.-W. Yam, V. C.-Y. Lau, L.-X. Wu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1461–1468.
- [21] S. Sengupta, I. Chakraborty, A. Chakravorty, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *6*, 1157–1160.
- [22] B. Santra, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 1866–1871.
- [23] Y. Karaman, N. Menek, F. A. Bicer, H. Ölmez, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 3106–3116.
- [24] Q.-X. Zhou, Y. Zheng, T.-J. Wang, Y.-J. Chen, K. Li, Y.-Y. Zhang, C. Li, Y.-J. Hou, X.-S. Wang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10684–10686.
- [25] S. Goswami, R. N. Mukherjee, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2825–2832.
- [26] M. Bardaji, M. Barrio, P. Espinet, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2570–2577.
- [27] S. Kulovi, S. Dalbera, S. K. Dey, S. Maiti Choudhury, H. Puschmann, E. Zangrando, S. Dalai, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 5233–5242.
- [28] A. Dogan, B. Sarkar, A. Klein, F. Lissner, T. Schleid, J. Fiedler, S. Zališ, V. K. Jain, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5973–5980.
- [29] W.-Y. Wong, S.-H. Cheung, S.-M. Lee, S.-Y. Leung, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 36–45.
- [30] O. Theilmann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Organometallics* **2009**, *28*, 2799–2807.
- [31] H. Tsurugi, H. Tanahashi, H. Nishiyama, W. Fegler, T. Saito, A. Sauer, J. Okuda, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5986–5989.
- [32] M. Camalli, F. Caruso, G. Mattogno, E. Rivarola, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *170*, 225–231.
- [33] D. A. Baldwin, A. B. P. Lever, R. V. Parish, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 107–115.

- [34] N. Campbell, A. W. Henderson, D. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1281–1285.
- [35] A. Das, T. M. Scherer, A. D. Chowdhury, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1675–1684.
- [36] N. V. Shvydkiy, D. S. Perekalin, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *411*, 213238.
- [37] J. Otsuki, K. Sato, M. Tsujino, N. Okuda, K. Araki, M. Seno, *Chem. Lett.* **1996**, *25*, 847–848.
- [38] M. Piotto, M. Bourdonneau, K. Elbayed, J.-M. Wieruszkeski, G. Lippens, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 943–947.
- [39] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [40] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [41] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson et al., *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [42] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminf.* **2012**, *4*, 1–17.
- [43] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. E. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *465*, 226–229.
- [44] E. Barrez, G. Laurent, C. Pavageau, M. Sliwa, R. Métivier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 2470–2479.

Manuscript received: January 13, 2021
Accepted manuscript online: March 29, 2021
Version of record online: May 19, 2021

Reversible Transformation between Azo and Azonium Bond Other than Photoisomerization of Azo Bond in Main-Chain Polyazobenzenes

Muhammad Younis,^{||} Jonathan Long,^{||} Shan-Qing Peng,^{||} Xiao-Song Wang, Chunpeng Chai, Nicolas Bogliotti,^{*} and Mu-Hua Huang^{*}

Cite This: *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12, 3655–3661

Read Online

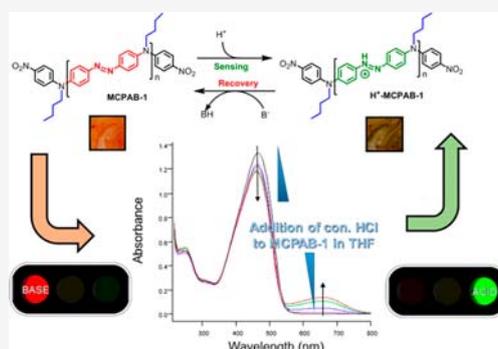
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Although side-chain polyazobenzenes have been extensively studied, main-chain polyazobenzenes (abbreviated MCPABs) are rarely reported due to the challenges associated with difficulty in synthetic chemistry and photoisomerization of azo bonds in MCPABs. Thus, it is highly demanded to develop new mechanisms other than photoisomerization of azo bonds in MCPABs to extend their applications. In this work, we created a new series of N-linked MCPABs via fast NaBH₄-mediated reductive coupling polymerization on N-substituted bis(4-nitrophenyl)amines. The structure of MCPABs has been characterized by comprehensive solid-state NMR experiments such as CPMAS ¹³C NMR with long and short contact times, cross-polarization polarization-inversion (CPPI), and cross-polarization non-quaternary suppressed (CPNQS). The azo bonds in MCPABs were found to be promising for acid vapor sensing, being acidified to form azonium ion with significant color change from red to green. And the azonium of MCPABs turned from green to red when exposed to base vapor, thus suitable for base vapor sensing.



Molecular design has played a very important role in promoting the innovation of new generation of advanced materials. Taking azobenzene materials as an example, the efforts of rational design has led to the revolution from its original coloring agents to diverse applications, such as information storage,¹ lithography,² solar energy storage,^{3,4} photoswitchable porous materials,⁵ actuators,⁶ and so on.^{7,8} The azobenzene chromophore can be incorporated into polymers to offer good mechanical property, either as side chains or in the polymer main chains.^{9,10} Almost all the applications were based on the photoinduced trans-cis isomerization of the azo bond, especially in the side-chain polyazobenzenes.¹¹ As a sharp comparison, main-chain polyazobenzenes (abbreviated MCPABs) remained much less developed, owing to the synthetic challenge and much slower isomerization of azo bonds caused by the inter-restriction of polymer chains (Scheme 1b). To this regard, the development of new mechanism other than photoisomerization of azo bonds could play very important roles for extending the applications of MCPABs. In addition, the novel structures of MCPABs and their facile synthetic protocol will help advance the research in this field.

Acid vapor sensing has attracted lots of attention recently,^{12–15} and lots of materials have been developed for acidochromic sensing. We noticed that the imine bonds in perylene-based COFs developed recently played a determining

role on function, as its reversible protonation led to a color change.

We wondered if the more chemically stable azo bond in MCPABs could be used for the reversible protonation and thus acid vapor sensing.

As far as the synthetic method is concerned, MCPABs can be prepared by either prefunctionalization^{16,17} (polycondensation on azo-monomers) or in situ functionalization¹⁸ (azo bond formation polymerizations) strategy. The former one represented the major methods (Scheme 1a), including polyesterification,⁹ Michael addition polymerization,¹⁹ Suzuki–Miyaura coupling, click chemistry, and other coupling reactions.²⁰ However, this strategy required sophisticated design and elaborate synthesis of azo monomers. As an alternative, azo bond formation polymerization represents a more step-economic strategy. Among them, oxidative coupling polymerization of primary aromatic diamines, azo coupling reaction of monomers with diazonium salts and electron-rich

Received: March 8, 2021

Accepted: March 29, 2021

Published: April 7, 2021



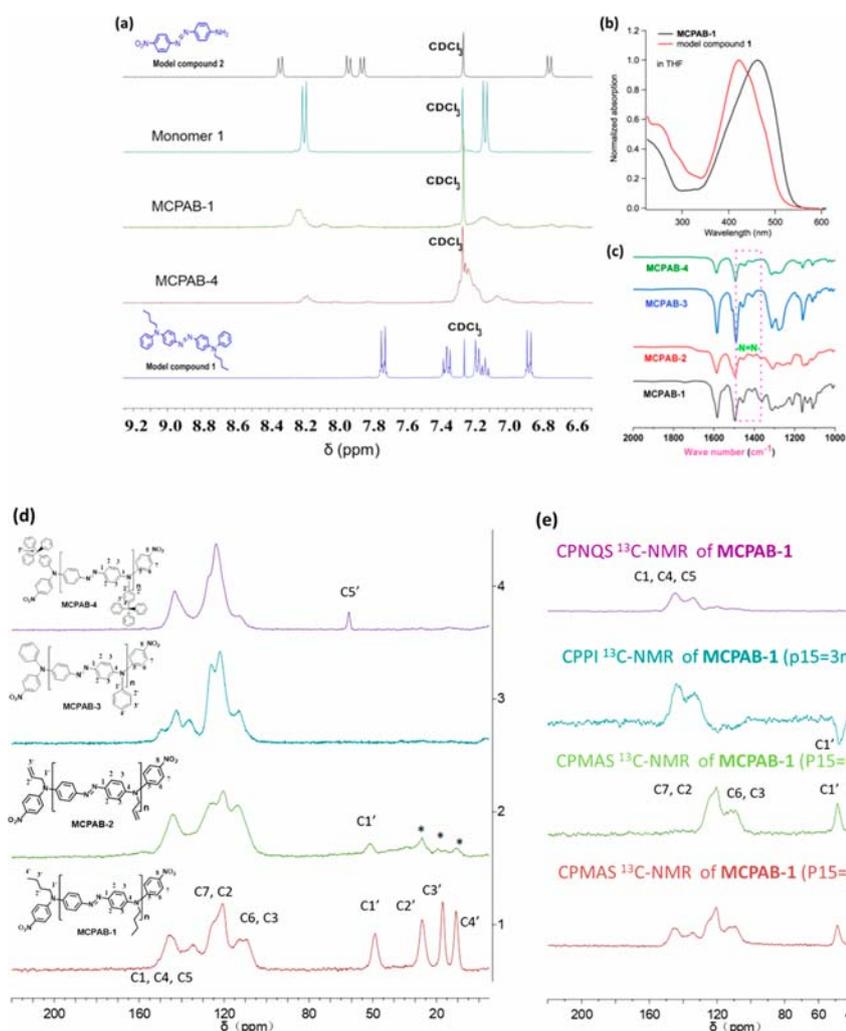


Figure 1. Characterization of MCPABs. The ^1H NMR spectra comparison among monomer **1**, model compound **1**, model compound **2**, MCPAB-**1**, and MCPAB-**4** (a), the UV-vis spectra comparison between MCPAB-**1** and model compound **1** (b), the FT-IR spectra of MCPABs (c), solid-state CPMAS ^{13}C NMR of MCPABs (d), combination of CPMAS with long and short contact times, CPPI, CPNQS ^{13}C NMR for MCPAB-**1** (e). * is for spinning side bands. CPPI is the abbreviation for cross-polarization polarization-inversion. CPNQS is the abbreviation for cross-polarization nonquaternary suppressed.

S1) to give red polymer MCPAB-**1** in 95% yield without any event (Figure S18).

Interestingly, the MCPAB-**1** and monomer **1** showed very similar chemical shifts for aromatic protons around 8.2 and 7.1 ppm, while they are in the range between 6.8 and 7.8 ppm for model compound **1** (Figure 1a). Considering the model compound **2** gave two sets of doublets with nitro as electrowithdrawing group, the MCPAB-**1** was supposed to terminate with nitro group.²¹

MCPAB-**1** showed a broad band centered around 460 nm in its UV-vis spectra (Figure 1b), covering the spectral region between approximately 350 and 550 nm. This is in agreement with previous reports on azobenzene derivatives functionalized with *N*-aryl substituents and very similar to the model compound **1**. The presence of an azo bond in MCPAB-**1** was further confirmed by its FT-IR spectra (Figure 1c), which showed a characteristic peak at 1456 and 1408 cm^{-1} . All the MCPABs showed the characteristic FT-IR spectra (Figures 1c and S38–S46). The structures of MCPABs were further proved by their solid-state CPMAS ^{13}C NMR (Figures 1d and

S24–S32), which showed the common chemical shifts in the range of 105–150 ppm for sp^2 carbons. The side chain on nitrogen was seen clearly, where MCPAB-**1** showed four peaks of butyl at 49, 27, 17, and 11 ppm, MCPAB-**2** showed *N*-allyl at 51 ppm, MCPAB-**4** showed 61 ppm for quaternary carbon, and MCPAB-**3** showed no peaks in high field owing to the absence of sp^3 carbons. Further solid-state ^{13}C NMR experiments were carried out to get more information for structure characterization (Figure 1e). Compared with routine CPMAS ^{13}C NMR with contact time (P15) of 3 ms, the short P15 of 0.05 ms led to the peak disappearance of quaternary carbons and obvious weakening of CH_3 . In the case of CPPI and CPNQS experiments, the peaks of quaternary carbons remained and CH peaks suppressed, while CH_2 showed negative signals in CPPI. In this way, the detailed assignment of different carbons was possible. The exact ratio between the masses of C and N for both the monomer **1** and polymer MCPAB-**1** was shown by elemental analysis (Table S2). It showed the C/N ratio of 4.58 in the resulting MCPAB-**1** sample, which was consistent with theoretical value. Interest-

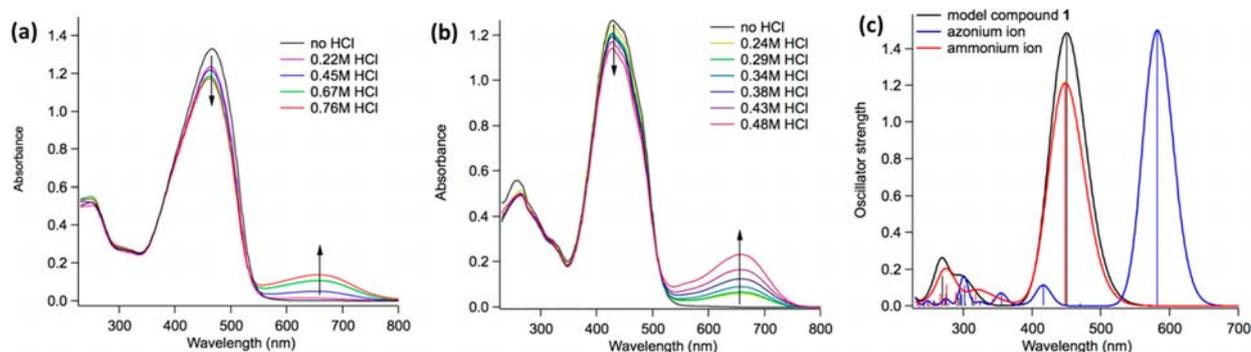


Figure 2. Absorption spectra of MCPAB-1 solution in THF/H₂O (94/6) (a) and model compound 1 solution in THF/H₂O (80/20) with varying HCl concentrations (b). Simulated absorption spectra of model compound 1 and its corresponding azonium and ammonium ions, as obtained by TDDFT at the B3LYP/6-31G(d,p) level (c).

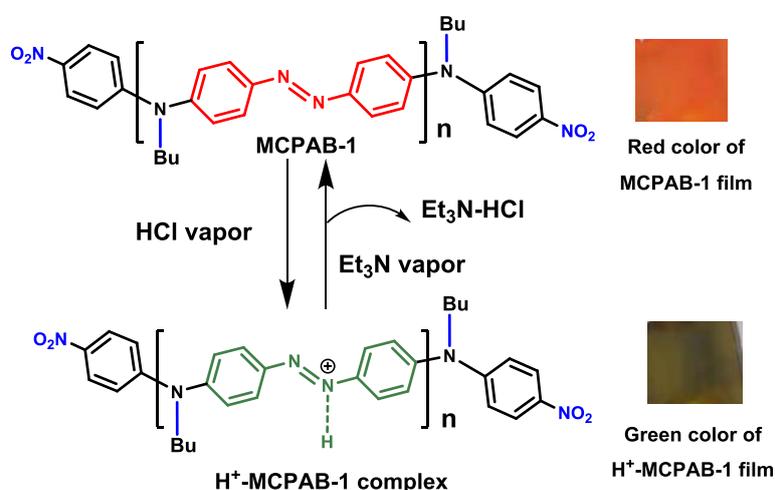


Figure 3. Vapochromic sensing by the film of MCPAB-1 and its protonated product: color change for the MCPAB-1 film from red to green by exposure to HCl vapor; color change for the H⁺-MCPAB-1 film from green to red by exposure to NEt₃ vapor.

ingly, the C/N ratio of 4.58 remained unchanged before and after the polymerization of monomer 1. The optimized conditions were applied to monomers 2–4, and MCPAB-2, MCPAB-3, and MCPAB-4 were obtained in 83%, 87%, and 93% yields, respectively. The molecular weight of the desired polymers was measured by GPC (Figure S47), which showed Mw of 9900 (PDI = 1.80) for MCPAB-1, 5900 (PDI = 1.81) for MCPAB-2, 5600 (PDI = 1.70) for MCPAB-3, and 18300 (PDI = 1.22) for MCPAB-4. The high thermal stability of MCPABs was demonstrated by its TGA measurement, which showed thermal decomposition after 272 °C (5% weight loss). It showed decomposition at 293 °C with 11% weight loss (Figure S50), which corresponded to two nitrogen atoms of azo bond released.

The photoisomerization properties of MCPAB-1 were studied in CH₂Cl₂, CHCl₃, and THF (Figures S51–S55). The normalized absorption spectra in these three solvents appeared as almost identical, with a broad band centered at 462 nm (THF) and 466 nm (CH₂Cl₂ and CHCl₃), covering the spectral region between approximately 350 and 550 nm. Such a pattern was in agreement with previous reports dealing with azobenzene derivatives functionalized with *N*-aryl substituents.²⁶ Classical *E* (trans) azobenzene usually showed absorption band around 300–350 nm (π - π^* transition), while *Z* (cis) azobenzene show both a band at 300–350 nm (with

decreased intensity as compared to *E*) and an additional band around 450 nm (n - π^* transition). Irradiation at 438 nm of a THF solution of polymer MCPAB-1 resulted in a steady decrease of the absorption band at 462 nm that stabilized within a few seconds, thereby evidencing the reaching of a photostationary state. This observation was consistent with *E* \rightarrow *Z* photoisomerization of azobenzene moieties. However, one striking feature is that the decrease in intensity for this band (<5%) was significantly weaker than what is usually observed on related azobenzene derivatives, which usually underwent approximately 35–50% decrease in band intensity under similar irradiation conditions.

This suggested that the amount of azobenzene units of MCPAB-1 converted into their *Z*-isomer upon irradiation at 438 nm was very low, and this could be understood on the basis of mechanical constraints imposed by their presence in the polymer main chain. After irradiation of MCPAB-1 solution, resting in the dark at room temperature surprisingly led to an increase of band intensity to a higher level than before irradiation (which remained stable after 16 h). This observation was consistent with the fact that the as-synthesized polymer MCPAB-1 (obtained through reductive homocoupling) initially contained some azobenzene units existing as their *Z*-azo bond.²⁴

Table 1. Vapor Sensing of MCPAB-1 and H⁺-MCPAB-1 Films

entry	acid vapor ^a	color change	entry	base vapor ^b	color change
1	HCl (conc)	red to green	9	NEt ₃	green to red
2	HNO ₃ (conc)	red to green	10	NPr ₃	green to red
3	HNO ₃ (fum)	red to green	11	NH ₂ (CH ₂)OH	green to red
4	ClSO ₃ H	red to green	12	pyridine	green to red
5	Me ₃ SiCl	red to green	13	2-Br-pyridine	green to red
6	MeSiCl ₃	red to green	14	PhNH ₂	green to red
7	TiCl ₄	red to green	15	NH ₂ OH	green to red
8	(COCl) ₂	red to green	16	H ₂ N-NH ₂	green to red

^aThe MCPAB-1 film drop-cast on thin glass was exposed to acid vapor at room temperature for 5 s. ^bThe H⁺-MCPAB-1 film on thin glass was exposed to base vapor at room temperature for 5 s.

Then, we investigated the properties of MCPAB-1 in the presence of acid by UV-vis spectroscopy. Solutions of MCPAB-1 in aq THF/H₂O were treated with increasing amounts of HCl (Figure 2a). It led to the decrease of the broad band at 462 nm and the appearance of a new band around 660 nm whose intensity increased with increasing amounts of HCl added, thereby resulting in a significant color change of the solution from red to green. Interestingly, a similar trend was observed with model compound **1** (Figure 2b). In order to understand the origin of this phenomenon and decipher which site of MCPAB-1 and model compound **1** was protonated (i.e., formation of azonium or ammonium ion), geometry optimization by DFT followed by TDDFT using the Gaussian 09 software package was performed on the putative species involved (Figures 2c and S56). These data reasonably supported that the new red-shifted absorption band originated from protonation occurring at the N=N bond (azonium ion) rather than at the amino group (ammonium ion). Furthermore, comparison of the energy in optimized geometry of azonium and ammonium ions revealed that the former was around 81 kJ/mol lower than the latter.

The vapochromic sensing represented a very promising technology owing to its importance in dealing with issues relating to environment, human health, antiterrorism, and homeland security.^{27,28} Thus, many advanced materials have been developed to address these issues, including coordination polymers or metal-organic frameworks (MOFs), covalent organic frameworks (COFs),^{12,29} molecularly fluorophore dispersed in the polymer matrix, and covalently bound macromolecule and fluorophore.³⁰

The MCPAB-1 was readily processed into homogeneous films by convenient drop-casting of its CHCl₃ solution onto a thin glass or plastic plate. When an MCPAB-1 film was exposed to HCl vapor, the color of the film spontaneously changed from red to green within 5 s (Figure 3). This color change was proposed to correspond to the protonation of the azo bond to give azonium species of H⁺-MCPAB-1, which significantly affected the absorption properties of the azobenzene chromophore (Figure 3). The same color change also happened when the film was exposed to other acid vapor such as concentrated HNO₃, fuming HNO₃, chlorosulfuric acid, as well as a Lewis acid, such as TMSCl, methyl trichlorosilane, titanium chloride, oxaloyl chloride (entries 4–8 in Table 1).

Is the resulting H⁺-MCPAB-1 equally effective for base sensing in vapor phase? To answer this question, a solution of toluenesulfonic acid was introduced in the solution of MCPAB-1 to make a film with dark green color on glass plate. When this green film was subjected to NEt₃ vapor, it

immediately turned the color from green to red. The same color change also happened very quickly when the H⁺-MCPAB-1 film was exposed to the base vapors such as tripropylamine, ethanolamine, pyridine, 2-Br-pyridine, aniline, hydroxylamine, hydrazine, and so on (Table 1, entries 10–16).

Furthermore, the MCPAB-1 film was alternatively treated with acid and base vapor, i.e., HCl, Et₃N, HNO₃, aniline, ClSO₃H, pyridine, TMSCl, aniline in that order. The color change between red and green was seen very quickly, indicating good reusability of the MCPAB film. It is proposed that protons from the H⁺-MCPAB-1 were taken by base vapors to produce the red MCPAB-1 and the corresponding ammonium. These results suggested that the MCPAB-1 and H⁺-MCPAB-1 polymers may be a novel and promising class of materials for rapid sensing of acid and basic organic compounds in the solid state, which could be visualized with the naked eye easily.

In summary, a new main-chain polyazobenzenes (MCPABs) with N-linkage was created via NaBH₄-mediated azo-coupling reactions of bis(4-nitrodiphenyl)amines efficiently. The structure was well characterized by FT-IR and variable solid-state ¹³C NMR. The azo bond in MCPABs could be acidified by acid vapor to afford the azonium ion, accompanied by color change from red to green within 5 s. Meanwhile, the azonium ion-MCPABs could turn back from green to red by exposure to base vapor. This makes MCPABs very useful materials for acid and base vapor sensing and provided a new mechanism to use main-chain polyazobenzenes. Synthesis of variable N-linked main-chain polyazobenzenes is underway in the lab, and the resultant polymers for material applications will be further explored.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.1c00750>.

Experimental details and spectra such as NMR, IR, HR-MS, and GPC of MCPABs (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Mu-Hua Huang – Experimental Center for Advanced Materials, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; orcid.org/0000-0002-3563-7381; Email: mhuang@bit.edu.cn

Nicolas Bogliotti – Université Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, CNRS, Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et

Macromoléculaires, 91190 Gif-sur-Yvette, France;
Email: nicolas.bogliotti@ens-paris-saclay.fr

Authors

Muhammad Younis – Experimental Center for Advanced Materials, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Jonathan Long – Université Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, CNRS, Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires, 91190 Gif-sur-Yvette, France

Shan-Qing Peng – Experimental Center for Advanced Materials, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Xiao-Song Wang – Department of Chemistry and Waterloo Institute for Nanotechnology, University of Waterloo, Waterloo, ON N2L 3G1, Canada; orcid.org/0000-0002-6415-4768

Chunpeng Chai – Experimental Center for Advanced Materials, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpclett.1c00750>

Author Contributions

[†]M.Y., J.L., and S.-Q.P. contributed equally.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the National Natural Science Foundation of China (Grant 21772013), Natural Science Foundation of Beijing Municipality (Grant 2202049), and the French Ministry of Europe and Foreign Affairs (Grant PHC XU GUANGQI 2019) for generous support. This work was performed using HPC resources from the “Mésocentre” computing center of Centrale Supélec and École Normale Supérieure Paris-Saclay supported by CNRS and Région Île-de-France (<http://mesocentre.centralesupelec.fr/>).

REFERENCES

- (1) Wu, S.; Duan, S.; Lei, Z.; Su, W.; Zhang, Z.; Wang, K.; Zhang, Q. Supramolecular bisazopolymers exhibiting enhanced photoinduced birefringence and enhanced stability of birefringence for four-dimensional optical recording. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5202–5209.
- (2) Kravchenko, A.; Shevchenko, A.; Ovchinnikov, V.; Priimagi, A.; Kaivola, M. Optical Interference Lithography Using Azobenzene-Functionalized Polymers for Micro- and Nanopatterning of Silicon. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4174–4177.
- (3) Kucharski, T. J.; Ferralis, N.; Kolpak, A. M.; Zheng, J. O.; Nocera, D. G.; Grossman, J. C. Templated assembly of photoswitches significantly increases the energy-storage capacity of solar thermal fuels. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 441–447.
- (4) Dong, L.; Feng, Y.; Wang, L.; Feng, W. Azobenzene-based solar thermal fuels: design, properties, and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7339–7368.
- (5) Baroncini, M.; D’Agostino, S.; Bergamini, G.; Ceroni, P.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Bassanetti, I.; Grepioni, F.; Hernandez, T. M.; Silvi, S.; et al. Photoinduced reversible switching of porosity in molecular crystals based on star-shaped azobenzene tetramers. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 634–640.
- (6) Honda, S.; Toyota, T. Photo-triggered solvent-free metamorphosis of polymeric materials. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–8.
- (7) Deng, Y.; Ling, J.; Li, M. Physical stimuli-responsive liposomes and polymersomes as drug delivery vehicles based on phase transitions in the membrane. *Nanoscale* **2018**, *10*, 6781–6800.

- (8) Mabrouk, E.; Cuvelier, D.; Brochard-Wyart, F.; Nassoy, P.; Li, M. Bursting of sensitive polymersomes induced by curling. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 7294–7298.
- (9) Acierno, D.; Amendola, E.; Bugatti, V.; Concilio, S.; Giorgini, L.; Iannelli, P.; Piotta, S. P. Synthesis and characterization of segmented liquid crystalline polymers with the azo group in the main chain. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6418–6423.
- (10) Lee, K. M.; Wang, D. H.; Koerner, H.; Vaia, R. A.; Tan, L.; White, T. J. Enhancement of Photogenerated Mechanical Force in Azobenzene-Functionalized Polyimides. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 4117–4121.
- (11) Zhou, H.; Xue, C.; Weis, P.; Suzuki, Y.; Huang, S.; Koynov, K.; Auernhammer, G. K.; Berger, R.; Butt, H.; Wu, S. Photoswitching of glass transition temperatures of azobenzene-containing polymers induces reversible solid-to-liquid transitions. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 145–151.
- (12) Ascherl, L.; Evans, E. W.; Gorman, J.; Orsborne, S.; Bessinger, D.; Bein, T.; Friend, R. H.; Auras, F. Perylene-Based Covalent Organic Frameworks for Acid Vapor Sensing. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15693–15699.
- (13) Gomez, E.; Suzuki, Y.; Hisaki, I.; Moreno, M.; Douhal, A. Spectroscopy and dynamics of a HOF and its molecular units: remarkable vapor acid sensing. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 10818–10832.
- (14) Li, Y.; Zhu, C.; Yu, Z.; Yang, X.; Nie, Y.; Cui, Y.; Sun, G. Protonation-Deprotonation Treatment Modulating the Aggregate Structure and Fluorescence Property of (9-Anthryl)vinyl(4-pyridyl)-vinylbenzene Position Isomers. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 6167–6175.
- (15) Genovese, M. E.; Athanassiou, A.; Fragouli, D. Photoactivated acidochromic elastomeric films for on demand acidic vapor sensing. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 22441–22447.
- (16) Wang, K.; Yin, L.; Miu, T.; Liu, M.; Zhao, Y.; Chen, Y.; Zhou, N.; Zhang, W.; Zhu, X. Design and synthesis of a novel azobenzene-containing polymer both in the main- and side-chain toward unique photocontrolled isomerization properties. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 1112–1118.
- (17) Zhang, W.; Yoshida, K.; Fujiki, M.; Zhu, X. Unpolarized-Light-Driven Amplified Chiroptical Modulation Between Chiral Aggregation and Achiral Disaggregation of an Azobenzene-alt-Fluorene Copolymer in Limonene. *Macromolecules* **2011**, *44*, S105–S111.
- (18) Andjaba, J. M.; Rybak, C. J.; Wang, Z.; Ling, J.; Mei, J.; Uyeda, C. Catalytic Synthesis of Conjugated Azopolymers from Aromatic Diazides. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3975–3982.
- (19) Fang, L.; Zhang, H.; Li, Z.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Zhang, H. Synthesis of Reactive Azobenzene Main-Chain Liquid Crystalline Polymers via Michael Addition Polymerization and Photomechanical Effects of Their Supramolecular Hydrogen-Bonded Fibers. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7650–7660.
- (20) Iba, S.; Ishida, T.; Sanda, F. Synthesis and photoisomerization behavior of polyamide-phenyleneethynyls bearing azobenzene moieties in the main chain. *Polym. Bull.* **2020**, *77*, 1121–1134.
- (21) Wang, L.; Pan, X.; Zhao, Y.; Chen, Y.; Zhang, W.; Tu, Y.; Zhang, Z.; Zhu, J.; Zhou, N.; Zhu, X. A Straightforward Protocol for the Highly Efficient Preparation of Main-Chain Azo Polymers Directly from Bisnitroaromatic Compounds by the Photocatalytic Process. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1289–1295.
- (22) Samanta, S.; Babalhavaei, A.; Dong, M.; Woolley, G. A. Photoswitching of ortho-Substituted Azonium Ions by Red Light in Whole Blood. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 14127–14130.
- (23) Dong, M.; Babalhavaei, A.; Hansen, M. J.; Kálmán, L.; Woolley, G. A. Red, far-red, and near infrared photoswitches based on azonium ions. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12981–12984.
- (24) Zhou, J.; Luo, X.; Liu, X.; Qiao, Y.; Wang, P.; Mecerreyes, D.; Bogliotti, N.; Chen, S.; Huang, M. Azo-linked porous organic polymers: robust and time-efficient synthesis via NaBH₄-mediated reductive homocoupling on polynitro monomers and adsorption capacity towards aniline in water. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, S608–S612.

(25) Hei, Z.; Huang, M.; Luo, Y.; Wang, Y. A well-defined nitro-functionalized aromatic framework (NO₂-PAF-1) with high CO₂ adsorption: synthesis via the copper-mediated Ullmann homo-coupling polymerization of a nitro-containing monomer. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 770–774.

(26) Bahrenburg, J.; Sievers, C. M.; Schoenborn, J. B.; Hartke, B.; Renth, F.; Temps, F.; Naether, C.; Soennichsen, F. D. Photochemical properties of multi-azobenzene compounds. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 511–518.

(27) Minei, P.; Pucci, A. Fluorescent vapochromism in synthetic polymers. *Polym. Int.* **2016**, *65*, 609–620.

(28) Wenger, O. S. Vapochromism in Organometallic and Coordination Complexes: Chemical Sensors for Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3686–3733.

(29) Das, G.; Prakasam, T.; Addicoat, M. A.; Sharma, S. K.; Ravau, F.; Mathew, R.; Baia, M.; Jagannathan, R.; Olson, M. A.; Trabolsi, A. Azobenzene-Equipped Covalent Organic Framework: Light-Operated Reservoir. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19078–19087.

(30) Kitamura, Y.; Ichikawa, R.; Nakano, H. Reversible colour changes of mixed films composed of 4,4'-bis[bis(4-methylphenyl)-amino]azobenzene and organic acids in response to exhaled breath. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 90–95.

Titre : Synthèse et propriétés de complexes arène-ruthénium(II) comportant des ligands photocommutables dérivés de l'azobenzène

Mots clés : azobenzène, arène-ruthénium, photochromisme, ligand

Résumé : La manipulation de systèmes moléculaires par la lumière se révèle aujourd'hui comme une stratégie incontournable pour le contrôle spatial et temporel d'évènements à différentes échelles, conduisant à des systèmes « intelligents » aux applications dans des domaines aussi variés que la biologie, les sciences des matériaux ou la catalyse. Les complexes métalliques incorporant des ligands photochromes sont des candidats prometteurs pour ces applications, car les propriétés électroniques, optiques ou catalytiques intrinsèques du centre métallique peuvent être modulées par photocommutation du ligand. Les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont essentiellement concentrés sur la synthèse de ligands dérivés de l'azobenzène et leur incorporation dans des complexes de type η^6 -arène-ruthénium(II), ainsi que sur l'étude de ces espèces par spectroscopie d'absorption UV-vis, RMN, DRX et modélisation moléculaire par DFT et TD-DFT.

Une première famille de complexes comportant des ligands de type *o*-sulfonamide azobenzène diversément substitués afin de varier l'encombrement stérique a été synthétisée, et les propriétés de photoisomérisation réversible des prolégands et des complexes résultants ont été étudiées. La réactivité de ces complexes en présence de nucléophiles phosphorés ou azotés a également été explorée. Une seconde famille de composés portant des ligands azobispyridines a ensuite été développée, ceux-ci montrant une isomérisation irréversible *Z*→*E* sous l'effet d'un stimulus photochimique ou électrochimique. Leur réactivité en présence d'espèces électrophiles a également été évaluée. Enfin, les propriétés de photocommutation et acido-basiques de nouveaux polymères organiques comportant des unités azobenzènes dans leur chaîne principale ont été analysées, et corrélées à des études théoriques réalisées sur une molécule modèle.

Title : Synthesis and properties of arene-ruthenium(II) complexes bearing photoswitchable azobenzene-derived ligands

Keywords : azobenzene, arene-ruthenium, photochromism, ligand

Abstract : The external manipulation of molecular systems with light is presently seen as an essential strategy for the spatial and temporal control of events at various scales, leading to "smart" systems with wide applications in fields such as biology, material sciences or catalysis. Metal complexes incorporating photochromic ligands appear as a promising class of compounds for such applications since the inherent electronic, optical or catalytic properties of the metal center can be modulated by ligand photoswitching. The work performed in the context of this thesis essentially focused on the synthesis of azobenzene-derived ligands and their incorporation in η^6 -arene-ruthenium(II) complexes, as well as the study of their properties by UV-vis absorption spectroscopy, NMR, XRD and molecular modelling by DFT and TD-DFT.

azobenzene ligand diversely substituted to modulate the steric hindrance was synthesized, and the reversible photoisomerization properties of the prolégands and complexes were investigated. The reactivity of these complexes in the presence of various phosphorous or nitrogen-containing nucleophilic species was also tested and examined. A second family of compounds bearing symmetric azobispyridine ligands was then developed and showed an irreversible *Z*→*E* isomerization upon action of a photochemical or electrochemical stimulus. Their reactivity was also tested in presence of different electrophilic species. Finally, the photoswitching and acido-basic properties of new organic polymers containing azobenzene units in their main-chain were analyzed and correlated with theoretical studies performed on a model molecule.