



**HAL**  
open science

# Catalyseurs greffés sur support et libérés sous stimulus externe

Ganna Gogolieva

► **To cite this version:**

Ganna Gogolieva. Catalyseurs greffés sur support et libérés sous stimulus externe. Chimie de coordination. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2014. Français. NNT : 2014INPT0032 . tel-04262449

**HAL Id: tel-04262449**

**<https://theses.hal.science/tel-04262449>**

Submitted on 27 Oct 2023

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

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



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**

Chimie Organométallique et de Coordination

---

**Présentée et soutenue par :**

Mme GANNA GOGOLIEVA

le lundi 28 avril 2014

**Titre :**

CATALYSEURS GREFFES SUR SUPPORT ET LIBERES SOUS  
STIMULUS EXTERNE

---

**Ecole doctorale :**

Sciences de la Matière (SM)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Chimie de Coordination (L.C.C.)

**Directeur(s) de Thèse :**

M. EMMANUEL GRAS

MME ODILE DECHY CABARET

**Rapporteurs :**

M. FLORIAN MONNIER, ECOLE NLE SUP DE CHIMIE DE MONTPELLIER

Mme ELODIE ANXOLABEHÉRE-MALLART, UNIVERSITE PARIS 7

**Membre(s) du jury :**

Mme MONTSERRAT GOMEZ SIMON, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Président

M. EMMANUEL GRAS, CNRS TOULOUSE, Membre

Mme CLOTILDE POLICAR, ENS PARIS, Membre

Mme ODILE DECHY CABARET, INP TOULOUSE, Membre

# Remerciements

---

Je tiens à remercier en premier lieu les chefs d'équipe C et F : Philippe Serp et Peter Faller de m'avoir accueillie. Je remercie aussi la direction du LCC et de l'ENSIACET pour m'avoir permis de travailler entre leurs murs.

En deuxième lieu, je veux remercier mes directeurs de thèse : Emmanuel Gras et Odile Dechy-Cabaret. Emmanuel Gras pour son écoute attentive, la motivation et la persévérance qu'il a su me transmettre pendant ces trois dernières années, et Odile Dechy-Cabaret pour ses explications claires, son esprit de synthèse et la rigueur qu'elle a su m'enseigner. Je tiens également à les remercier pour leur accueil chaleureux, leur générosité et leur affection. Ils m'ont appris beaucoup de choses sur la chimie et sur moi-même qui me seront très utiles pour le reste de ma vie professionnelle et personnelle.

En troisième lieu, je souhaiterais remercier les équipes C et F avec notamment : Jérôme Volkman pour nos discussions scientifiques, Jérôme Durand pour ses connaissances pointues dans le domaine des nanotubes de carbone, Rosa Axet qui m'a enseigné de bonnes méthodes de travail et Christelle Hureau pour ses explications claires.

Ensuite mes remerciements vont aux étudiants qui sont devenus mes amis durant ces trois ans : Kévin Fourmy et Jamal El Karroumi qui m'ont permis de travailler dans une ambiance chaleureuse et conviviale, et avec lesquels j'ai partagé des moments de bonheur ; Bruno Machado qui a été l'un de mes principaux soutiens avec ma meilleure amie Lisa Bratko, et Sofia De Leon qui est devenu le témoin de mon mariage.

Je voudrais également remercier tous les autres membres de mes équipes et en particulier : Nora Imlyhen, Sarah Cadet, Liping Zhang, Sabrina Noel, Hélène Eury, Gilles Caillot, Abdelouahd Oukhrib, Florence Gayet, Carole Leberre, Manon Genet, Idaline Chantepedrix, Laurent Ropiquet, Anas Benyounes, Justine Harmel, Faqiang Leng.

J'aimerais aussi remercier les services d'analyses, et particulièrement Sonia Mallet-Ladeira pour les structures RX.

Enfin, j'adresse mes remerciements à ma famille et à ma belle-famille qui ont été d'un grand support. Mon mari, Alexandre Bastien, par son amour et ses attentions, m'a aidé à surmonter toutes les difficultés, c'est pourquoi je tiens à le remercier ici très sincèrement.

# SOMMAIRE

Abréviations	1	
Résumé	3	
Introduction générale	5	
<b>Chapitre I. Elaboration de systèmes recyclables</b>		
<b>1</b>	<b>Recyclage des catalyseurs</b>	<b>9</b>
1.1	Pourquoi recycler ?	9
1.2	Greffage des complexes sur un support : catalyse « hétérogène »	9
	1.2.1 Principe	
	1.2.2 Greffage covalent	
	1.2.3 Greffage non covalent	
1.3	Immobilisation des complexes dans une phase : catalyse homogène	11
1.4	Immobilisation du catalyseur en fin de réaction : catalyse boomerang	11
	1.4.2 Principe	
	1.4.2 Greffage en fin de réaction	
	1.4.3 Greffage réversible	
	1.4.4 Principe du projet Switchcat	
<b>2</b>	<b>Complexes commutables photochimiquement</b>	<b>17</b>
2.1.	Principe du switch photochimique sur les complexes du ruthénium (II) polypyridine	17
2.2	Machines moléculaires commutables photochimiquement à base de complexes du ruthénium.	21
	2.2.1 Différents types de complexes $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{N-N})(\text{L})]^{2+}$	
	2.2.2 Exemples de machines moléculaires basées sur un cœur du type $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{N-N})(\text{L})]^{2+}$	
2.3.	Application à notre projet	23
<b>3</b>	<b>Complexes commutables électrochimiquement</b>	<b>25</b>
3.1	Principe du switch électrochimique sur les complexes du cuivre (I) polypyridines	25
3.2	Machines moléculaires commutables électrochimiquement à base de complexes du cuivre.	27
	3.2.1. Le complexe du cuivre caténane avec deux géométries distinctes	
	3.2.2. « Navette moléculaire » : rotaxane à deux stations	
	3.2.3. Les machines moléculaires à base de rotaxane : vers des mouvements rapides.	
3.3	Application à notre projet.	36
<b>4</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>38</b>

# Chapitre II. Complexes du palladium portant des ligands NHC fonctionnalisés

<b>1</b>	<b>Vers des complexes de palladium recyclables</b>	<b>45</b>
1.1	Intérêt des complexes de palladium en catalyse	45
1.2	Système catalytique visé	45
	1.2.1 Choix du ligand NHC	
	1.2.2 Choix du lien triazole	
	1.2.3 Diverses fonctionnalités pour le recyclage	
<b>2</b>	<b>Synthèse des imidazoliums précurseurs de NHC</b>	<b>56</b>
2.1	Imidazoliums-triazoles portant un bras perfluoré	56
2.2	Ar-CN et Ar-NO <sub>2</sub> : click direct et click inverse	57
	2.2.1 Click direct	
	2.2.2 Click inverse	
2.3	Terpyridine	62
<b>3</b>	<b>Synthèse des complexes</b>	<b>65</b>
3.1	Synthèse	65
	3.1.1 Synthèse des complexes perfluorés portant un bras	
	3.1.2 Synthèse des complexes portant une fonctionnalité CN et NO <sub>2</sub>	
3.2	Caractérisation RMN	67
	3.2.1 RMN <sup>1</sup> H	
	3.2.2 RMN <sup>13</sup> C	
	3.2.3 RMN <sup>31</sup> P	
3.3	Données RX	75
<b>4</b>	<b>Evaluation en catalyse</b>	<b>79</b>
4.1	Réaction modèle choisie	79
4.2	Résultats	79
	4.2.1 Influence de la fonctionnalité sur l'activité	
	4.2.2 Variation des substrats et de la charge catalytique	
4.3	Catalyse homogène ou hétérogène ?	83
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>Partie expérimentale</b>	<b>84</b>
<b>7</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>134</b>

## Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

<b>1</b>	<b>Système catalytique envisagé</b>	<b>139</b>
<b>2</b>	<b>Synthèse de l'agrafe</b>	<b>141</b>
2.1	Synthèse du précurseur	141
2.1.1	Synthèse de ligands terpyridines fonctionnalisés	
2.1.2	Synthèses des complexes du ruthénium	
2.2	Synthèse des complexes [RuCl(terpy')(bipy)][PF <sub>6</sub> ]	144
2.3	Synthèse de l'agrafe [Ru(terpy)(bipy)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	149
<b>3</b>	<b>Faisabilité du switch photochimique</b>	<b>152</b>
3.1	Test du switch photochimique sur le complexe modèle [Ru(terpy)(bipy)(R-CN)] <sup>2+</sup>	152
3.1.1	Synthèse du complexe modèle	
3.1.2	Irradiation	
3.1.3	Recomplexation par chauffage	
3.2.	Synthèse du complexe [Ru(NCPh)-Pd(NHC)] <sup>2+</sup>	161
<b>4</b>	<b>Vers le greffage de l'agrafe métallique sur les nanotubes de carbone : résultats préliminaires</b>	<b>163</b>
4.1	Greffage covalent à partir du sel de diazonium	164
4.1.1	Préparation des MWCNTs (nanotubes de carbone multi parois)	
4.1.2	Greffage de la terpyridine sur les MWCNTs.	
4.2	Greffage non covalent par $\pi$ -stacking du pyrène	168
<b>5</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>170</b>
<b>6</b>	<b>Partie expérimentale</b>	<b>172</b>
<b>7</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>204</b>

## Chapitre IV. Complexes du cuivre et switch électrochimique

<b>1</b>	<b>Système catalytique envisagé</b>	<b>207</b>
<b>2</b>	<b>Synthèse des complexes du cuivre</b>	<b>209</b>
2.1	Complexes de Cu(I)	209
2.1.1	Le ligand bis-bipyridine.	
2.1.2	Le ligand bis-bipyridine-NH <sub>2</sub>	
2.1.3	Synthèse du Cu (I)-bisbipyridine	
2.2	Complexes du Cu(II)	225
2.2.1	Complexes [Cu(II)-(bis-bipyridine)] et [Cu(II)(bipyridine) <sub>2</sub> ]	
2.2.2	Complexes hétéroleptiques du type [Cu(II)(bipyridine)(terpyridine)]	
2.2.3	Synthèse du complexe [Cu(II)(terpy) <sub>2</sub> ]	
<b>3</b>	<b>Tests électrochimiques sur système modèle</b>	<b>240</b>
3.1	Etudes de la faisabilité du switch électrochimique	240
3.2	Voltamétrie cyclique à partir de complexes de Cu(II)	242
3.2.1	Analyse RPE	
3.2.2	Ajout de terpy-PhNO <sub>2</sub> dans une solution du complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)]	
3.3	Voltamétrie cyclique à partir de complexes de Cu(I)	249
3.3.1	Analyse RMN	
3.3.2	Ajout de Terpy-PhNO <sub>2</sub> dans une solution du complexe [Cu(I)(bisbipyridine)]	
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>255</b>
<b>5</b>	<b>Perspectives</b>	<b>257</b>
<b>6</b>	<b>Partie expérimentale</b>	<b>258</b>
<b>7</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>275</b>
	<b>Conclusion générale</b>	<b>279</b>

## Liste des abréviations utilisées dans ce manuscrit

NHC : carbène N-hétérocyclique  
CNTs : nanotubes de carbone  
L : ligand  
MLCT : metal-to-ligand charge-transfer  
PhCN : benzonitrile  
terpy : 2, 2' ; 6', 2''-terpyridine  
bipy : 2, 2'-bipyridine  
phen : 1, 10-phénantroline  
dmp : 2,9-diméthyl-1,10-phénantroline  
dpp : 2,9-diphényl-1,10-phénantroline  
MeOBN : 2,6-diméthoxybenzonitrile  
VSEPR : Valence Shell Electron Pairs Repulsion  
DCM : dichlorométhane  
TA : température ambiante  
DIPA : diisopropylamine  
DMF : diméthyle formamide  
DMSO : diméthyle sulfoxyde  
TsOH : acide paratoluène-sulfonique  
m-CPBA : acide métachloroperbenzoïque  
THF : tétrahydrofurane  
TON : turn-over number  
TOF : turn-over frequency  
Rdt : rendement  
éq. : équivalent





# Résumé

---

La catalyse organométallique est à l'origine des avancées les plus significatives au cours des dernières années puisqu'elle a permis de découvrir de nouvelles voies d'accès à des molécules complexes; elle a ainsi révolutionné le monde de la synthèse organique. Bien que de nombreuses réactions s'appuyant sur des complexes organométalliques aient été développées, les catalyseurs organométalliques présentent encore deux inconvénients majeurs : leur toxicité, associée la plupart du temps à la présence de métaux lourds, et leur coût lié à la présence à la fois d'un centre métallique et de ligands élaborés. Dès lors de nombreuses recherches ont été lancées dans le but de mettre au point des techniques permettant de séparer simplement le catalyseur métallique des produits formés et de le recycler. C'est dans ce contexte que nous avons cherché à développer de nouveaux catalyseurs supportés pouvant être libérés pendant la réaction afin d'effectuer la catalyse en conditions homogènes et de nouveau greffés au support en fin de réaction afin de pouvoir séparer le catalyseur des produits de la réaction et le recycler ensuite via une nouvelle libération. Cette capacité de passage du catalyseur du support vers la solution et vice-versa est basée sur un complexe de coordination lié au support et appelé « agrafe contrôlable » dont la sphère de coordination peut être modulée via un stimulus externe : soit un complexe du ruthénium avec un stimulus photochimique, soit un complexe du cuivre avec un stimulus électrochimique, tels qu'exploités dans de nombreuses machines moléculaires. Les nanotubes de carbone sont choisis comme support, les ligands de type NHC sont choisis comme ligands de base du système catalytique et des complexes du cuivre ou du ruthénium portant des ligands de type bipyridine, phénantroline ou terpyridine constituent le cœur de l'agrafe contrôlable.

Des complexes de palladium basés sur des ligands NHC fonctionnalisés ont été synthétisés en utilisant un motif triazole comme lien entre le centre catalytique et la fonctionnalité impliquée dans la récupération du catalyseur. Les tests catalytiques dans des réactions de Suzuki-Miyaura ont montré que les complexes étaient actifs sur une large gamme de substrats et à des charges catalytiques faibles (jusqu'à 50 ppm) et ce, quelle que soit la fonctionnalité ajoutée.

Des complexes du ruthénium portant des ligands terpyridine, bipyridine ou phénantroline ont été synthétisés et caractérisés. Le concept du switch photochimique a été validé sur un système modèle : nous avons pu montrer que sous irradiation à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure, le complexe  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{terpyridine})(\text{bipyridine})(\text{PhCN})][(\text{PF}_6)_2]$  était capable de libérer le ligand benzonitrile et que la réaction inverse se produisait par chauffage du complexe  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{terpyridine})(\text{bipyridine})(\text{H}_2\text{O})][(\text{PF}_6)_2]$  en présence de benzonitrile.

D'autre part, des complexes du cuivre portant des ligands de type bis-bipyridine et terpyridine ont été synthétisés et caractérisés. Le concept du switch électrochimique a été validé sur un système modèle : nous avons pu montrer par voltamétrie cyclique qu'en présence de terpyridine, le complexe  $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bipyridine})_2][\text{BF}_4]$  pouvait s'oxyder et former un complexe de type  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyridine})(\text{terpyridine})][(\text{BF}_4)_2]$  et que la réaction inverse se produisait par réduction.

Ces travaux démontrent le caractère contrôlable des agrafes choisies via un stimulus électrochimique ou photochimique, sur des systèmes modèles. L'obtention de complexes de palladium comportant un ligand NHC-triazole fonctionnalisé, leur bonne activité et la voie de synthèse mise au point valident notre stratégie de récupération et ouvrent de nombreuses perspectives en catalyse.

# Summary

---

Transition metal catalysed reaction is the source of the most significant advances in recent years since it revealed new access routes to complex molecules and as such has revolutionized the way of designing organic syntheses. Although many reactions based on complexes of transition metals have been developed, «organometallic» catalysts have still two major drawbacks: their toxicity, mostly related to the presence of heavy metals, and their cost mainly induced by the presence of both a metal center and sophisticated ligands. Therefore much research has been undertaken in order to develop techniques allowing a simple separation of the metal catalyst from reaction products and the recycling of the former. It is in this context that we sought to develop new supported catalysts that can be released during the reaction to perform catalysis under homogeneous conditions and being grafted back to the support (boomerang catalyst) at the end of the reaction in order to separate the catalyst from the products and then use the catalyst again, homogeneously in a new solution of substrate, through a new release. This ability to shift the catalyst from the support to the solution and vice versa is based on a coordination complex bound to the support and called the "controllable tether" which coordination sphere can be modulated via an external stimulus. Two type of tethers have been explored; one involving a ruthenium complex requiring a photochemical stimulus, and another using a copper complex and an electrochemical stimulus, similar to systems used in molecular machineries. Carbon nanotubes have been selected as solid support and NHC type ligands have been chosen for the robustness of their complexes in catalysis.

Complexes of palladium based on functionalized NHC ligands were synthesized using a triazole link between the catalytic center and the function involved in the recovery of the catalyst on the tether. Catalytic reactions of Suzuki - Miyaura showed that the complexes were active on a wide scope of substrates and at catalytic low loads (up to 50 ppm), and this, whatever the added recovery function is.

Ruthenium complexes bearing ligands such as terpyridine, bipyridine or phenanthroline have been synthesized and characterized. The concept of photochemical switch has been validated on a model system for which we have shown that under irradiation with a mercury vapor lamp, the complex  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{terpyridine})(\text{bipyridine})(\text{PhCN})][(\text{PF}_6)_2]$  was able to release its benzonitrile ligand and the reverse reaction occurs by heating the complex  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{terpyridine})(\text{bipyridine})(\text{H}_2\text{O})][(\text{PF}_6)_2]$  in the presence of benzonitrile .

On the other hand, copper complexes bearing ligands of bis-bipyridine and terpyridine were synthesized and characterized. The concept of electrochemical switch has been validated on a model system for which we have shown by cyclic voltammetry in the presence of terpyridine that the complex  $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bipyridine})_2][\text{BF}_4]$  could be oxidized and form a complex of the type  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyridine})(\text{terpyridine})][(\text{BF}_4)_2]$ ; the reverse reaction occurring upon reduction .

This work demonstrates the controllability of the selected tethers via an electrochemical or photochemical stimulus on model systems. Obtaining functionalized palladium complexes with good activity through an efficient synthesis route validates our strategy of recovery and opens many opportunities in catalysis.

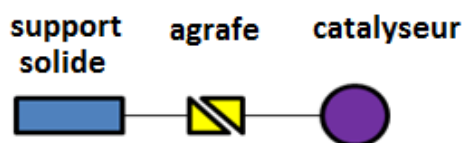
# Introduction générale

---

Les dernières décennies ont connu un accroissement considérable du développement de méthodes de synthèse lié à l'essor formidable de la catalyse homogène exploitant les métaux de transition. Ce recours à des complexes organométalliques dans les synthèses organiques, conduit les chimistes à trouver des méthodes de récupération et de réutilisation des catalyseurs pour diminuer les taux de déchets de métal pour des raisons économiques et environnementales.

Deux approches sont classiquement envisagées pour la récupération des catalyseurs : soit l'« hétérogénéisation » du catalyseur par son greffage sur un support solide, soit l'immobilisation du catalyseur dans une phase liquide. Si ces deux approches permettent une récupération aisée du catalyseur en fin de réaction, elles peuvent être limitées par une diminution de l'activité du catalyseur en conditions hétérogènes. Une stratégie alternative, appelée « catalyse boomerang » consiste à accrocher le catalyseur sur le support seulement une fois que la catalyse est terminée et à le relarguer dans le nouveau milieu réactionnel pour effectuer une autre réaction catalytique. Cette approche associe les avantages, a priori antagonistes, de la catalyse homogène (en termes d'activité et de sélectivité) et de la catalyse supportée (en termes de récupération du catalyseur).

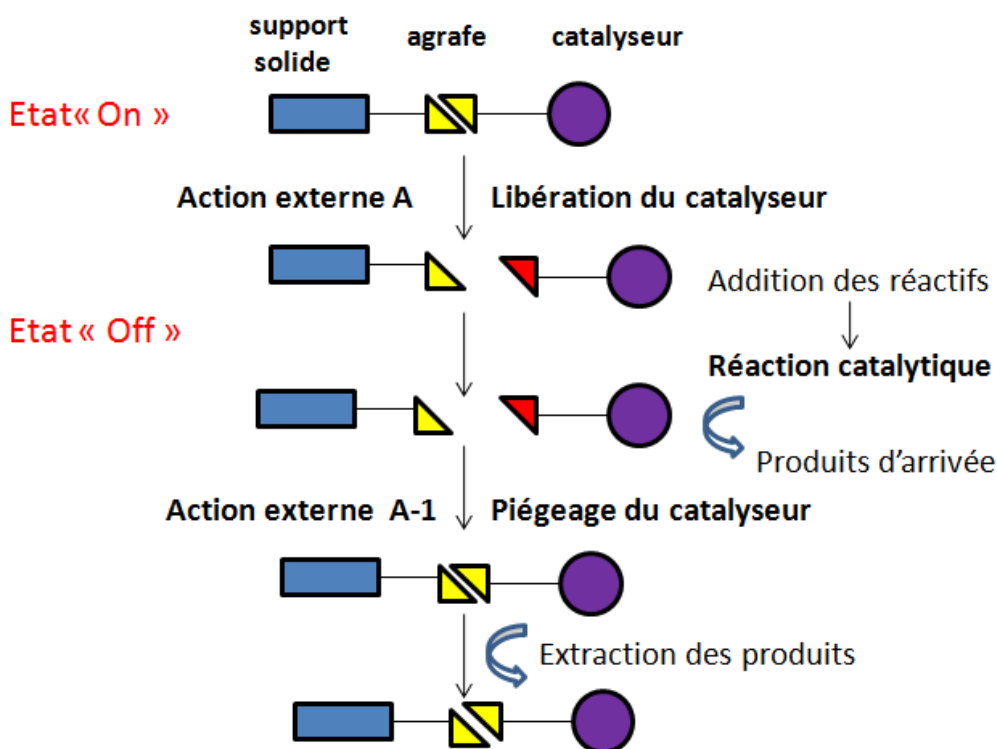
Nous nous sommes intéressés à ce principe et nous avons proposé un nouveau modèle de liaison réversible du catalyseur sur un support via une agrafe contrôlable, tel que schématisé ci-dessous (Figure 1).



**Figure 1. Catalyseur lié à un support via une agrafe contrôlable**

L'agrafe envisagée peut exister selon deux états contrôlables : un état « on » (catalyseur attaché au support) et un état « off » (catalyseur en solution). La transformation d'un état à l'autre d'une agrafe peut être induite sous stimulus externe (photochimique ou électrochimique). La structure générale du système ciblé et son mode de fonctionnement est présenté sur le schéma suivant (Schéma 1). Sous stimulus externe, le système expulse le

catalyseur du support via le changement de la sphère de coordination de l'agrafe. Le catalyseur va réagir avec les réactifs dans la solution pour fournir les produits. A la fin de la réaction, sous le stimulus externe inverse, le catalyseur s'accroche au support via recoordination sur l'agrafe et peut ainsi être récupéré par simple filtration.



**Schéma 1. Concept général de recyclage du catalyseur sous stimulus externe**

Dans notre travail, les nanotubes de carbone sont choisis comme support afin d'exploiter leurs nombreuses propriétés, notamment leur surface spécifique élevée et le large éventail des réactions de fonctionnalisation possibles.

Des complexes de cuivre ou de ruthénium constituent le cœur de l'agrafe contrôlable ; leur sphère de coordination peut en effet être modifiée sous l'action d'un stimulus électrochimique ou photochimique.

Les catalyseurs choisis sont des complexes organométalliques basés sur les ligands carbènes N-hétérocycliques (NHC), connus pour leur stabilité, leur facilité de synthèse et leurs nombreuses applications en catalyse.

Dans une partie bibliographique, nous présenterons les diverses méthodes de recyclage de catalyseur envisageables et nous décrirons la structure et le principe de fonctionnement des complexes du ruthénium commutables photochimiquement et des complexes du cuivre commutables électrochimiquement tels qu'exploités dans de nombreuses machines moléculaires.

Le deuxième chapitre présentera la synthèse et l'évaluation en catalyse des complexes de palladium portant des ligands NHC fonctionnalisés sera décrite.

Le troisième chapitre présentera la synthèse et la caractérisation des complexes polypyridine du ruthénium choisis comme agrafe contrôlable photochimiquement et l'étude de la faisabilité du switch photochimique sur un système modèle.

Le quatrième chapitre présentera la synthèse et la caractérisation des complexes polypyridine du cuivre choisis comme agrafe contrôlable électrochimiquement et l'étude de la faisabilité du switch électrochimique sur un système modèle.

# Chapitre I Elaboration de systèmes catalytiques recyclables

---

## 1. Recyclage des catalyseurs

### 1.1 Pourquoi recycler ?

Les dernières décennies ont connu un accroissement considérable du développement de méthodes de synthèse lié à l'essor formidable de la catalyse homogène exploitant les métaux de transition.

Ce recours à des complexes organométalliques dans les synthèses organiques, conduit les chimistes à trouver des méthodes de réutilisation des catalyseurs pour diminuer les taux de déchets de métal pour des raisons économiques et environnementales. Diverses approches « d'immobilisation » du catalyseur sont envisageables : (i) hétérogénéisation du catalyseur (greffage sur support solide) ; (ii) immobilisation du catalyseur dans une phase liquide (liquides ioniques, solvants perfluorés, glycérol) ; (iii) catalyseur boomerang (aptitude conférée au catalyseur de se décrocher de son support et de se raccrocher « à la demande »). Ces diverses méthodes de recyclage de catalyseurs sont présentées ci-dessous.

### 1.2 Greffage des complexes sur un support : catalyse « hétérogène »

#### 1.2.1 Principe

L'immobilisation des complexes de métaux (les catalyseurs) sur les supports pour leur conférer une nature hétérogène est une méthode extrêmement attractive. La récupération des catalyseurs peut en effet s'effectuer par une simple filtration ou centrifugation. Selon la nature de l'interaction entre le support et les catalyseurs, le greffage de ces derniers peut être effectué (i) de façon covalente, (ii) de façon non covalente et (iii) par encapsulation. Ces trois types d'immobilisation des catalyseurs seront présentés ci-après.

#### 1.2.2 Greffage covalent

Le greffage du catalyseur sur le support de façon covalente est la méthode la plus utilisée pour préparer le catalyseur immobilisé. L'immobilisation des complexes métalliques sur la surface peut être effectuée par liaison directe ou par l'intermédiaire d'un linker déjà greffé sur le support et réagissant avec le catalyseur. Les supports les plus utilisés sont des matériaux amorphes ou structurés ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zéolite, polymères) ou des supports carbonés traditionnels tels que le charbon actif, le graphène ou les nanomatériaux émergents du carbone.<sup>1,2,3,4,5,6,7</sup> L'utilisation de nanotubes de carbone (CNTs) comme support de nanoparticules métalliques ou de catalyseurs moléculaires est beaucoup évoquée dans la



littérature.<sup>8,9,10,11,12</sup> Les propriétés intéressantes des CNTs comme leur grande stabilité mécanique et thermique ainsi que leur conductivité électrique élevée sont idéales pour qu'ils soient utilisés comme support de catalyseurs. De plus, il existe différentes façons de fonctionnaliser les nanotubes de carbone avec des entités chimiques qui permettent leur utilisation dans différents domaines incluant la catalyse.<sup>13</sup>

Le plus grand avantage de l'immobilisation des catalyseurs sur les supports de façon covalente repose sur la force des liaisons chimiques impliquées qui peut limiter le relargage (« leaching ») des espèces métalliques du support dans la solution pendant la catalyse. Néanmoins, cette méthode de synthèse des catalyseurs supportés demande beaucoup d'efforts préparatifs comprenant le greffage sur le support (fonctionnalisation) et la coordination du métal.

### 1.2.3 Greffage non covalent

Une méthode plus simple de fixation du catalyseur sur le support est l'immobilisation du catalyseur de façon non covalente via des interactions  $\pi$ - $\pi$ , de Van der Waals, électrostatiques ou par encapsulation des catalyseurs dans des supports poreux.<sup>14,15,16,17</sup> Les supports les plus utilisés sont les tamis moléculaires microporeux (MCM), les zéolites, les polymères et les CNTs. Il a été montré que la modification non-covalente des nanotubes de carbone est une approche intéressante et différents structures moléculaires peuvent être immobilisées, tels que les molécules aromatiques, par exemple le pyrène. Ainsi, des complexes métalliques peuvent être greffés de façon non covalente sur les CNTs via  $\pi$ - $\pi$  stacking entre le support et un motif pyrène porté par le catalyseur.<sup>18,19,20,21</sup> Après la réaction catalytique, le catalyseur peut être récupéré par filtration et réutilisé dans la réaction suivante.

L'inconvénient de cette méthode de greffage non covalent est le risque élevé de « leaching » des catalyseurs du support pendant la catalyse.

D'autre part, si les systèmes catalytiques hétérogènes sont faciles à recycler, ils sont souvent moins efficaces que les catalyseurs en solution homogène du fait de la limitation du transfert de masse.

### 1.3 Immobilisation des complexes dans une phase liquide : catalyse homogène « supportée »

Une autre approche consiste à « immobiliser » le catalyseur dans une phase liquide à partir de laquelle le produit de réaction peut être facilement extrait. Ici nous parlons de catalyse homogène supportée. Cette approche est intéressante du point de vue industriel pour des raisons économiques et de sécurité. Divers milieux peuvent être envisagés : l'eau, les liquides ioniques, les solvants perfluorés et le glycérol ; de manière générale tout milieu liquide non miscible avec le solvant d'extraction des produits de réaction. Par exemple, en utilisant des catalyseurs solubles dans l'eau, on peut séparer les produits par simple filtration ou extraction.<sup>22,23,24,25</sup> La limite de cette approche est l'insolubilité des nombreux réactifs dans l'eau. Les liquides ioniques sont beaucoup utilisés comme « support » pour le catalyseur mais leur capacité à dissoudre les substrats organiques peut devenir un problème quand il s'agit de récupérer le produit de la réaction dans un solvant classique.<sup>26</sup> Une autre alternative est d'immobiliser le catalyseur dans le glycérol, dont les produits peuvent être extraits sélectivement par extraction ou filtration.<sup>27,28</sup> L'utilisation de systèmes catalytiques comportant un rapport massique de fluor important dans les solvants perfluorés représente une autre approche basée sur la nature thermomorphique de ces solvants qui permettent à la réaction de s'effectuer dans des mélanges homogènes à température élevée tandis que la séparation des phases s'effectue à température ambiante.<sup>29</sup>

L'inconvénient principal de ces quatre approches est la difficulté de concevoir des ligands qui forment un système catalytique peu soluble dans le solvant organique utilisé pour la récupération du produit. L'efficacité de ce type de procédé repose sur le coefficient de partage de l'espèce catalytique et des réactifs et produits entre les deux solvants **A** et **B**. Le risque de pollution des produits par le catalyseur (et réciproquement du catalyseur par les substrats, produits ou sous-produits) est généralement difficile à contrôler.

### 1.4 Immobilisation du catalyseur en fin de réaction : catalyse boomerang

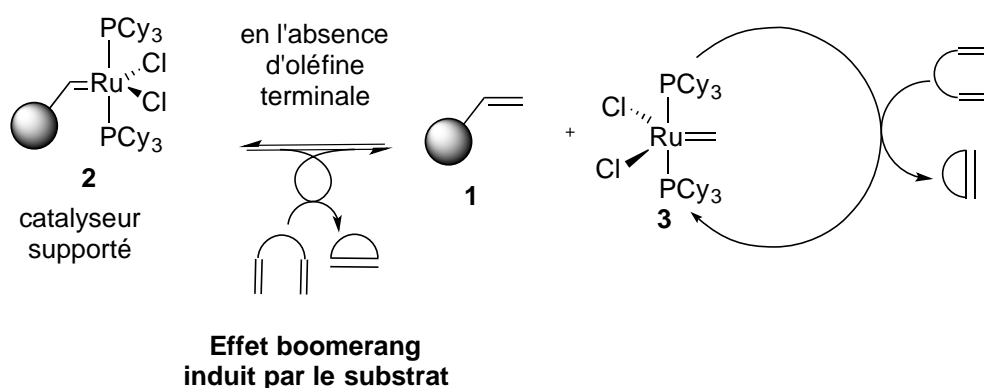
#### 1.4.1 Principe

L'idée générale de cette approche est la combinaison de l'utilisation d'un support pour récupérer le catalyseur et de l'utilisation d'un catalyseur travaillant dans des conditions homogènes. Il devient ainsi possible d'associer les avantages, a priori antagonistes, de la catalyse homogène et de la catalyse supportée. Pour préserver la haute activité et la sélectivité du catalyseur dans les conditions homogènes, il convient d'accrocher le catalyseur sur le

support seulement quand la catalyse est terminée et le relarguer dans le nouveau milieu réactionnel pour effectuer une autre réaction catalytique.<sup>30</sup> Cette méthode de recyclage des catalyseurs a connu quelques exemples dans la littérature dont certains sont présentés ci-dessous.

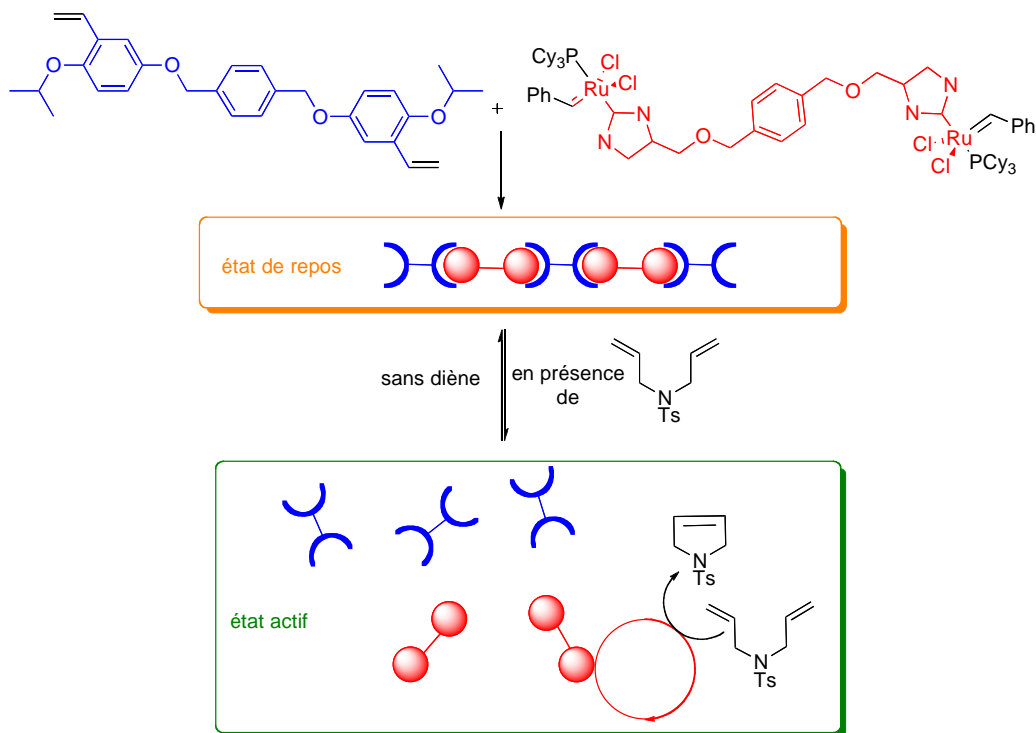
#### 1.4.2 Greffage en fin de réaction

Ce concept boomerang a été décrit par le Pr. A.G.M. Barrett dans la réaction de la métathèse d'oléfine catalysée par un complexe de ruthénium en 1999.<sup>31</sup> Le principe est présenté sur le schéma I.1. En utilisant le polystyrène comportant des sites vinyl **1** comme support, des catalyseurs de Grubbs de première génération ont pu être immobilisés via l'alkylidène pour conduire au catalyseur supporté **2**. Pendant la réaction, le complexe de ruthénium se décroche du support, via une réaction de métathèse d'oléfine, effectue la réaction catalysée conduisant au produit de métathèse et au complexe intermédiaire **3** qui, lorsqu'il n'y a plus d'oléfine terminale en solution homogène, réagit avec le support pour régénérer **2**. A la fin de la réaction, le produit est récupéré en solution dans le filtrat et le complexe de ruthénium sur le support. En utilisant de cette méthode, le catalyseur a été recyclé 3 fois.



**Schéma I.1. Premier exemple de catalyse boomerang.**

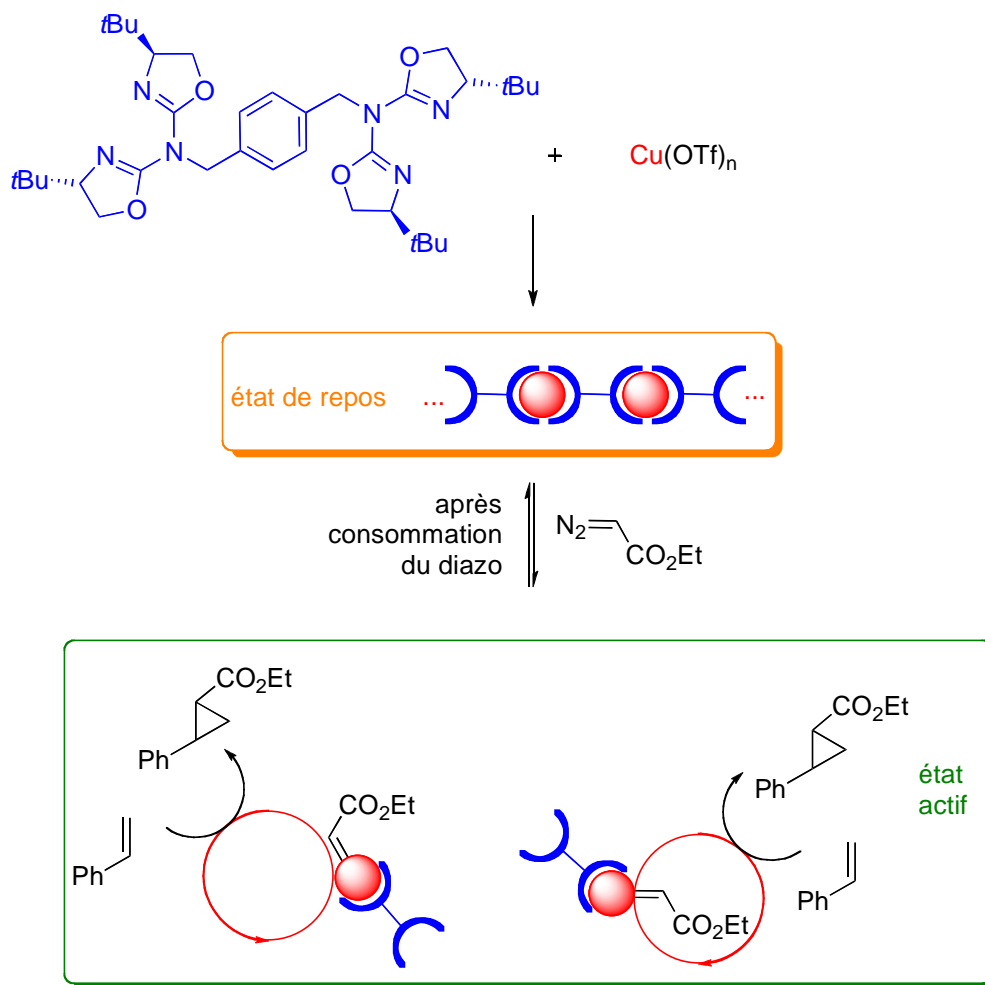
Cette approche a depuis été revisitée en introduisant le concept de polymère métallique à bloc pour immobiliser des complexes de type Grubbs-Hoveyda (catalyseur auto-supporté, Schéma I.2).<sup>32</sup> Pendant la réaction de métathèse d'oléfine cyclisante, le catalyseur supporté est partiellement ou entièrement solubilisé et en fin de réaction il est récupéré par précipitation après reformation du polymère métallique par métathèse et expulsion d'éthylène. Ce type de système peut cependant présenter des variations de réactivités liées aux cinétiques de dissociation/association de la matrice oligomérique.



**Schéma I.2. Catalyseur auto-soutenu pour la métathèse d'oléfines cyclisante.**

Une approche similaire a pu également être appliquée en catalyse asymétrique (Schéma I.3).<sup>33</sup> Dans ce cas, des complexes de cuivre chiraux auto-soutenus à base de ligands de type DiAzabisoXazoline (DAX) ont été employés dans une réaction de cyclopropanation énantiosélective.<sup>34</sup> Dans ce cas, la force motrice favorisant le passage du complexe métallique en solution homogène est l'interaction carbène-cuivre, plus important que l'interaction bisoxazoline-cuivre

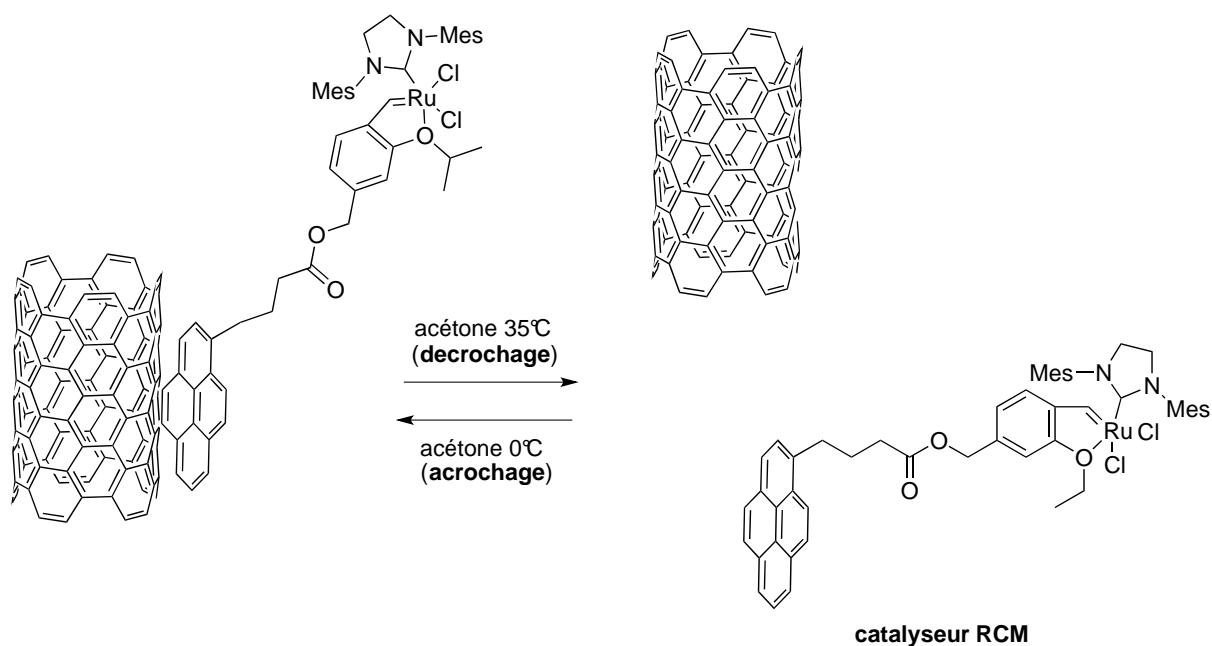
Les deux catalyseurs du cuivre (<sup>t</sup>BuDAX-Cu(OTf)<sub>2</sub> et <sup>t</sup>BuDAX-Cu(OTf)) ont été synthétisés sous la forme de polymères insolubles dans le dichlorométhane (schéma I.3). L'addition d'un dérivé diazoïque rend ces deux complexes solubles et en présence d'une oléfine telle que le styrène la réaction de cyclopropanation se déroule. En fin de réaction, un précipité observé qui correspond au retour à la forme polymérique des deux catalyseurs après consommation de tout le composé diazoïque. Les catalyseurs du cuivre se sont avérés stables et efficaces en catalyse avec seulement une érosion mineure de l'énantiosélectivité observée après 14 cycles.



**Schéma I.3. Cyclopropanation énantiosélective par un catalyseur auto-supporté.**

### 1.4.3 Greffage réversible

Une autre approche de catalyseur boomerang a été développée par Wang et coll. Dans cet exemple, le complexe du ruthénium est lié à un pyrène qui est réversiblement immobilisé sur le support de type CNT via un stacking de type  $\pi$ - $\pi$ . Une modification des conditions expérimentales permet le contrôle de l'interaction  $\pi$ - $\pi$  principalement en fonction de la température (Schéma I.4).<sup>35</sup>

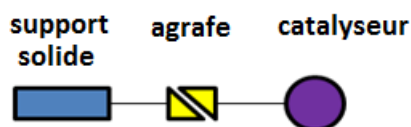


**Schéma I.4. Greffage réversible du complexe du ruthénium sur les CNTs proposé par Wang *et al.***

Le catalyseur de métathèse d'oléfines cyclisante, une fois encore un complexe de ruthénium Grubbs-Hoveyda, a été greffé sur des nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNTs) par l'intermédiaire d'un noyau pyrène pour permettre la récupération du catalyseur après la réaction catalytique. Suite à une optimisation du solvant et de la température, la catalyse a été effectuée à 35°C dans l'acétone. A cette température, le complexe de ruthénium est en effet décroché de la surface du support et donc en solution homogène. Puis, à la fin de la catalyse, la ré-immobilisation du catalyseur a été effectuée à basse température (0°C). Les produits et le catalyseur se séparent par simple filtration ou centrifugation. Cette méthode accrochage-dégrochage permet utiliser le même catalyseur dans 7 cycles. Anecdotiquement, les SWCNTs peuvent être rechargés avec le nouveau catalyseur de ruthénium lors d'une érosion de l'activité de celui-ci.

#### 1.4.4 Principe du projet Switchcat

Nous avons montré ci-dessus quelques exemples de recyclage de catalyseurs qui sont re-immobilisés juste à la fin des réactions catalytiques, tout en conservant l'efficacité et la sélectivité de la catalyse homogène. Le projet Switchcat s'inscrit dans ce cadre mais vise à introduire un nouveau modèle de liaison réversible du catalyseur avec le support via une agrafe contrôlable (figure I.1).



**Figure I.1 Greffage du catalyseur sur un support via une agrafe contrôlable.**

Pour cela, nous pouvons définir deux états : un état « on » correspondant au complexe attaché au support via l'agrafe et un état « off » dans lequel le catalyseur n'est plus attaché au support et se trouve en solution homogène. Dans une première approche, nous sommes intéressés aux CNTs comme support pour leurs propriétés mécaniques et électroniques. L'agrafe envisagée peut avoir deux états stables qui se transforment l'un en l'autre sous un stimulus externe, photochimique ou électrochimique. Les catalyseurs envisagés sont des complexes portant des ligands NHC fonctionnalisés permettant l'emploi d'une large gamme de métaux en applications catalytiques, et présentant de très bonnes stabilités.

Une rapide analyse de la littérature permet d'identifier que les complexes de ruthénium et de cuivre comportant un fragment polypyridyl peuvent changer de sphère de coordination et/ou de géométrie sous stimulus externe (photochimique, électrochimique), conduisant ainsi à une deuxième structure de complexe. Une telle propriété permet de définir les deux états recherchés (« on » et « off »). De plus ces complexes peuvent revenir vers leur structure initiale sous l'effet d'un stimulus externe inverse ; la communication entre les deux formes est donc contrôlable et réversible. Afin de réaliser le projet Switchcat, nous nous sommes donc proposé d'utiliser le même type de complexes afin de pouvoir, par une modification de la sphère de coordination sous stimulus photochimique (pour les complexes polypyridyl du ruthénium) ou électrochimique (pour les complexes polypyridyl du cuivre), décrocher et accrocher le catalyseur au support via un linker adapté. Nous allons dans la suite de ce chapitre effectuer un rappel des données importantes relatives à ces complexes et à leurs applications, en particulier dans le domaine des machines moléculaires.

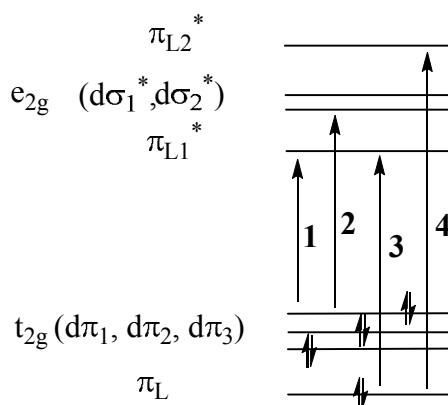
## 2. Complexes commutables photochimiquement

L'étude photochimique des complexes de ruthénium (II) polypyridyl a été initialement décrite il y a 60 ans.<sup>36</sup> Les complexes du ruthénium polypyridyl présentent de nombreux avantages : (i) leur synthèse est relativement simple ; (ii) ils sont photochimiquement réversibles ; (iii) ils absorbent dans la région visible ; (iv) ils présentent des états excités à longues durées de vie ; (v) ils présentent une luminescence intense. Des complexes de cuivre avec le même type de ligands ont également été utilisés en photochimie supramoléculaire.<sup>37,38</sup>

### 2.1. Principe du switch photochimique sur les complexes du ruthénium (II) polypyridine

Les complexes de ruthénium (II) polypyridine ont montré des propriétés photophysiques et photochimiques intéressantes, qui ont conduit à leur utilisation dans de nombreuses applications médicales et technologiques.<sup>39,36</sup>

Le Ru<sup>II</sup> polypyridine est un système octaédrique d<sup>6</sup> dans lequel les ligands polypyridines ont des orbitales donneuses de symétrie  $\sigma$  qui sont localisées sur les atomes d'azotes, et des orbitales donneuses et acceptrices, de symétrie  $\pi$ , qui sont délocalisées sous les noyaux aromatiques des pyridines. Les positions des orbitales dans le complexe du ruthénium (II) polypyridyl et les transitions électroniques entre ces orbitales sont présentées sur la figure I.2.<sup>40</sup>



**Figure I.2 Représentation des orbitales et des différentes transitions électroniques dans un complexe Ru<sup>II</sup> polypyridyl.**

La géométrie octaédrique et le caractère fort du champ électrostatique engendré par le ligand polypyridine implique selon le modèle du champ cristallin que le centre métallique possède 6



électrons sur le groupe d'orbitales  $t_{2g}$  dans l'état fondamental du complexe de ruthénium polypyridyl. Les orbitales moléculaires du ligand sont des combinaisons linéaires d'orbitales 2s et 2p, elles sont donc plus basses en énergie que les orbitales du métal. Cette représentation orbitalaire est générale pour les complexes polypyridines dans la mesure où l'on se trouve avec ces ligands dans une géométrie octaédrique et en présence d'un champ fort, ce qui induit la levée de dégénérescence indiquée ( $t_{2g} < e_{2g}$ ) et une valeur de  $\Delta_o$  supérieure à l'énergie d'appariement qui conduit à la distribution électronique indiquée. L'exemple détaillé correspond classiquement au cas du  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]$ .

Sous irradiation par la lumière, les électrons du métal peuvent effectuer des transitions entre les différents niveaux orbitales. Comme indiqué sur la figure I.2 il y a trois types de transitions électroniques possibles dans le complexe :

- 1) La transition ( $t_{2g}-\pi_L^*$ ) qui correspond à un transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) ; dans ce cas le centre métallique est formellement oxydé et le ligand est réduit. Dans le spectre UV-visible, la bande d'absorption MLCT intense est caractéristique pour les complexes du ruthénium(II) polypyridyl. La bande d'absorption dans la région visible correspond à l'état singulet ( $^1\text{MLCT}$ ) et l'émission se produit à partir de l'état triplet  $^3\text{MLCT}$ .
- 2) La transition ( $\pi_L-\pi^*$ ) correspond aux transitions des ligands polypyridines et se trouve dans la zone visible du spectre d'absorption du complexe dans la solution.
- 3) La transition entre des orbitales d du métal  $t_{2g}-e_g$  ( $d\pi-d\sigma^*$ ) ou  $^3\text{MC}$  est interdite pour les complexes du ruthénium (II) et est par conséquent généralement absente dans le spectre d'absorption du complexe du ruthénium(II) polypyridyl.

Après excitation des électrons du complexe, la relaxation vers l'état fondamental peut se faire soit par émission de lumière (désactivation radiative, observation d'une luminescence), soit par la désactivation non radiative conduisant globalement à la substitution photo-induite (ou photosubstitution) d'un des ligands du complexe de ruthénium (II) polypyridyl. Le mécanisme général de ces deux phénomènes est proposé dans la littérature et les explications seront présentées ci-dessous.<sup>39,41</sup>

Dans un état fondamental « ground state » (GS) le centre métallique possède 6 électrons sur les orbitales  $t_{2g}$  (Figure I.3 *i(a)* et *ii, iii (A)*). L'énergie de chaque état du complexe et la configuration des électrons qui correspond à ces états sont présentées sur la figure I.3 (*i* et *ii, iii*). Sous l'effet de l'irradiation, un des six électrons des orbitales centrées sur le métal acquiert une énergie suffisante pour effectuer la transition sur l'orbitale  $\pi_L^*$  centrée sur le ligand qui correspond à l'état de transfert de charge du métal vers le ligand  $^1\text{MLCT}$ . (Figure I.3 *i(b)* et *ii, iii(B)*) Pour la plupart des complexes du  $\text{Ru}^{\text{II}}$  polypyridyl, le premier état peuplé est singulet. L'état triplet ne peut pas être peuplé directement (transition interdite) après absorption de photon mais peut être obtenu après désactivation de l'état excité supérieur.<sup>39</sup> Il s'agit du croisement inter-système, au cours duquel le système passe d'un état  $^1\text{MLCT}$  (Figure I.3 *i (b) ii, iii (B)*) à  $^3\text{MLCT}$  (Figure I.3 *i (c) et ii, iii (C)*). En passant de l'état d'oxydation formel du  $\text{Ru(II)}$  à  $\text{Ru(III)}$  après promotion, la rétrodonation des orbitales ( $t_{2g}$ ) du métal vers les orbitales libres  $\pi_L^*$  des ligands diminue ( $t_{2g}-\pi_L^*$ ) du fait de la diminution de la densité électronique lors du passage du  $\text{Ru(II)}$  au  $\text{Ru(III)}$ . Le retour de l'état excité  $^3\text{MLCT}$  vers l'état fondamental (GS) du système peut se faire selon deux chemins, (i) Désactivation radiative (luminescence) si l'énergie de l'état excité centré sur le métal ( $^3\text{MC}$ ) est significativement plus haute que l'état excité du  $^3\text{MLCT}$  (figure 1.3 *(ii)*) ; (ii) Désactivation non radiative, si la différence entre les deux états excités ( $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{MC}$ ) est faible ; dans ce cas l'électron peut passer de l'orbitale  $\pi_L^*$  du ligand à une orbitale  $e_g$  du métal. (Figure 1.3 *i (d)*). Dans cet état excité  $^3\text{MC}$  ( $e_g=d\sigma^*$  figure I.2), l'augmentation de la densité électronique induit une augmentation de la répulsion électronique le long de l'axe de la liaison  $\sigma$  métal-ligand ce qui provoque l'expulsion d'un des ligands du complexe du ruthénium polypyridyl (Figure I.3 *iii*). Le complexe du ruthénium (II), alors insaturé, réagit rapidement avec une molécule de solvant pour compléter sa sphère de coordination.<sup>42</sup>

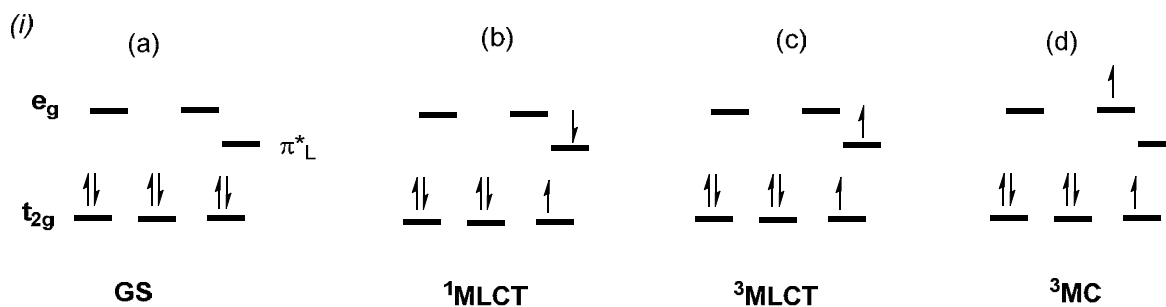
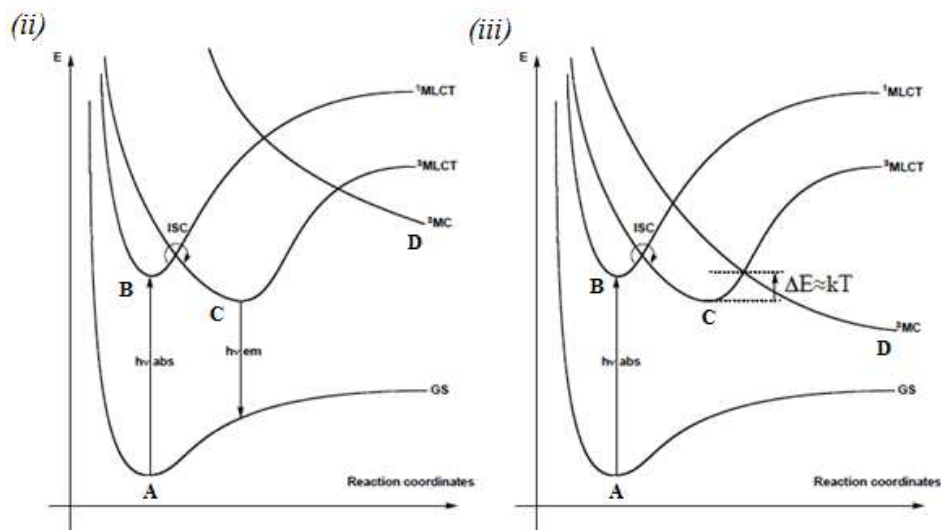


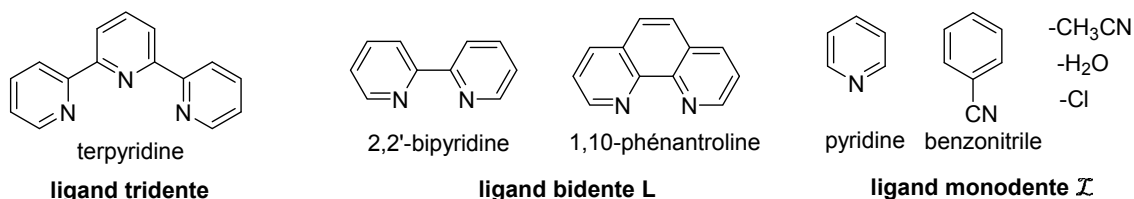
Figure I.3 (i) Configurations électroniques des différents états de  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$



**Figure I.3 (ii) Energies des différents états de  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$** , adapté des références <sup>41,43</sup>

Globalement, l'ensemble de ce processus permet à ces complexes de ruthénium (II) de substituer photosélectivement un ligand donné lors de l'irradiation par de la lumière visible, d'où la notion de labilité photochimique. La différence énergétique entre les deux états excités  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{MC}$  dans les complexes du ruthénium polypyridyl peut être contrôlée par les propriétés électroniques et stériques des ligands chélatants, ce qui permet d'augmenter l'efficacité de la substitution photochimique. <sup>44,45,46,47</sup>

Dans la littérature, les complexes de ruthénium (II) polypyridyl sont classifiés en quatre catégories principales en fonction de leurs ligands : (i) les complexes de type  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\mathcal{L})_2]^{2+}$ , (ii) les complexes de type  $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ , (iii) les complexes du type  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\mathcal{L})]^{2+}$  et  $[\text{Ru}(\text{diimine})_3]^{2+}$  et (iv) les complexes du type  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{N-N})(\mathcal{L})]^{2+}$ . Les structures des ligands sont présentées sur la figure I.4 ci-dessous.



**Figure I.4 Structures des ligands tridentes, bidentes et monodentes.**

Le cas des complexes qui possèdent plusieurs ligands monodentes est géométriquement plus compliqué. Cependant les complexes  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\mathcal{L})_2]^{n+}$  peuvent photoexpulser les ligands monodentes sous l'effet de l'irradiation. <sup>48,49,50</sup> La nature tridente des ligands terpyridine rend

le complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$  non réactif vis à vis de la photoexpulsion.<sup>51</sup> Les deux dernières familles (iii)  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{L})]^{2+}$  où L est un ligand bidente et (iv)  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{N-N})(\mathcal{L})]^{2+}$  (où N-N est un ligand bidente comme la 1,10-phénantroline ou la 2,2'-bipyridine et  $\mathcal{L}$  est un ligand monodente) sont plus récentes et ont des propriétés intéressantes. Sous irradiation, les complexes de type  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{L})]^{2+}$  expulsent le ligand le plus encombré ou le plus faible  $\sigma$ -donneur,<sup>52</sup> le retour vers le complexe initial se faisant par simple chauffage en présence du ligand expulsé.<sup>53,54</sup> Ce type de complexe a été utilisé comme cœur dans la construction de machines moléculaires commutables photochimiquement. Les complexes de type  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{N-N})(\mathcal{L})]^{2+}$  présentent la même propriété photochimique consistant à expulser le ligand monodente ( $\mathcal{L}$ ) sous irradiation en complétant sa sphère de coordination par une molécule de solvant coordonnée.<sup>55</sup>

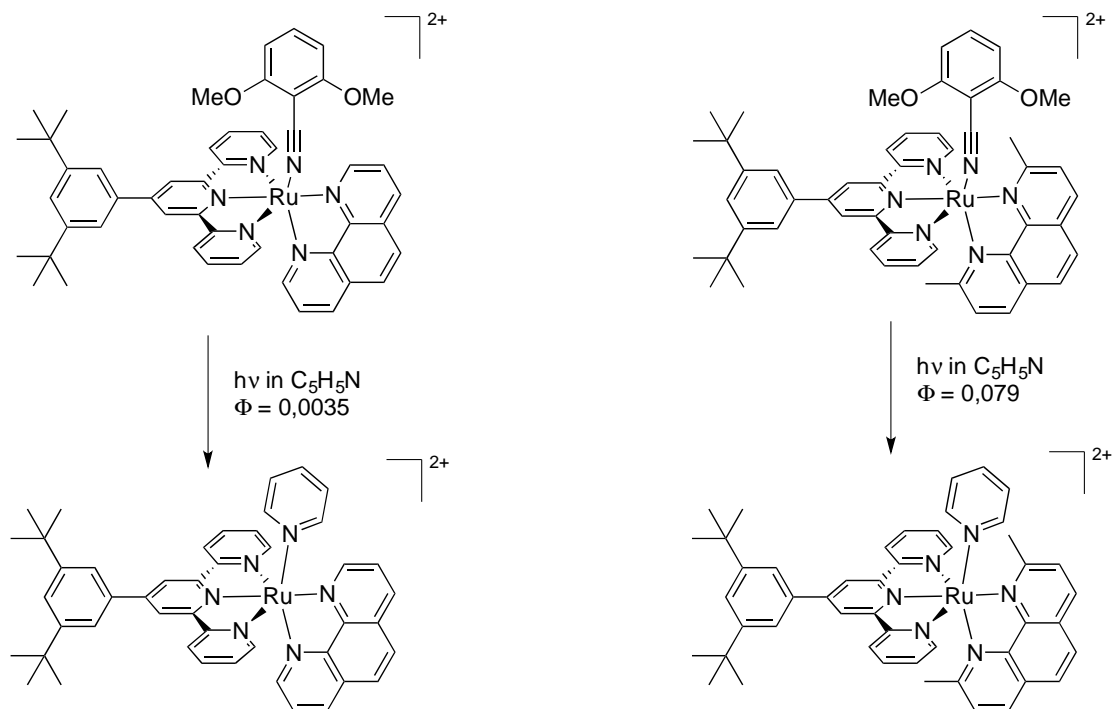
Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce type de complexes photoréactifs  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{N-N})(\mathcal{L})]^{2+}$  pour concevoir l'agrafe photochimiquement contrôlable liant le support et le catalyseur. Quelques exemples de ce type de complexes et leurs applications dans la construction de machines moléculaire sont présentés ci-dessous.<sup>56</sup>

## 2.2 Machines moléculaires commutables photochimiquement à base de complexes du ruthénium.

### 2.2.1 Différents types de complexes $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{N-N})(\mathcal{L})]^{2+}$

Des complexes de type  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{N-N})(\mathcal{L})]^{2+}$  avec différents ligands  $\mathcal{L}$  (chlore, acétonitrile, dérivés du benzonitrile, pyridine ou ligand soufré et eau) sont décrits dans la littérature.<sup>57,58,59,60</sup> Il a ainsi été montré que l'efficacité de la photo-expulsion du ligand monodente  $\mathcal{L}$  du complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{phen})(\mathcal{L})]^{2+}$  dépendait fortement des facteurs stériques du ligand  $\mathcal{L}$ . Collin *et al.* ont étudié la photosubstitution du 2,6-diméthoxybenzonitrile (MeOBN) par la pyridine pour des complexes de type  $[\text{Ru}(\text{terpy}')(\text{dmp})(\mathcal{L})]^{2+}$  (le ligand  $\text{terpy}'$  étant la 4'-(3,5-ditertiobutylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine et le ligand  $\text{dmp}$  étant la 2,9-diméthyl-1,10-phénantroline) et de type  $[\text{Ru}(\text{terpy}')(\text{phen})(\mathcal{L})]^{2+}$  (dans lesquels  $\text{phen}$  est la phénantroline) (schéma I.5). Ces travaux ont montré que pour le complexe du ruthénium (II) avec le ligand  $\text{dmp}$  encombré, le rendement quantique d'expulsion est 20 fois supérieur à celui du complexe avec la phénantroline non encombrée.<sup>61</sup> Ceci s'explique simplement par les

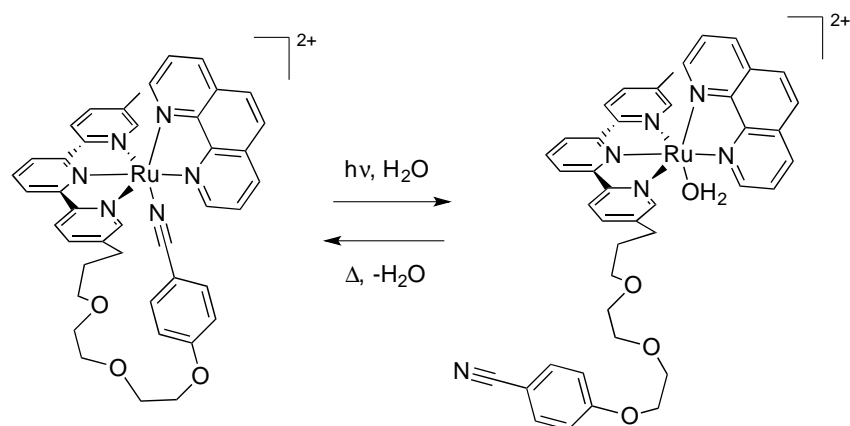
contraintes stériques imposées par la substitution nettement plus importantes dans le cas du ligand dmp (Schéma I.5).



**Schéma I.5 Augmentation du rendement quantique de photosubstitution du complexe de ruthénium par encombrement de la sphère de coordination.**

### 2.2.2 Exemples de machines moléculaires basées sur un cœur du type $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{N-N})(\mathcal{L})]^{2+}$

Une application de ce type de réactivité a été la construction d'un prototype de machine moléculaire basé sur un complexe scorpionate de type  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{phen})(\mathcal{L})]^{2+}$ .<sup>62</sup> Dans ce complexe, la terpyridine est liée de façon covalente avec le ligand benzonitrile via une chaîne flexible de type polyéther. L'irradiation par de la lumière visible du complexe dans un mélange acétone-eau promeut la photoexpulsion du fragment benzonitrile et son remplacement par une molécule d'eau (Schéma I.6). La recoordination du fragment benzonitrile se produit à T.A pendant une journée où en chauffant pendant 2 heures dans l'acétone.



**Schéma I.6 Photolabilisation et recoordination thermique dans un complexe scorpionate.**

La molécule scorpionate basée sur un complexe de type  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{phen})(\mathcal{L})]^{2+}$  est une première molécule photoréactive qui a montré un mouvement à grande échelle au niveau moléculaire.

D'autres exemples de machines moléculaires basées sur des complexes de type  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{phen})(\mathcal{L})]^{2+}$  ont été développés par ce même groupe mais ne seront pas présentés ici.<sup>63</sup>

### 2.3. Application à notre projet

L'objectif de notre projet est le piégeage réversible d'un catalyseur métallique sur un support pour faciliter sa séparation des produits de réaction (comme un catalyseur hétérogène) tout en conservant les propriétés d'activité et de modulation de sélectivité classiquement associées aux catalyseurs homogènes. Nous cherchons donc à développer une méthode d'hétérogénéisation du catalyseur après un processus de catalyse homogène, en exploitant la mise en place d'une agrafe dont l'état « ouvert » ou « on » et « fermé » ou « off » puisse être contrôlé (nécessité de réversibilité). Il apparaît que les complexes du ruthénium (II), sensibles à l'irradiation de la lumière et changeant de sphère de coordination en expulsant le ligand, représentent des modèles d'agrafes potentiellement exploitables pour la réalisation de notre projet. Un complexe de type  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bipy})(\mathcal{L})]^{2+}$  pourra représenter l'agrafe photochimiquement commutable nous permettant de lier réversiblement le catalyseur au support. Cette approche nécessite la fonctionnalisation d'un ligand du centre catalytique par un groupement nitrile qui permettrait d'attacher le catalyseur via l'agrafe sur son support en



### 3. Complexes commutables électrochimiquement

Comme nous l'avons vu précédemment, la commutation visée dans notre projet est basée sur une modification de la sphère de coordination du métal.

Une modification de l'environnement du métal peut être induite par un changement du degré d'oxydation du métal. Nous allons plus particulièrement nous intéresser au cas du cuivre, pour lequel le changement de degré d'oxydation peut induire un changement du nombre de coordination du métal.

#### 3.1 Principe du switch électrochimique sur les complexes du cuivre (I) polypyridines

Le cuivre est stable en solution aux états d'oxydation (I) et (II). Au degré d'oxydation (I), le complexe du cuivre possède 10 électrons  $3d$  et au degré d'oxydation (II) il possède 9 électrons  $3d$ . Cela influe bien évidemment de manière très forte sur la géométrie et la coordination du centre métallique, le nombre de coordination d'ion du métal dépendant de sa configuration électronique.

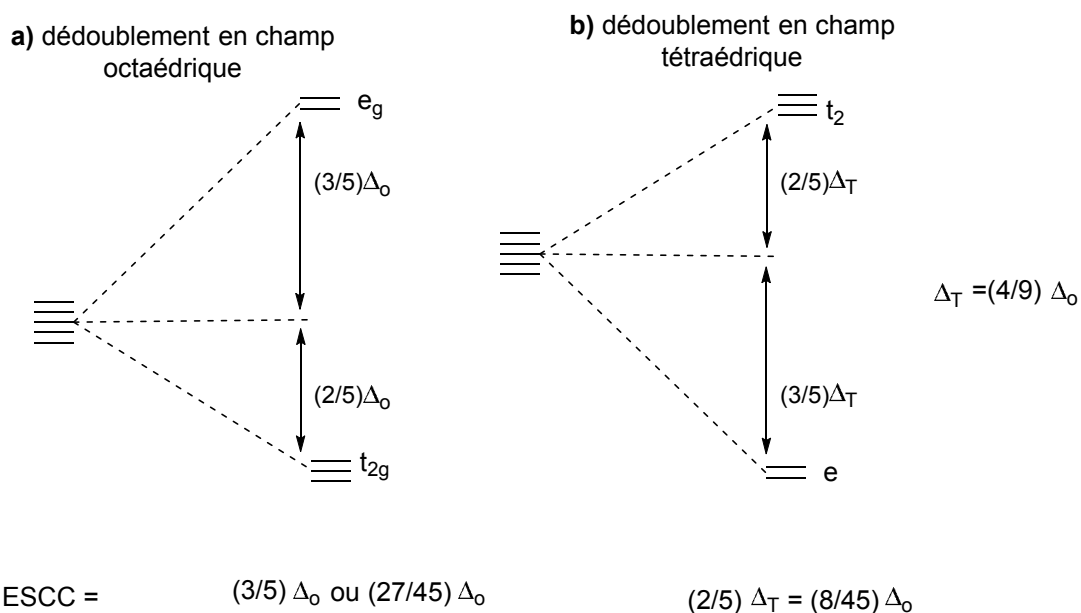
Au degré d'oxydation (I) le cuivre est  $d^{10}$ , et l'on peut dès lors le considérer, pour l'étude de sa géométrie, comme un élément du groupe principal puisque seules les orbitales  $s$  et  $p$  sont impliquées dans des liaisons avec des « substituants donneurs » (Ligands  $L$  ou  $X$ ). En effet, il n'y a pas de stabilisation à attendre d'une levée de dégénérescence des orbitales  $d$  puisque la sous couche est pleine ( $\Sigma\Delta E = 0$ ). Sa géométrie peut donc être décrite en s'appuyant sur le modèle VSEPR (Valence Shell Electron Pairs Repulsion) : le cuivre (I)  $d^{10}$  sera favorablement entouré de quatre ligands et présentera une géométrie tétraédrique.

Le Cu(II) moins riche en électrons cherche par conséquent à s'entourer avec plus de ligands ou avec des ligands plus riches en électrons par rapport au cuivre (I). La sous-couche  $d$  n'étant pas complète, le Cu(II) entre dans la « catégorie des métaux de transition ». L'étude de sa géométrie fait appel, au modèle du champ cristallin. Si ce modèle est quantitativement mauvais, il reste extrêmement important dans la mesure où il prend en compte toutes les propriétés de symétrie du système, permettant ainsi d'obtenir le nombre et la dégénérescence des niveaux électroniques du complexe considéré et donc sa géométrie. Selon ce modèle, l'approche des ligands vers le métal central induit un champ électrostatique de symétrie non



sphérique engendrant l'ajout d'un potentiel dans l'hamiltonien dont découle une dégénérescence des orbitales du métal.

En symétrie octaédrique, les 5 orbitales  $d$  se subdivisent en deux blocs, dénommés selon les éléments de symétrie qui les caractérisent : (i) le bloc  $t_{2g}$  qui contient les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  ; (ii) le bloc  $e_g$  comportant les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  (Figure I.5 a). L'ampleur du dédoublement des orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  dans un complexe octaédrique est notée  $\Delta_o$ . Pour une géométrie tétraédrique, les orbitales triplements dégénérées ( $t_2$ ) sont énergétiquement plus hautes que les orbitales doublements dégénérés ( $e$ ) (Figure I.5 b).



**Figure I.5** Dédoublement a) octaédrique et b) tétraédrique dans le modèle du champ cristallin.

Le calcul de l'énergie électronique (ou plus précisément de l'énergie de stabilisation du champ cristallin, ESCC) correspondant à chaque géométrie pour un complexe  $d^9$  indique que les complexes du cuivre (II) adoptent préférentiellement une géométrie dérivant d'un champ octaédrique (avec divers degrés de déformation tétragonale), et peuvent être pentacoordonné ou hexacoordonné.

Ces changements de géométrie et de nombre de coordination entre le cuivre(I) et le cuivre(II) peuvent être exploités pour induire sur un même composé un mouvement qui peut conduire à la libération d'un ligand. Ainsi, sous l'effet d'un stimulus électrochimique, un complexe de  $Cu(I)N_4$  tétracoordonné va s'oxyder en  $Cu(II)N_4$  instable qui cherchera à compléter sa couche de valence et s'organisera en solution en un complexe penta- ou hexa-coordonné  $Cu(II)N_5$  ou

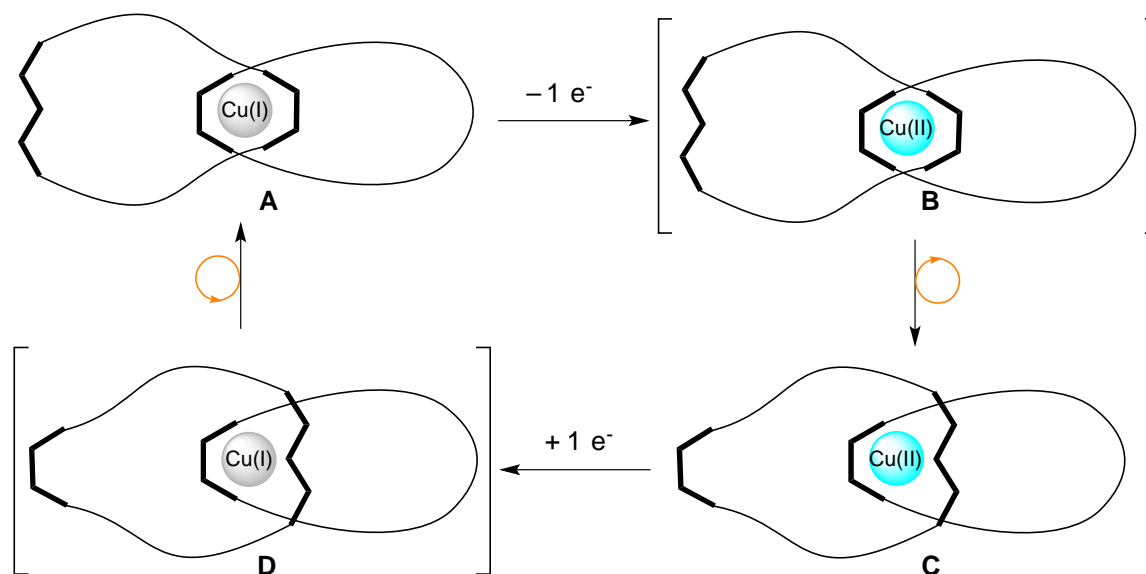
Cu(II)N<sub>6</sub>. La réduction du Cu(II) en Cu(I) engendrera l'effet inverse. Ce phénomène a été exploité pour la construction de différentes machines moléculaires contrôlées électrochimiquement qui sont construites autour d'un centre cuivre pour les propriétés exposées ci-dessus.

### **3.2 Machines moléculaires commutables électrochimiquement à base de complexes du cuivre.**

La plupart des machines moléculaires utilisent des structures caténanes (entrelacement de deux anneaux) et rotaxanes (anneau entourant un « fil »). Ces structures possèdent des contraintes stériques particulières qui maintiennent « l'unité » de l'édifice supramoléculaire tout en autorisant le déplacement d'un composant par rapport à un autre avec une amplitude significative. Les différentes machines moléculaires commutables électrochimiquement construites avec un cœur Cu-polypyridine seront succinctement présentées ci-dessous.

#### **3.2.1. Le complexe du cuivre caténane avec deux géométries distinctes**

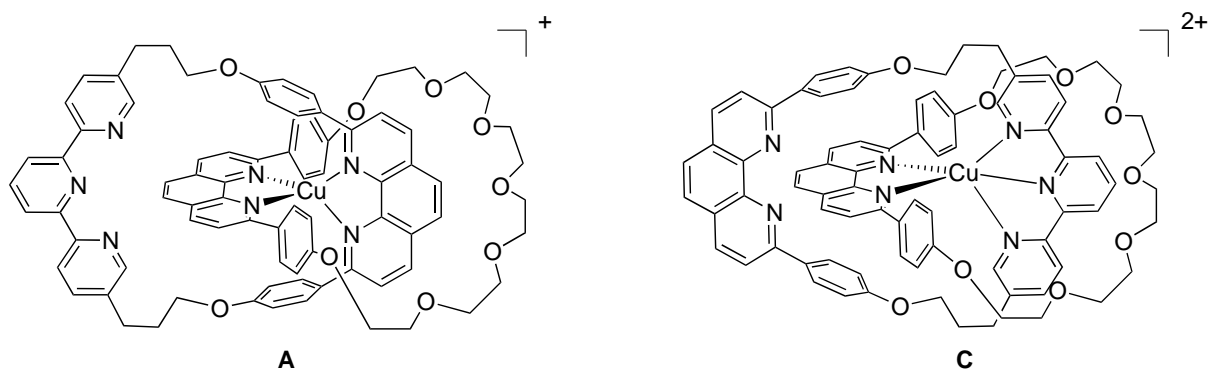
L'exemple du moteur moléculaire à base du caténane, dans lequel les mouvements sont contrôlés par oxydation ou réduction de l'ion central de cuivre, a été développé dans le groupe du Prof. Sauvage en 1994.<sup>64</sup> Le caténane est composé de deux anneaux différents, entrelacés et comportant entre eux un atome de cuivre ; ce dernier présente deux possibilités de coordination selon son degré d'oxydation. Le complexe du cuivre (I) préfère être entouré de quatre ligands (NC=4) alors que le complexe du cuivre (II) préfère avoir cinq ou six ligands (NC=5 ou 6). Sous stimulus électrochimique, le mouvement d'un anneau coulissant dans l'autre génère deux formes différentes qui sont commutables. Le principe du mouvement de ce type machine est présenté ci-dessous (Schéma I.8)



**Schéma I.8. Principe du mouvement moléculaire dans le complexe de cuivre caténane.**

(Le symbole en U correspond au ligand bidenté de type phénantroline et celui en W au ligand tridenté de type terpyridine).

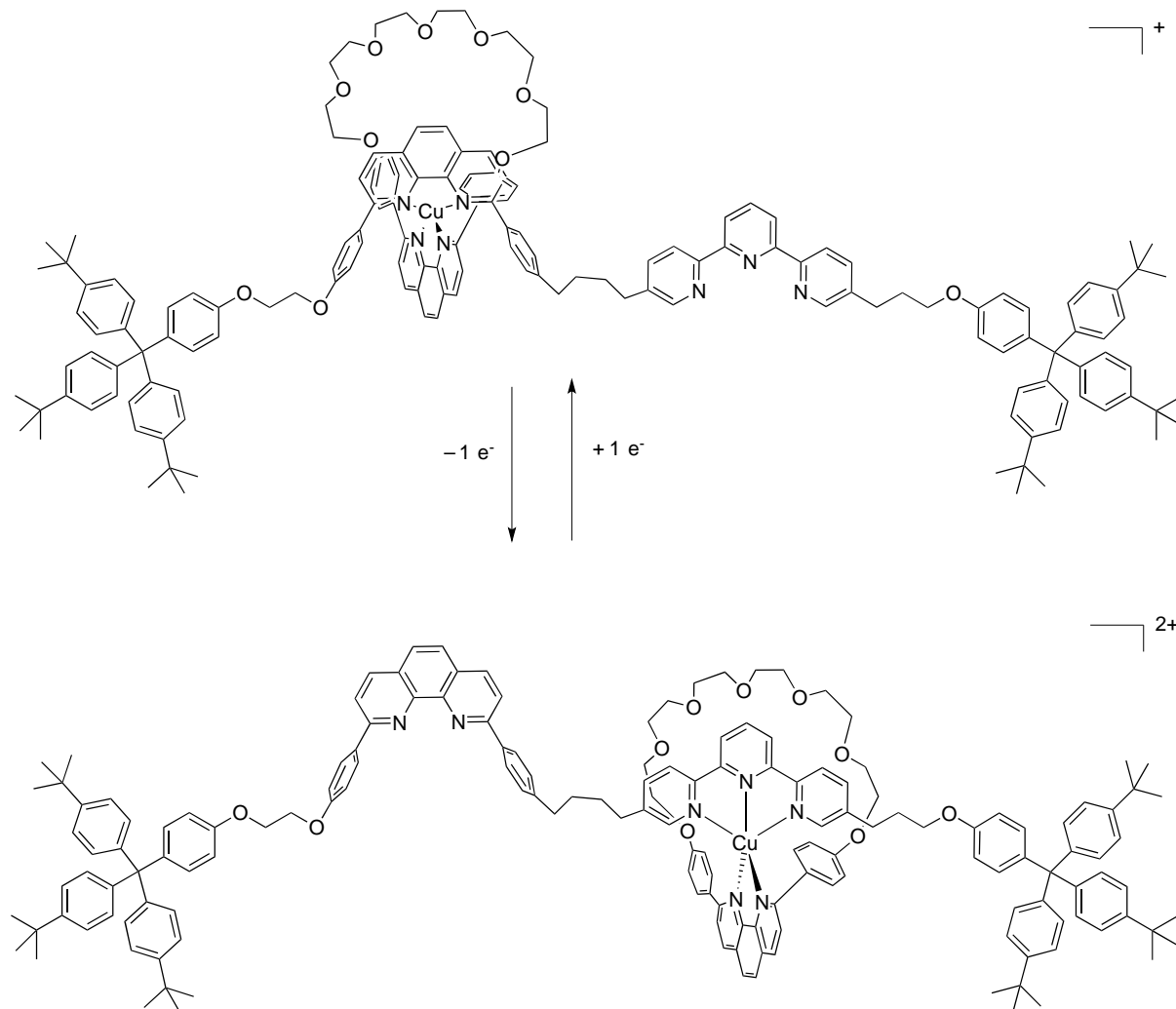
Un anneau du caténane contient un seul ligand bidenté du type 2,9-diphényl-1,10-phénantroline (dpp) et est entrelacé avec le deuxième anneau contenant deux chélates différents : le ligand dpp et un ligand tridenté de type terpyridine. Dans des conditions oxydantes, le complexe de cuivre (I) tétracoordonné **A** (deux ligands dpp), forme le cuivre (II) tétracoordonné **B** (espèce intermédiaire) qui se réarrange en cuivre (II) pentacoordonné **C**. À l'inverse, dans des conditions réductrices le cuivre (II) pentacoordonné **C** est transformé en cuivre (I) pentacoordonné **D** (espèce intermédiaire) qui se réarrange pour conduire à la forme favorisée **A** comportant quatre ligands. Les structures des complexes de cuivre caténanes **A** et **C** sont représentés ci-dessous (Figure I.6).



**Figure I.6 Structures des formes A et C des caténanes de cuivre.**

## 3.2.2. « Navette moléculaire » : rotaxane à deux stations

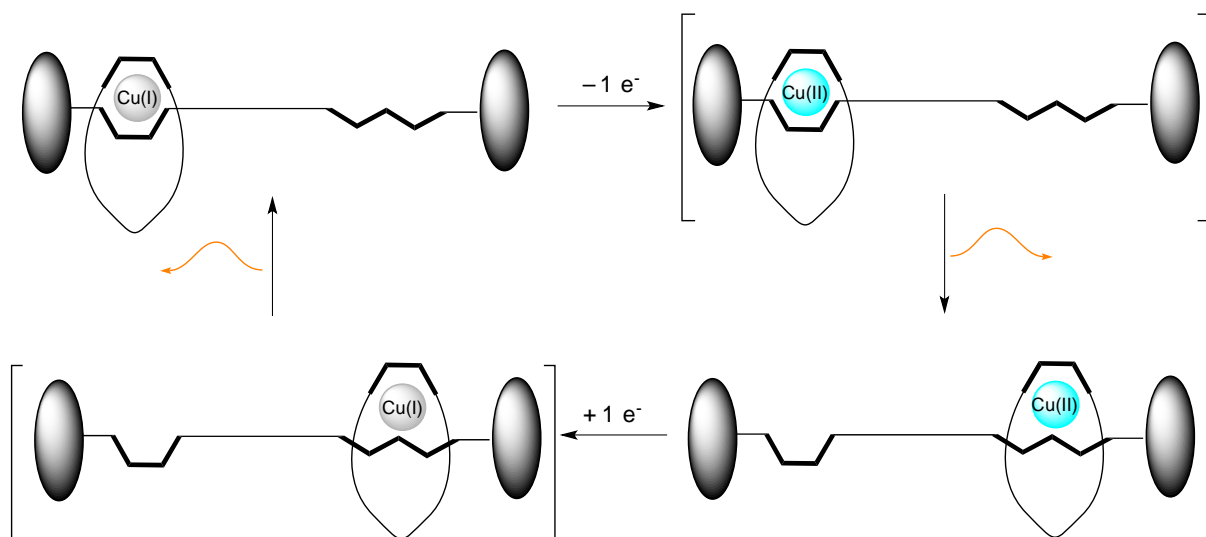
Dans les caténanes, les mouvements de glissement d'un anneau par rapport à l'autre sont provoqués par la mise en mouvement soit d'un soit des deux anneaux. Dans le rotaxane présenté ici, l'anneau se déplace sous stimulus électrochimique le long de l'axe sur lequel il est enfilé (Schéma I.9).<sup>65</sup>



**Schéma I.9** Navette moléculaire à base de cuivre.

La navette moléculaire est composée de deux parties : (i) un macrocycle possédant un ligand bidentate de type phénantroline (dpp) et (ii) un composé formant l'axe avec deux chélates, un ligand bidentate de phénantroline substitué et un ligand tridentate de type terpyridine. Les deux chélates sont liés entre eux par une chaîne alkyle et à chaque extrémité se trouve un groupement très encombrant qui joue un rôle de bouchon visant à éviter le désenfilage.

Le système fonctionne selon le même principe que les caténanes précédemment décrits. Le complexe de cuivre (I) se trouve dans un état tétracoordonné et le complexe du cuivre (II) est pentacoordonné. Le changement du degré d'oxydation induit le changement du nombre de coordination du cuivre et provoque le glissement du macrocycle relativement à l'axe comme schématisé sur le schéma I.10.



**Schéma I.10 Principe du mouvement d'une navette moléculaire à base de cuivre**

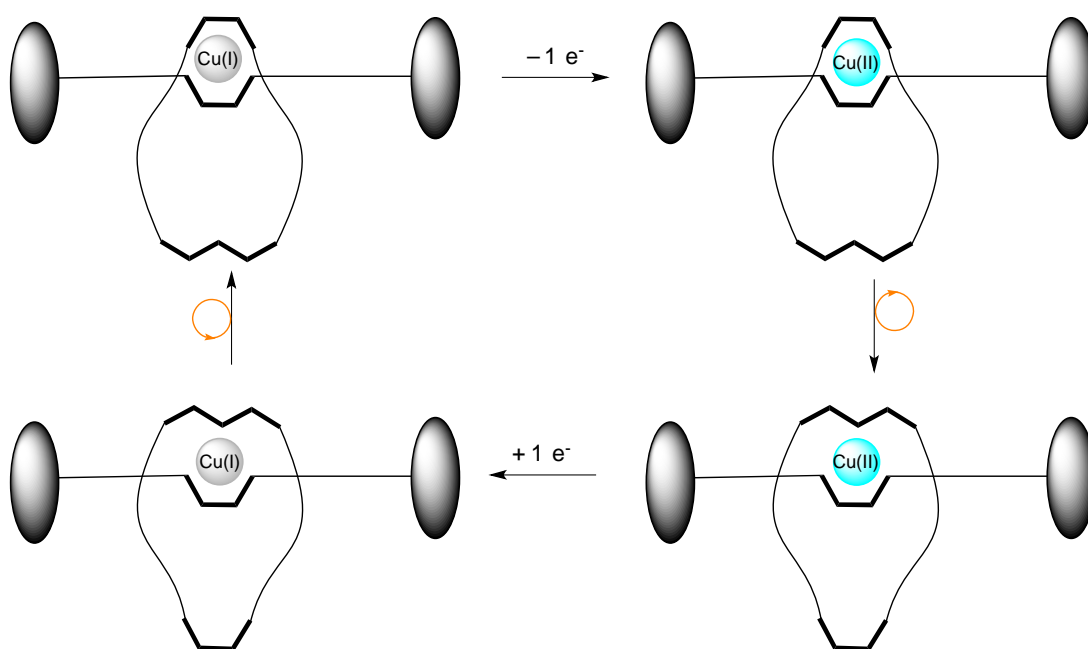
Ainsi au degré d'oxydation (II) du cuivre (donc juste après l'oxydation du Cu(I) tétracoordonné), la transition entre la forme tétracoordonnée moins stable et la forme pentacoordonnée présente une constante de vitesse  $k_{4.5}^{Cu(II)} = 1,5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$  alors qu'au degré d'oxydation (I) du cuivre (*i.e.* juste après la réduction du complexe pentacoordonné de Cu(II)), la transition entre la forme pentacoordonnée et la forme tétracoordonnée (plus stable) présente une constante de  $k_{5.4}^{Cu(I)} = 10^{-2} s^{-1}$

Ces différences de constante de vitesse correspondent à un réarrangement du complexe Cu(I) pentacoordonné en Cu(I) tétracoordonné plus rapide (environ 100s) que celui du complexe Cu(II) tétracoordonné en Cu(II) pentacoordonné (plus de 2 heures).

### 3.2.3. Les machines moléculaires à base de rotaxane : vers des mouvements rapides.

La vitesse du mouvement des machines moléculaires dépend de la nature des mouvements et des modes d'activation. Elle peut varier de quelques microsecondes pour les rotaxanes organiques commutables photochimiquement,<sup>66</sup> à quelques secondes ou quelques minutes

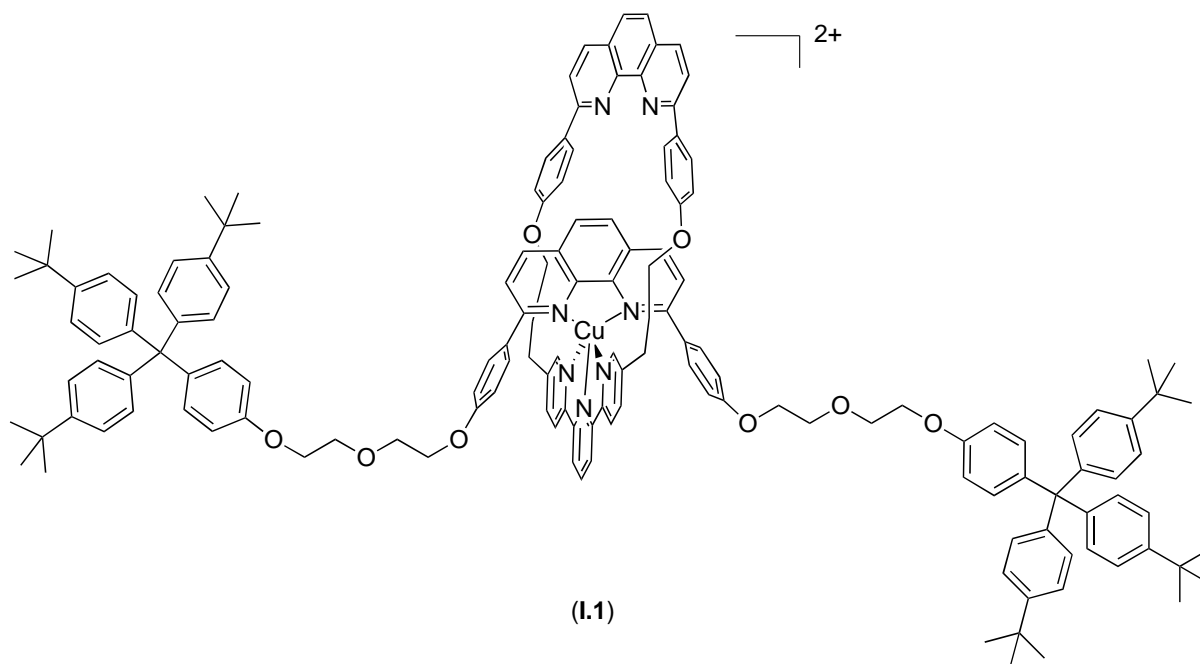
pour les réactions de type « enfilage-défilage » et les processus d'oxydoréduction du centre métallique.<sup>67,68,64</sup> Le saut du métal entre deux places définies est relativement lent quand il s'agit de l'échange de ligand qui suit un processus d'oxydoréduction. Les machines moléculaires basées sur le Cu(II)/Cu(I) telle que celle présentée ci-dessus répondent lentement au stimulus électrique. Une façon d'accélérer leur mouvement est de changer la nature de celui-ci : en effet, en passant d'un mouvement de translation à un mouvement de rotation qui présente moins de restriction de mouvements, il est possible d'avoir un mouvement plus rapide et de déterminer les autres facteurs influençant la cinétique du mouvement. Ci-dessous sont présentés trois exemples de machines basées sur des rotaxanes rotatifs dans lesquels l'anneau peut tourner (pirouetter) entre deux positions autour de son axe. Nous illustrerons l'influence de la structure moléculaire sur la vitesse d'établissement de l'équilibre dans ce modèle (Schéma I.11). Ce facteur est effectivement important pour la récupération de catalyseurs rapide et efficace dans les systèmes que nous souhaitons développer.



**Schéma I.11** Modèle général des rotaxanes rotatifs.

Le premier rotaxane (Figure I.7) de ce type contrôlé électrochimiquement a été développé par Raehm *et al.* en 1999.<sup>69</sup> La force motrice de ce mouvement est basée sur les différences de géométrie préférentielle des Cu (I) et Cu (II). L'anneau du rotaxane comporte deux chélates : un ligand bidenté de type phénantroline et un ligand tridenté de type terpyridine. L'axe possède exclusivement un ligand bidenté, dpp que nous avons vu précédemment, et les

terminaisons de l'axe sont constituées des mêmes deux groupes encombrants sur ses extrémités (Schéma I.11).



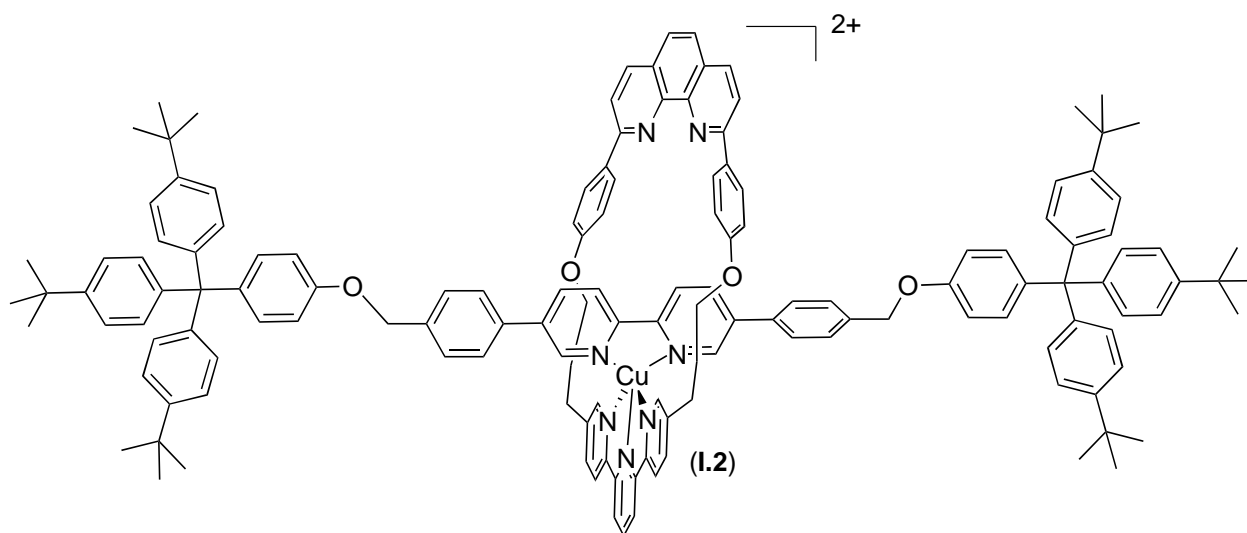
**Figure I.7 Structure du rotaxane rotatif à motif phénanthroline dans l'état Cu(II).**

Dans ce premier cas, les valeurs cinétiques de mouvement dépendent fortement du sens dans lequel est effectuée la réaction redox. Ainsi au degré d'oxydation (II) du cuivre (donc juste après l'oxydation du Cu(I) tétracoordonné), la transition entre la forme tétracoordonnée moins stable et la forme pentacoordonnée présente une constante de vitesse  $k_{4-5}^{Cu(II)} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  alors qu'au degré d'oxydation (I) du cuivre (*i.e.* juste après la réduction du complexe pentacoordonné de Cu(II)), la transition entre la forme pentacoordonnée et la forme tétracoordonnée (plus stable) présente une constante de vitesse  $k_{5-4}^{Cu(I)} = 17 \pm 9 \text{ s}^{-1}$ .

Ces différences de constante de vitesse correspondent à un réarrangement du complexe Cu(I) pentacoordonné en Cu(I) tétracoordonné plus rapide (de l'ordre de d'une centaine de ms) que celui du complexe Cu(II) tétracoordonné en Cu(II) pentacoordonné (plus de 4 min).

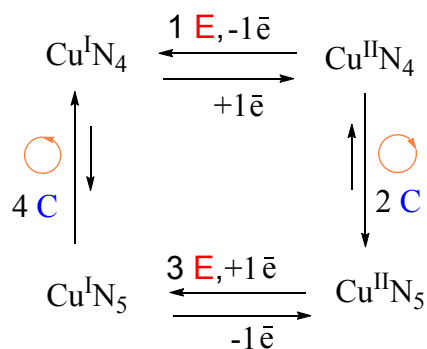
Même si le mouvement de pirouette de l'anneau autour de l'axe est beaucoup plus rapide que la translation, la vitesse de cette machine reste faible pour une utilisation pratique telle que la construction des commutateurs. Afin de moduler cette cinétique, deux autres rotaxanes rotatifs ont été développés.<sup>70,71</sup> La stratégie utilisée est basée sur la diminution de l'encombrement stérique autour du métal afin de faciliter les échanges de ligands. Afin de

pouvoir accéder à une géométrie plus linéaire (limitant les contraintes stériques à la rotation) et afin de limiter l'encombrement autour du métal, le motif phénantroline composant la pièce centrale du fil dans **I.1** a été remplacé par un motif bipyridine. Ce ligand est en effet plus flexible que la phénantroline, du fait de la libre rotation entre les deux noyaux pyridines. Il a été supposé que cette flexibilité lui permettait de tourner plus facilement à l'intérieur de la cavité de l'anneau. Mais il est fort probable que la substitution en  $\beta$  plus qu'en  $\alpha$  des azotes, conférant le caractère linéaire au fil, soit un paramètre plus important dans la mesure où il engendre moins de gêne autour du métal, comme cela apparaît clairement sur la figure I.8.



**Figure I.8 Structure d'un premier rotaxane rotatif à motif bipyridine dans l'état Cu(II).**

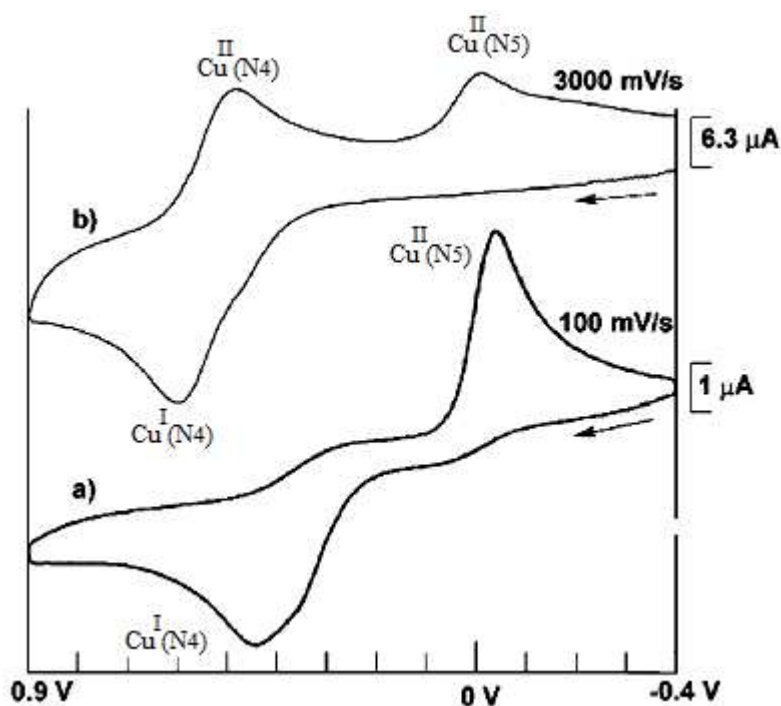
Dans le cas de (**I.2**), les transitions entre les formes tétracoordonnées et les formes pentacoordonnées ont été significativement accélérées par rapport à (**I.1**). Le changement de degré d'oxydation induit le changement de nombre de coordination du cuivre et provoque la rotation de l'anneau autour de l'axe comme présenté sur le schéma-carré I.12 ci-dessous.



**Schéma I.12 Principe de mouvement moléculaire dans le complexe de cuivre rotaxane**



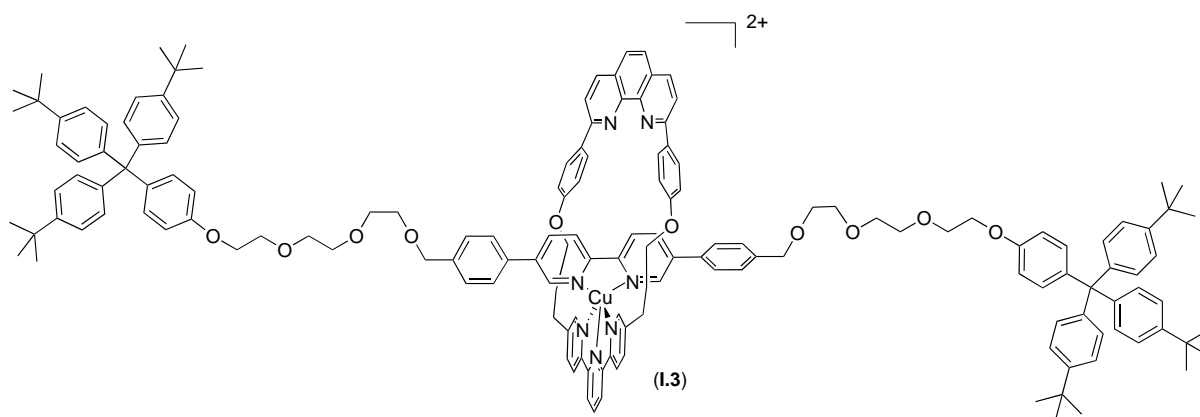
Les différentes espèces ont été formées sous stimulus électrochimique et ont été observées en voltamétrie cyclique. Deux voltamogrammes enregistrés à des vitesses de balayages différents sont présentés sur la figure I.9. L'oxydation du Cu(I) tétracoordonné conduit à la formation du complexe du cuivre (II) tétracoordonné (étape 1E, schéma I.12), sur les deux voltamogrammes la première vague qui apparaît en oxydation. Le complexe formé n'est pas stable et la rotation de l'anneau selon l'axe a eu lieu pour former le complexe stable pentacoordonné (étape 2C, schéma I.12). L'oxydation du complexe du Cu(II) tétracoordonné en Cu(I) n'est pas observée avec une vitesse de balayage lente de 100 mV/s (figure I.9. a). En revanche, une vague de réduction du Cu(II) pentacoordonné (étapes 2C puis 3E, schéma I.12) présentant la même hauteur que la vague d'oxydation du Cu(I) tétracoordonné a été détectée. De plus en retour la vague d'oxydation du Cu(I) pentacoordonné en cuivre (II) n'est pas observé. Il apparaît donc qu'à vitesse de balayage lente (100mV/s), les processus de réarrangement (étapes 2C et 4C schéma I.12) sont plus rapides que le balayage des potentiels. Au contraire, à une vitesse de balayage rapide (3000 mV/s) (figure I.9 b), une partie seulement de complexe de Cu(II) tétracoordonné n'a pas eu le temps de se réorganiser et le potentiel de la réduction (étape 1E, schéma I.12) apparaît sur le voltamogramme.



**Figure I.9** Voltamogrammes du rotaxane (I.2) avec des vitesses de balayage différentes. (d'après référence<sup>70</sup>).

Comme pour (I.1), les cinétiques de mouvement dépendent fortement du degré d'oxydation du cuivre, avec une constante de vitesse de passage du Cu(II) tétracoordonné au Cu(II) pentacoordonné  $k_{4-5}^{Cu(II)} = 5 \text{ s}^{-1}$  ( $\tau < 2 \text{ ms}$ ), et une constante de vitesse de passage du Cu(I) pentacoordonné au Cu(I) tétracoordonné  $k_{5-4}^{Cu(I)} = 500 \text{ s}^{-1}$  ( $\tau = 200 \text{ ms}$ ).

A nouveau, le réarrangement du Cu(II) tétracoordonné en Cu(II) pentacoordonné est plus lent que celui du Cu(I) pentacoordonné en Cu(I) tétracoordonné. Cependant les vitesses sont significativement augmentées comparativement au système de type (I.1) (de l'ordre de 700 fois plus rapide). Considérant que les terminaisons encombrées de l'axe se trouvent près de l'anneau dans (I.2) et peuvent de ce fait gêner sa rotation après stimulus électrochimique, un troisième type de rotaxane (I.3) a été synthétisé (Figure I.10). Ce rotaxane (I.3) contient une bipyridine sur l'axe comme dans (I.2), auquel sont attachées des chaînes de triéthylène-glycol pour assurer la séparation des bouchons de l'axe et de l'anneau.<sup>71</sup>



**Figure I.10 Structure du second rotaxane rotatif à motif bipyridine dans l'état Cu(II).**

Dans ce cas, les réactions d'échange des ligands du rotaxane sont tellement rapides à température ambiante que même en augmentant la vitesse de balayage, il s'est avéré impossible de déterminer les constantes cinétiques de rotation d'anneau autour de l'axe. En diminuant la température jusqu'à  $-40^\circ\text{C}$ , les mouvements du rotaxane entre les deux formes ont pu être suffisamment ralentis et la mesure des constantes cinétiques a été faite à cette température, conduisant à des valeurs de  $k_{4-5}^{Cu(II)} = 12 \text{ s}^{-1}$ , et  $k_{5-4}^{Cu(I)} > 7000 \text{ s}^{-1}$  s.

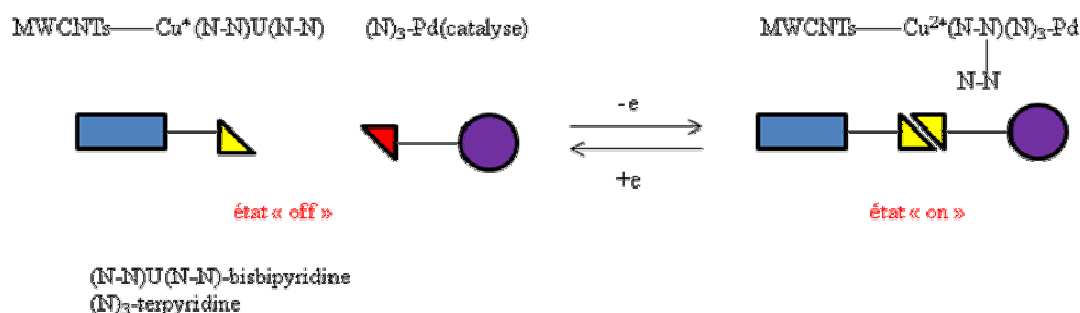
Même à basse température, la vitesse du mouvement de cette machine est plus grande que celle du rotaxane précédent. Cela illustre bien que la vitesse des réactions d'échange de ligands dépend de l'encombrement stérique de l'axe généré autant par la structure du ligand

bidente constitutif de l'axe que par la proximité des bouchons. Ces travaux ont par la suite conduit à la conception de plusieurs machines utilisant le même principe et exploitant des structures telles que des caténanes [2] hétéronucléaires<sup>72</sup> ou des navettes moléculaires rapides avec deux chélates bidentes sur l'axe du rotaxane[2].<sup>73,74</sup>

Nous avons montré à travers ces quelques exemples de machines moléculaires activées par des processus redox que le contrôle du degré d'oxydation du métal central est à même de forcer une géométrie et d'induire ainsi un mouvement, ce mouvement pouvant être une translation ou une rotation. Il apparaît dès lors envisageable d'exploiter ce type de complexes pour effectuer un mouvement dissociatif et associatif.

### 3.3. Application à notre projet

Comme cela a été indiqué dans la partie portant sur les machines moléculaires à base de complexes du ruthénium, nous cherchons une méthode d'accrochage de catalyseurs réversible, pour permettre le recyclage de ceux-ci après la catalyse. Le principe régissant le fonctionnement des machines moléculaires commutables électrochimiquement semble donc parfaitement adapté et nous a conduits à envisager de synthétiser des complexes de cuivre polypyridine comme agrafe. Plus particulièrement, un complexe de type  $[\text{Cu}(\text{bipyridine})_2]$  avec deux chélates bidentes pourrait être greffé sur un support tel que les nanotubes de carbone. Parallèlement un ligand tridentate de type terpyridine serait alors accroché au catalyseur. Ainsi, il peut être envisagé que lorsque le cuivre est au degré d'oxydation +I, il est complexé par les 4 azotes de la bis-bipyridine, et que son oxydation conduit à une modification de la sphère de coordination par décooordination d'une bipyridine et coordination d'une terpyridine portant le catalyseur qui peut alors être recyclé. Le principe de ce switch électrochimique comportant le système catalytique est présenté ci-dessous (Schéma I.13).

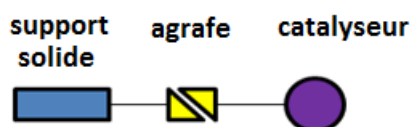


**Schéma I.13 Présentation du système envisagé pour le switch électrochimique.**

Finalement, dans cette étude bibliographique nous avons décrit les diverses méthodes de recyclages de catalyseur ainsi que le concept de catalyse boomerang qui consiste à immobiliser le catalyseur en fin de la réaction. Ce principe permet d'associer les avantages de la catalyse homogène (haute sélectivité du catalyseur) et ceux de la catalyse supportée (récupération aisée du catalyseur et réutilisation dans la réaction suivante).

Nous nous sommes intéressés à ce principe et nous avons proposé un nouveau modèle de liaison réversible du catalyseur sur le support (nanotubes de carbone) via une agrafe contrôlable. L'agrafe envisagée peut exister selon deux états contrôlables : un état « on » (catalyseur attaché au support) et un état « off » (catalyseur en solution). La transformation d'un état à l'autre d'une agrafe peut être induite sous stimulus photochimique ou électrochimique. Pour réaliser notre idée, nous avons proposé d'utiliser des complexes du ruthénium polypyridine qui peuvent modifier leur sphère de coordination sous stimulus photochimique et des complexes du cuivre du cuivre polypyridine qui peuvent modifier leur sphère de coordination sous stimulus électrochimique.

Les chapitres suivants décrivent la synthèse des deux briques constitutives du système final : d'une part le catalyseur fonctionnalisé et d'autre part l'agrafe contrôlable photochimiquement ou électrochimiquement et greffée sur le support.



Le *Chapitre 2* concerne la synthèse et l'évaluation en catalyse des complexes de palladium portant des ligands NHC fonctionnalisés soit par un motif nitrile (pour le switch photochimique) soit par un motif terpyridine (pour le switch électrochimique).

Le *Chapitre 3* concerne la synthèse et la caractérisation de complexe polypyridine du ruthénium comme agrafe contrôlable photochimiquement. La faisabilité du switch photochimique est étudiée sur un système modèle et des résultats préliminaires de greffage de l'agrafe sur les nanotubes de carbone (CNTs) sont également présentés.

Le *Chapitre 4* concerne la synthèse et la caractérisation de complexe polypyridine du cuivre, comme agrafe contrôlable électrochimiquement. La faisabilité du switch électrochimique est étudiée sur un système modèle.

#### 4. Références bibliographiques

1. Song, C. E. & Lee, S. Supported Chiral Catalysts on Inorganic Materials. *Chem. Rev.* **102**, 3495–3524 (2002).
2. Choi, M., Lee, D.-H., Na, K., Yu, B.-W. & Ryoo, R. High Catalytic Activity of Palladium(II)-Exchanged Mesoporous Sodalite and NaA Zeolite for Bulky Aryl Coupling Reactions: Reusability under Aerobic Conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 3673–3676 (2009).
3. Worm-Leonhard, K. & Meldal, M. Green Catalysts: Solid-Phase Peptide Carbene Ligands in Aqueous Transition-Metal Catalysis. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5244–5253 (2008).
4. Polshettiwar, V., Len, C. & Fihri, A. Silica-supported palladium: Sustainable catalysts for cross-coupling reactions. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 2599–2626 (2009).
5. Leadbeater, N. E. & Marco, M. Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **102**, 3217–3274 (2002).
6. Auer, E., Freund, A., Pietsch, J. & Tacke, T. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **173**, 259–271 (1998).
7. Selvam, T., Machoke, A. & Schwieger, W. Supported ionic liquids on non-porous and porous inorganic materials-A topical review. *Appl. Catal. General* **445-446**, 92–101 (2012).
8. Serp, P., Corrias, M. & Kalck, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Appl. Catal. Gen.* **253**, 337–358 (2003).
9. Banerjee, S. & Wong, S. S. Functionalization of Carbon Nanotubes with a Metal-Containing Molecular Complex. *Nano Lett.* **2**, 49–53 (2002).
10. Park, S., Yoon, S.W., Lee, K.-B., Kim, D.J, Jung, Y.H, Do, Y., Paik, H.-J. & Choi, I.S. Carbon Nanotubes as a Ligand in Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-Based Ethylene Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 47–50 (2006).
11. Garcia, J., Gomez, H.T., Serp, Ph., Kalck, Ph., Figueiredo, J.L. & Faria, J.L. Carbon nanotube supported ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation. *Carbon* **44**, 2384–2391 (2006).
12. Chen, X., Hou, Y., Wang, H., Cao, Y. & He, J. Facile Deposition of Pd Nanoparticles on Carbon Nanotube Microparticles and Their Catalytic Activity for Suzuki Coupling Reactions. *J. Phys. Chem. C* **112**, 8172–8176 (2008).

13. Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A. & Prato, M. Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **106**, 1105–1136 (2006).
14. Wittmann, S., Schätz, A., Grass, R. N., Stark, W. J. & Reiser, O. A Recyclable Nanoparticle-Supported Palladium Catalyst for the Hydroxycarbonylation of Aryl Halides in Water. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 1867–1870 (2010).
15. Michrowska, A., Mennecke, K., Kunz, U., Kirschning, A. & Grela, K. A New Concept for the Noncovalent Binding of a Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalyst to Polymeric Phases: Preparation of a Catalyst on Raschig Rings. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13261–13267 (2006).
16. Reynolds, W. R., Plucinski, P. & Frost, C. G. Robust and reusable supported palladium catalysts for cross-coupling reactions in flow. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 948–954 (2014).
17. Fraile, J. M., García, J. I. & Mayoral, J. A. Noncovalent Immobilization of Enantioselective Catalysts. *Chem. Rev.* **109**, 360–417 (2009).
18. Vriamont, C., Devillers, M., Riant, O. & Hermans, S. Catalysis with Gold Complexes Immobilised on Carbon Nanotubes by  $\pi$ - $\pi$  Stacking Interactions: Heterogeneous Catalysis versus the Boomerang Effect. *Chem. – Eur. J.* **19**, 12009–12017 (2013).
19. Li, F., Zhang, B., Li, X., Jiang, Y., Chen, L., Li, Y. & Sun, L. Highly Efficient Oxidation of Water by a Molecular Catalyst Immobilized on Carbon Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 12276–12279 (2011).
20. Xing, L., Xie, J.-H., Chen, Y.-S., Wang, L.-X. & Zhou, Q.-L. Simply Modified Chiral Diphosphine: Catalyst Recycling via Non-covalent Absorption on Carbon Nanotubes. *Adv. Synth. Catal.* **350**, 1013–1016 (2008).
21. D. Tran, P., Le Goff, A., Heidkamp, J., Jusselme, B., Guillet, N., Palacin, S., Dau, H., Fontecave, M. & Artero, V. Noncovalent Modification of Carbon Nanotubes with Pyrene-Functionalized Nickel Complexes: Carbon Monoxide Tolerant Catalysts for Hydrogen Evolution and Uptake. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1371–1374 (2011).
22. Mohr, B., Lynn, D. M. & Grubbs, R. H. Synthesis of Water-Soluble, Aliphatic Phosphines and Their Application to Well-Defined Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Organometallics* **15**, 4317–4325 (1996).
23. Casalnuovo, A. L. & Calabrese, J. C. Palladium-catalyzed alkylations in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4324–4330 (1990).
24. Carril, M., SanMartin, R. & Domínguez, E. Palladium and copper-catalysed arylation reactions in the presence of water, with a focus on carbon–heteroatom bond formation. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 639–647 (2008).

25. Godoy, F., Segarra, C., Poyatos, M. & Peris, E. Palladium Catalysts with Sulfonate-Functionalized-NHC Ligands for Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions in Water. *Organometallics* **30**, 684–688 (2011).
26. Pârvulescu, V. I. & Hardacre, C. Catalysis in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **107**, 2615–2665 (2007).
27. Chahdoura, F., Pradel, C. & Gómez, M. Palladium Nanoparticles in Glycerol: A Versatile Catalytic System for C-X Bond Formation and Hydrogenation Processes. *Adv. Synth. Catal.* **355**, 3648–3660 (2013).
28. Azua, A., Mata, J.A., Heymes, P., Peris, E., Lamaty, F., Martinez, J & Colacino, E. Palladium N-Heterocyclic Carbene Catalysts for the Ultrasound-Promoted Suzuki–Miyaura Reaction in Glycerol. *Adv. Synth. Catal.* **355**, 1107–1116 (2013).
29. Horváth, I. T. Fluorous Biphasic Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **31**, 641–650 (1998).
30. Gruttadauria, M., Giacalone, F. & Noto, R. ‘Release and catch’ catalytic systems. *Green Chem.* **15**, 2608–2618 (2013).
31. Ahmed, M., Barrett, A. G. M., Braddock, D. C., Cramp, S. M. & Procopiou, P. A. A recyclable ‘boomerang’ polymer-supported ruthenium catalyst for olefin metathesis. *Tetrahedron Lett.* **40**, 8657–8662 (1999).
32. Chen, S.-W., Kim, J. H., Song, C. E. & Lee, S. Self-Supported Oligomeric Grubbs/Hoveyda-Type Ru–Carbene Complexes for Ring-Closing Metathesis. *Org. Lett.* **9**, 3845–3848 (2007).
33. Chen, S.-W., Kim, J. H., Shin, H. & Lee, S. A new type of self-supported, polymeric Ru–carbene complex for homogeneous catalysis and heterogeneous recovery: synthesis and catalytic activities for ring-closing metathesis. *Org. Biomol. Chem.* **6**, 2676–2678 (2008).
34. García, J. I., López-Sánchez, B. & Mayoral, J. A. Linking Homogeneous and Heterogeneous Enantioselective Catalysis through a Self-Assembled Coordination Polymer. *Org. Lett.* **10**, 4995–4998 (2008).
35. Liu, G., Wu, B., Zhang, J., Wang, X., Shao, M. & Wang, J. Controlled Reversible Immobilization of Ru Carbene on Single-Walled Carbon Nanotubes: A New Strategy for Green Catalytic Systems Based on a Solvent Effect on  $\pi$ – $\pi$  Interaction. *Inorg. Chem.* **48**, 2383–2390 (2009).
36. Balzani, V. & Juris, A. Photochemistry and photophysics of Ru(II)-polypyridine complexes in the Bologna group. From early studies to recent developments. *Coord. Chem. Rev.* **211**, 97–115 (2001).

37. Armaroli, N. Photoactive mono- and polynuclear Cu(I)–phenanthrolines. A viable alternative to Ru(II)–polypyridines? *Chem. Soc. Rev.* **30**, 113–124 (2001).
38. Scaltrito, D. V., Thompson, D. W., O’Callaghan, J. A. & Meyer, G. J. MLCT excited states of cuprous bis-phenanthroline coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* **208**, 243–266 (2000).
39. Juris, A., Balzani, V., Bargilietti, F., Campagna, S., Belzer, P. & Zelewsky, A. Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.* **84**, 85–277 (1988).
40. Caspar, J. V. & Meyer, T. J. Photochemistry of MLCT excited states. Effect of nonchromophoric ligand variations on photophysical properties in the series cis-Ru(bpy)<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>2+</sup>. *Inorg. Chem.* **22**, 2444–2453 (1983).
41. Wagenknecht, P. S. & Ford, P. C. Metal centered ligand field excited states: Their roles in the design and performance of transition metal based photochemical molecular devices. *Coord. Chem. Rev.* **255**, 591–616 (2011).
42. Wang, X., Del Guerso, A. & Schmehl, R. H. Photophysical behavior of transition metal complexes having interacting ligand localized and metal-to-ligand charge transfer states. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **5**, 55–77 (2004).
43. Bonnet, S. & Collin, J.-P. Ruthenium-based light-driven molecular machine prototypes: synthesis and properties. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1207–1217 (2008).
44. Crosby, G. A. Spectroscopic investigations of excited states of transition-metal complexes. *Acc. Chem. Res.* **8**, 231–238 (1975).
45. Laemmel, A.-C., Collin, J.-P. & Sauvage, J.-P. Efficient and Selective Photochemical Labilization of a Given Bidentate Ligand in Mixed Ruthenium(II) Complexes of the Ru(phen)<sub>2</sub>L<sup>2+</sup> and Ru(bipy)<sub>2</sub>L<sup>2+</sup> Family (L = Sterically Hindering Chelate). *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 383–386 (1999).
46. Bonnet, S., Collin, J.-P. & Sauvage, J.-P. Synthesis and Photochemistry of a Two-Position Ru(terpy)(phen)(L)<sup>2+</sup> Scorpionate Complex. *Inorg. Chem.* **45**, 4024–4034 (2006).
47. Kojima, T., Morimoto, T., Sakamoto, T., Miyazaki, S. & Fukuzumi, S. Ruthenium(II) Pyridylamine Complexes with Diimine Ligands Showing Reversible Photochemical and Thermal Structural Change. *Chem. – Eur. J.* **14**, 8904–8915 (2008).
48. Pinnick, D. V. & Durham, B. Photosubstitution reactions of Ru(bpy)<sub>2</sub>XY<sup>n+</sup> complexes. *Inorg. Chem.* **23**, 1440–1445 (1984).
49. Pinnick, D. V. & Durham, B. Temperature dependence of the quantum yields for the photoanation of Ru(bpy)<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>2+</sup> complexes. *Inorg. Chem.* **23**, 3841–3842 (1984).



50. Zayat, L., Noval, M.G., Campi, J., Calero, C.I., Calvo, D.I. & Etchenique, R. A New Inorganic Photolabile Protecting Group for Highly Efficient Visible Light GABA Uncaging. *ChemBioChem* **8**, 2035–2038 (2007).
51. Kirchhoff, J. R., McMillin, D. R., Marnot, P. A. & Sauvage, J. P. Photochemistry and photophysics of bis(terpyridyl) complexes of ruthenium(II) in fluid solution. Evidence for the formation of an .eta.2-diphenylterpyridine complex. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1138–1141 (1985).
52. Collin, J.-P., Jouvenot, D., Koizumi, M. & Sauvage, J.-P. Ru(phen)<sub>2</sub>(bis-thioether)<sup>2+</sup> complexes: Synthesis and photosubstitution reactions. *Inorganica Chim. Acta* **360**, 923–930 (2007).
53. Baranoff, E., Collin, J.-P., Furusho, Y., Laemmel, A.-C. & Sauvage, J.-P. A photochromic system based on photochemical or thermal chelate exchange on Ru(phen)<sub>2</sub>L<sup>2+</sup> (L = diimine or dinitrile ligand). *Chem. Commun.* 1935–1936 (2000). doi:10.1039/B004982O
54. Collin, J.-P., Laemmel, A.-C. & Sauvage, J.-P. Photochemical expulsion of a Ru(phen)<sub>2</sub> unit from a macrocyclic receptor and its thermal reco-ordination. *New J. Chem.* **25**, 22–24 (2001).
55. Hecker, C. R., Fanwick, P. E. & McMillin, D. R. Evidence for dissociative photosubstitution reactions of (acetonitrile)(bipyridine)(terpyridine)ruthenium(2+). Crystal and molecular structure of [Ru(trpy)(bpy)(py)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.cntdot.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO. *Inorg. Chem.* **30**, 659–666 (1991).
56. T.Ross, K. Molecular machines. *Top. Curr. Chem.* **262**, 1–27 (2005).
57. Bonnet, S., Collin, J.-P., Gruber, N., Sauvage, J.-P. & Schofield, E. R. Photochemical and thermal synthesis and characterization of polypyridine ruthenium(II) complexes containing different monodentate ligands. *Dalton Trans.* 4654–4662 (2003). doi:10.1039/B310198C
58. Root, M. J. & Deutsch, E. Synthesis and characterization of (bipyridine)(terpyridine)(chalcogenoether)ruthenium(II) complexes. Kinetics and mechanism of the hydrogen peroxide oxidation of [(bpy)(tpy)RuS(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> to [(bpy)(tpy)RuS(O)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Kinetics of the aquation of [(bpy)(tpy)RuS(O)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. *Inorg. Chem.* **24**, 1464–1471 (1985).
59. Rack, J. J., Winkler, J. R. & Gray, H. B. Phototriggered Ru(II)–Dimethylsulfoxide Linkage Isomerization in Crystals and Films. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2432–2433 (2001).
60. Bahreman, A., Limburg, B., Siegler, M. A., Koning, R., Koster, A. J. & Bonnet, S. Ruthenium Polypyridyl Complexes Hopping at Anionic Lipid Bilayers through a

- Supramolecular Bond Sensitive to Visible Light. *Chem. – Eur. J.* **18**, 10271–10280 (2012).
61. Bonnet, S., Collin, J.-P., Sauvage, J.-P. & Schofield, E. Photochemical Expulsion of the Neutral Monodentate Ligand L in Ru(Terpy\*)(Diimine)(L)<sup>2+</sup>: A Dramatic Effect of the Steric Properties of the Spectator Diimine Ligand. *Inorg. Chem.* **43**, 8346–8354 (2004).
  62. Schofield, E. R., Collin, J.-P., Gruber, N. & Sauvage, J.-P. Photochemical and thermal ligand exchange in a ruthenium(II) complex based on a scorpionate terpyridine ligand. *Chem. Commun.* 188–189 (2003). doi:10.1039/B210607H
  63. Bonnet, S., Collin, J.-P. & Sauvage, J.-P. A Ru(terpy)(phen)-incorporating ring and its light-induced geometrical changes. *Chem. Commun.* 3195–3197 (2005). doi:10.1039/B503411F
  64. Livoreil, A., Dietrich-Buchecker, C. O. & Sauvage, J.-P. Electrochemically Triggered Swinging of a [2]-Catenate. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9399–9400 (1994).
  65. Gaviña, P. & Sauvage, J.-P. Transition-metal template synthesis of a rotaxane incorporating two different coordinating units in its thread. *Tetrahedron Lett.* **38**, 3521–3524 (1997).
  66. Brouwer, A. M. F., Celine Gatti, Francesco G. Leigh, David A. Mottier, Loic Paolucci, Francesco Roffia, Sergio Wurpel, George W.H. Photoinduction of Fast, Reversible Translational Motion in a Hydrogen-Bonded Molecular Shuttle. *Science* **291**, 2124–2128 (2001).
  67. Ashton, P. R., Ballardini, R., Balzani, V., Baxter, I., Credi, A., Fyfe, M.C.T., Gandolfi, M.T., Gómez-López, M., Martínez-Díaz, M.-V. & Piersanti, A. Acid–Base Controllable Molecular Shuttles†. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11932–11942 (1998).
  68. Balzani, V., Credi, A., Mattersteig, G., Matthews, O.A., Raymo, F.M., Stoddart, J.F., Venturi, M., White, A.J.P. & Williams, D.J. Switching of Pseudorotaxanes and Catenanes Incorporating a Tetrathiafulvalene Unit by Redox and Chemical Inputs†. *J. Org. Chem.* **65**, 1924–1936 (2000).
  69. Raehm, L., Kern, J.-M. & Sauvage, J.-P. A Transition Metal Containing Rotaxane in Motion: Electrochemically Induced Pirouetting of the Ring on the Threaded Dumbbell. *Chem. – Eur. J.* **5**, 3310–3317 (1999).
  70. Poleschak, I., Kern, J.-M. & Sauvage, J.-P. A copper-complexed rotaxane in motion: pirouetting of the ring on the millisecond timescale. *Chem. Commun.* 474–476 (2004). doi:10.1039/B315080A

71. Létinois-Halbes, U., Hanss, D., Beierle, J. M., Collin, J.-P. & Sauvage, J.-P. A Fast-Moving [2]Rotaxane Whose Stoppers Are Remote from the Copper Complex Core. *Org. Lett.* **7**, 5753–5756 (2005).
72. Korybut-Daszkiewicz, B., Więckowska, A., Bilewicz, R., Domagała, S. & Woźniak, K. An Electrochemically Controlled Molecular Shuttle. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1668–1672 (2004).
73. Collin, J.-P., Durola, F., Lux, J. & Sauvage, J.-P. A Rapidly Shuttling Copper-Complexed [2]Rotaxane with Three Different Chelating Groups in Its Axis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8532–8535 (2009).
74. Collin, J.-P., Durola, F., Lux, J. & Sauvage, J.-P. A copper-based shuttling [2]rotaxane with two bidentate chelates in the axis: steric control of the motion. *New J. Chem.* **34**, 34–43 (2010).

## Chapitre II Complexes du palladium portant des ligands NHC fonctionnalisés

---

## 1 Vers des complexes de palladium recyclables

L'objectif de ce projet est de mettre au point des synthèses de complexes métalliques à la fois efficaces en catalyse, stables dans le milieu réactionnel et comportant une fonction de greffage adaptée à l'agrafe envisagée (Figure II.1).

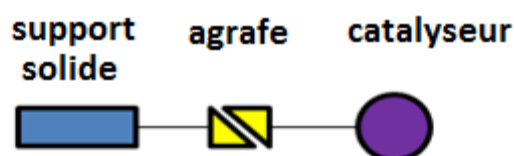


Figure II.1 Objectif du projet

### 1.1 Intérêt des complexes de palladium en catalyse

Les complexes de palladium ont connu de nombreuses utilisations pour effectuer la création de liaisons C-H,<sup>1</sup> C-C, C-O<sup>2</sup>, C-N, C-S.<sup>3</sup> Ces réactions de couplage sont importantes dans la chimie organique car elles ont permis de nouvelles déconnexions rétrosynthétiques. De ce fait, elles sont utilisées pour faire la synthèse de médicaments, de produits naturels, de dispositifs optiques, de produits industriels etc.<sup>4</sup>

Les couplages C-C, Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>2</sup> en particulier et Csp<sup>2</sup>-Csp ont un intérêt majeur et permettent de réaliser un couplage en utilisant des dérivés du groupe principal et des complexes métalliques, parmi lesquelles les réactions de Suzuki-Miyaura (dérivés borés),<sup>5</sup> Negishi (dérivés organozinciques),<sup>6,7</sup> Kumada-Tamao-Corriu (dérivés organomagnésiens),<sup>8</sup> Stille (dérivés organostannylés),<sup>9</sup> Heck,<sup>10</sup> Hiyama (dérivés organosilicones).<sup>11</sup> Les réactions de type Suzuki-Miyaura et Hiyama montrent une grande tolérance à l'encombrement stérique des électrophiles, utilisent des composés de faible toxicité et permettent d'obtenir une large gamme de produits avec des fonctionnalisations variées.

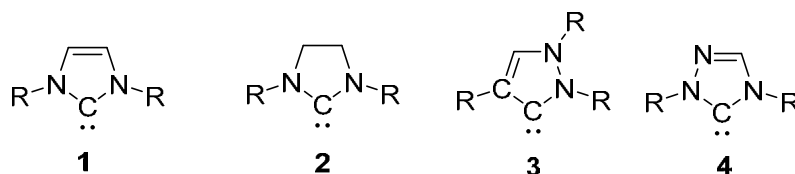
### 1.2 Système catalytique visé

#### 1.2.1 Choix du ligand NHC

Nous avons recherché en premier lieu la stabilité du catalyseur et donc privilégié les ligands NHC qui sont connus pour être stables et efficaces en catalyse.

### 1.2.1.1 Historique

Le premier NHC stable a été isolé par Arduengo en 1991. Cette découverte a initié la généralisation de ces ligands et des complexes correspondants. Ainsi les différents types de NHC présentés ci-dessous ont été obtenus et utilisés comme ligands pour les métaux de transition (Figure II.2).



**Figure II.2 Représentation des différents types de carbènes N-hétérocycliques**

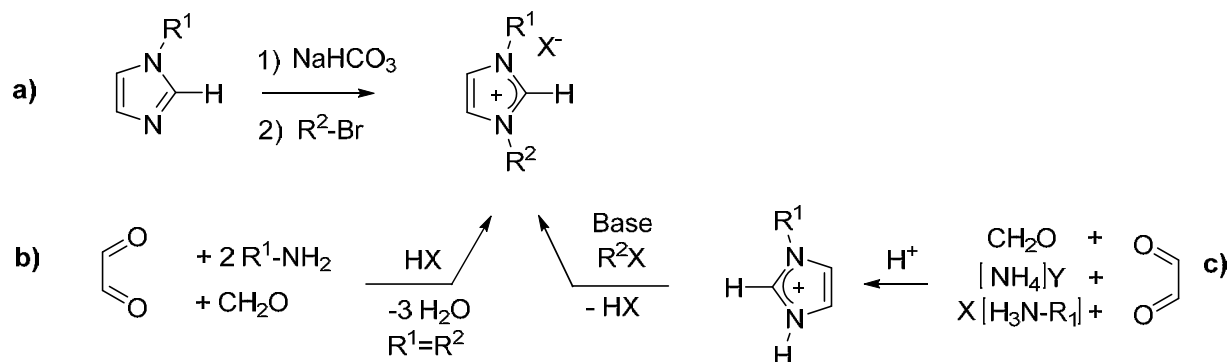
Les NHC sont des ligands neutres, meilleurs  $\sigma$ -donneurs que les trialkyles phosphines et faiblement  $\pi$ -accepteurs.<sup>12</sup> Grâce à la très forte liaison entre le carbène et métal, de nombreux complexes formés sont extrêmement stables à l'air, à la température et à l'eau. Les complexes de type M-NHC sont obtenus avec quasiment tous les métaux de transition.<sup>13</sup> Nous avons choisi l'imidazol-2-ylidène **1** (figure II.2) comme ligand pour faire le complexe du palladium. En effet ce composé est facilement accessible comme nous allons le voir ci-dessous.

### 1.2.1.2 Voie d'accès au NHC

Il existe de nombreux imidazoliums fonctionnalisés à partir desquels on peut accéder aux carbènes N-hétérocycliques. De plus la synthèse de nouveaux imidazoles peut être effectuée simplement en utilisant différentes approches présentées ci-dessous qui conduisent aux précurseurs du NHC.

- a. Synthèse des sels d'imidazoliums, suivie d'une déprotonation.

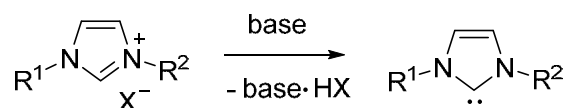
Les deux méthodes les plus utilisées pour synthétiser des imidazoliums sont : (i) l'alkylation des atomes d'azotes d'un imidazole, (ii) une réaction à plusieurs composants entre des amines primaires, du glyoxal et du formaldéhyde (schéma II.1).



### Schéma II.1 Synthèse des sels d'imidazoliums symétriques et non symétriques

Les sels d'imidazoliums non symétriques peuvent être obtenus par alkylation des deux atomes azotes d'imidazoles (Schéma II.1.a) ou par la réaction multicomposant entre le glyoxal, le formaldéhyde et une amine en présence d'ammonium (Schéma II.1.c) suivie d'une réaction de N-alkylation.<sup>14</sup> La réaction entre le formaldéhyde, deux équivalents d'une amine primaire et un équivalent de formaldéhyde permet d'obtenir les imidazoles symétriques de même que la bis N-alkylation de l'imidazole (Schéma II.1.a avec  $R^1=R^2$  et **b**).<sup>15</sup> La méthode **b** est principalement utilisée pour introduire des substituants encombrants sur les sels d'imidazoliums.

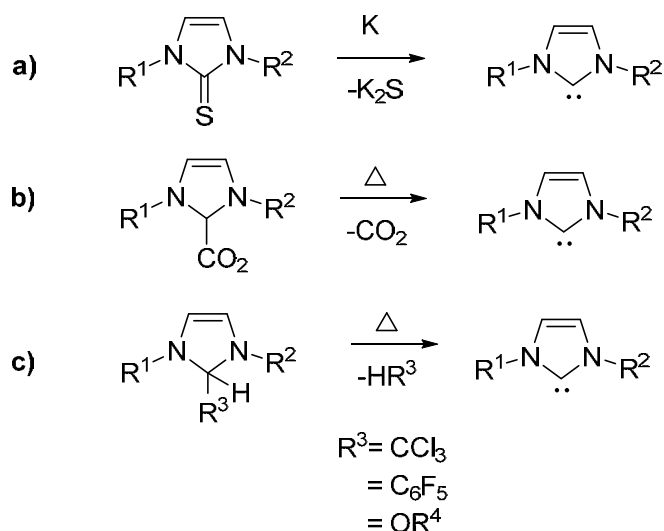
La déprotonation de ces azoliums par une base forte telle que NaH ou tBuOK dans le THF conduit à la formation des imidazol-2-ylidènes (Schéma II.2).<sup>16</sup>



### Schéma II.2 Synthèse de carbènes libres à partir des azoliums correspondant par utilisation d'une base forte

#### b. Autres voies de synthèse des imidazol-2-ylidènes

Il est possible d'accéder aux imidazol-2-ylidènes à partir d'imidazole-2-thione par la réduction de la thione en présence du potassium (schéma II.3a). Il est également possible de générer les NHC par décomposition thermique d'adduits avec le  $\text{CO}_2$  (schéma II.3b) ou par  $\alpha$ -élimination d'imidazol-2-ylidènes (schéma II.3c).<sup>17,18,19</sup>



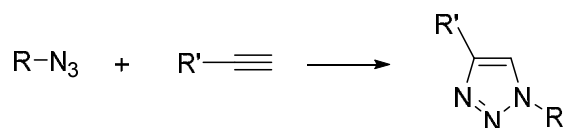
### Schéma II.3 Autres voies de synthèse des imidazol-2-ylidènes

Les NHC sont des ligands des choix tant pour les facilités d'accès que pour leurs propriétés uniques en tant que ligands.

#### 1.2.2 Choix du lien triazole

##### 1.2.2.1 Historique

L'association de deux motifs différents dans une molécule unique avec un rendement élevé et une bonne régiosélectivité nécessite d'utiliser une réaction qui a une grande tolérance avec les différentes fonctionnalités. Parmi les réactions envisageables, la réaction de Huisgen catalysée au Cu(I) ou réaction de « click chemistry » est une cycloaddition 1,3-dipolaire qui permet de synthétiser des 1,2,3-triazoles à partir d'un azoture et d'un alcyne (schéma II.4).<sup>20</sup>



### Schéma II.4 Réaction de Huisgen

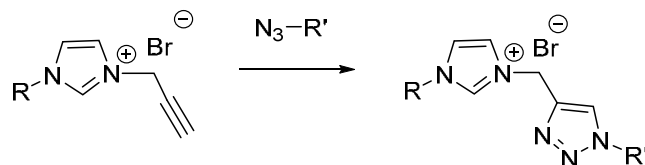
Cette réaction peut être réalisée dans presque n'importe quel solvant et elle ne nécessite pas forcément des températures de réaction élevées.

Dans notre cas, nous avons effectué la synthèse de ligands bi-fonctionnels dans lesquels le triazole est un lien entre l'espèce catalytique Pd-NHC et une seconde fonctionnalité impliquée dans le greffage contrôlable.



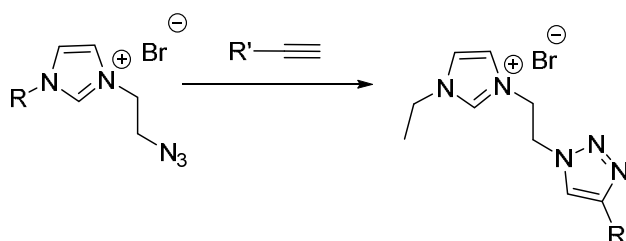
### 1.2.2.2 Click direct ou click inverse

Deux stratégies pour la synthèse des différents imidazoliums-triazoles fonctionnalisés peuvent être envisagées. Une première consiste à utiliser un imidazolium qui possède la fonction alcyne, la fonction azoture étant sur la deuxième fonctionnalité (schéma II.5).



**Schéma II.5 Click « direct » pour synthétiser les imidazoliums-triazoles.**

L'avantage de cette approche est sa simplicité de mise en œuvre, elle représente notre approche « directe ». Cependant nous pouvons envisager l'approche « inverse » dans laquelle la fonction azoture est sur l'imidazolium et la fonction alcyne sur la deuxième fonctionnalité (schéma II.6).

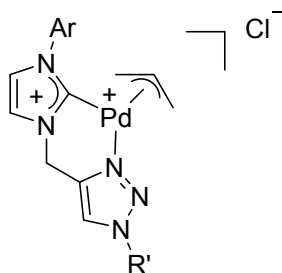


**Schéma II.6 Click « inverse » pour synthétiser les imidazoliums-triazoles.**

Cette modification de la géométrie du triazole peut permettre de modifier l'environnement du métal.

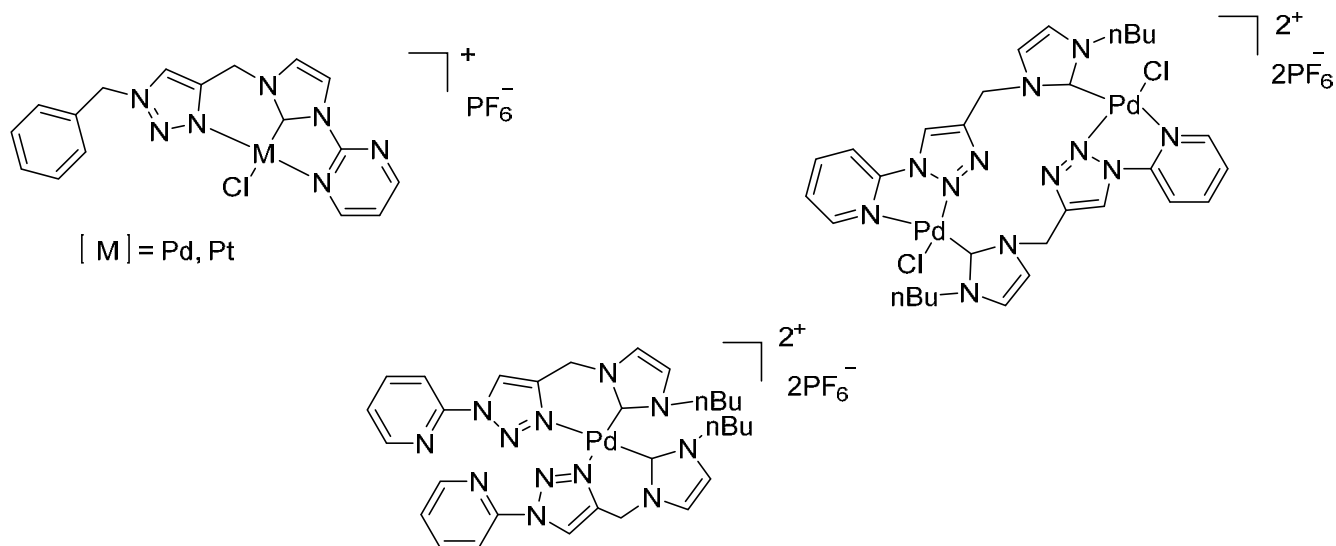
### 1.2.2.3 Exemples de NHC-triazole décrits dans la littérature.

Dans la littérature, il y a deux exemples de ligands de type triazole-NHC.<sup>21,22</sup> Le groupe du Pr. Elsevier a synthétisé une série de ligands de type NHC-triazole avec différentes fonctionnalités, *via* la réaction click (Figure II.3). Les complexes de type C<sub>NHC</sub>-Pd-N<sub>triazole</sub> ont été obtenus par complexation des ligands NHC-triazoles avec des précurseurs du palladium de type Pd(allyl). La remarquable stabilité a été expliquée par la coordination du carbène et du triazole avec le centre métallique. De plus, les complexes ont montré une haute chimio sélectivité dans la réaction catalytique de transfert d'hydrogène sur les alcynes, conduisant à l'alcène Z majoritairement.



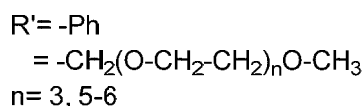
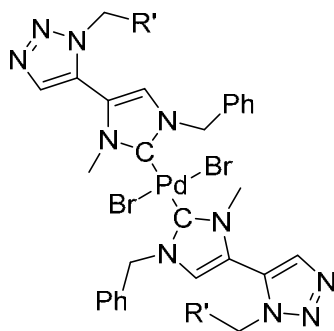
**Figure II.3 Les complexes de type C<sub>NHC</sub>-Pd-N<sub>triazole</sub> synthétisés par Elsevier et coll.**

La même année en 2010, le groupe du Pr. Chen a publié des complexes métalliques portant des ligands du type N-C<sub>NHC</sub>-N<sub>triazole</sub> non symétriques (Figure II.4). Les complexes du palladium avec ce type de ligand ont montré bonne réactivité dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyura. De plus ils sont stables à l'air et peuvent être conservés sur de longues périodes sans dégradation. Comme dans l'exemple précédent, le triazole joue un rôle ligand.



**Figure II.4 Les complexes de type [M]-NCN synthétisés par le groupe du Pr. Chen**

Stéphane Bellemin-Laponnaz et al. ont utilisé l'approche de la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le ruthénium pour faire les modifications d'un complexe M-NHC via le motif triazole (figure II.5).<sup>23</sup> Cette fois-ci, le triazole n'est pas coordonné au métal et joue le rôle d'un lien entre le métal et les fonctions diverses.

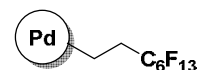


**Figure II.5 Complexes de type Pd-NHC décrits par Bellemin-Laponnaz et coll.**

### 1.2.3 Diverses fonctionnalités pour le recyclage

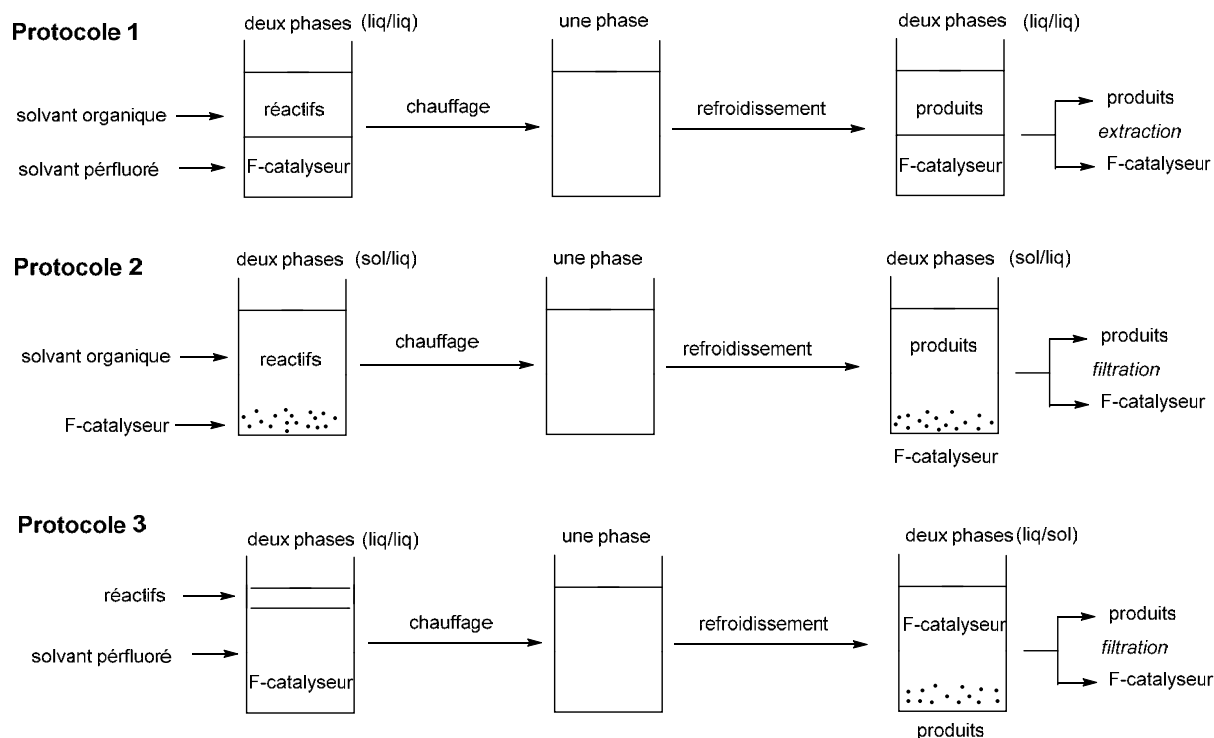
Diverses fonctionnalités peuvent être envisagées selon le mode de récupération visé. L'idée de notre approche est une synthèse qui permet de moduler facilement la nature de la fonctionnalité portée par le triazole.

#### 1.2.3.1 Chaîne perfluorée pour récupération via solvant ou colonne perfluorés



Il existe différentes méthodes de recyclage du catalyseur parmi lesquels l'utilisation de solvants perfluorés ou colonnes perfluorées est une méthode efficace.<sup>24</sup>

Les solvants perfluorés ont de nombreux avantages, ils sont peu toxiques, ininflammables, inertes chimiquement et thermiquement. Les protocoles de séparation des composés « perfluorés » et des produits, sont présentés ci-dessous (schéma II.7) et s'appuient sur les propriétés de thermomorphisme couramment rencontrées pour les composés portant des chaînes perfluorées.<sup>25</sup>



**Schéma II.7 Principe du recyclage du F-catalyseur (possédant des ligands fluorés) en utilisant un solvant perfluoré ou organique**

Les solvants perfluorés sont très peu miscibles dans les solvants organiques mais une augmentation de la température les rend miscibles. Comme indiqué dans le protocole **1** (schéma II.7), les réactifs et le catalyseur fluoré (F-catalyseur) sont dans deux phases différentes, les réactifs dans le solvant organique et le F-catalyseur dans le solvant perfluoré. En chauffant le système devient monophasique et le catalyseur promeut la réaction pour fournir les produits. A la fin, après refroidissement du milieu réactionnel, le milieu redevient biphasique, le catalyseur se retrouve dans le solvant perfluoré et le produit dans la phase organique. Par séparation des deux phases, on récupère le catalyseur qui peut être réutilisé.<sup>26,27</sup>

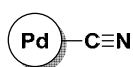
Une seconde approche suit le protocole **2** (schéma II.7). La réaction se déroule dans un seul solvant organique. Le catalyseur fluoré n'est pas soluble dans la phase organique, mais en chauffant la réaction devient homogène. Le milieu homogène permet à la réaction de se faire, puis on récupère le catalyseur par filtration après refroidissement, celui-ci reprecipitant à température ambiante.<sup>28</sup>

Une alternative est décrite par le protocole **3** (schéma II.7) dans lequel réaction catalytique se déroule dans le solvant perfluoré. Cette approche nécessite l'utilisation de réactifs et de

produits peu solubles dans le milieu perfluoré. On peut récupérer le F-catalyseur par simple filtration ou extraction (les produits non solubles ou non miscibles dans le solvant perfluoré).<sup>29</sup>

Il existe de très nombreux solvants fluorés mais ce type de solvant est cher et peu disponible. Une autre approche possible pour récupérer les composés fluorés est d'utiliser des silices sur lesquelles sont greffés des bras fluorés. Ces silices particulières peuvent séparer les molécules organiques des molécules fluorées. Il peut être observé une sélectivité d'élution entre les molécules fluorées par nombre d'atomes de fluor croissant. Ces techniques de séparation sont applicables à une large gamme de réactions.<sup>30</sup>

### 1.2.3.2 Motif CN pour switch photochimique



Comme indiqué dans le chapitre I, les complexes du ruthénium du type  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{N-N})(\mathcal{L})]$  (où N-N sont des ligands de type bipyridine ou phénanthroline et  $\mathcal{L}$  est un ligand monodente de type benzonitrile) peuvent changer de sphère de coordination sous stimulus photochimique. L'irradiation provoque l'expulsion d'un des ligands du complexe et la coordination d'une molécule de solvant pour compléter sa sphère de coordination. Dans la littérature, il a été montré que la substitution du ligand monodente de type benzonitrile est préférentielle.<sup>31</sup> En retour, on peut échanger la molécule de solvant par le ligand initial en chauffant. Inspiré par ces résultats, nous avons proposé d'utiliser les complexes du type  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{N-N})(\mathcal{L})]$  comme une agrafe contrôlable entre le catalyseur et le support (nanotubes de carbone). En utilisant la réaction click directe ou inverse, nous avons pu introduire le motif CN sur le catalyseur du palladium pour pouvoir le coordiner au ruthénium. Ce principe de switch photochimique est présenté ci-dessous (schéma II.8).

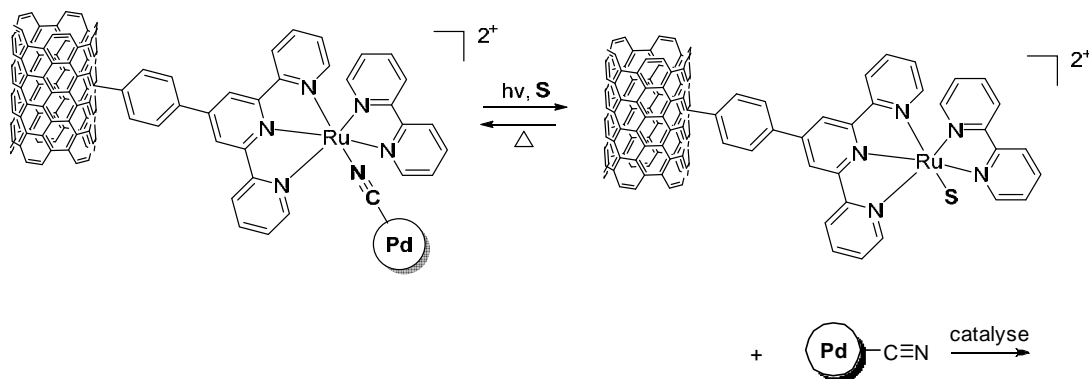
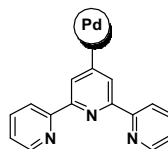


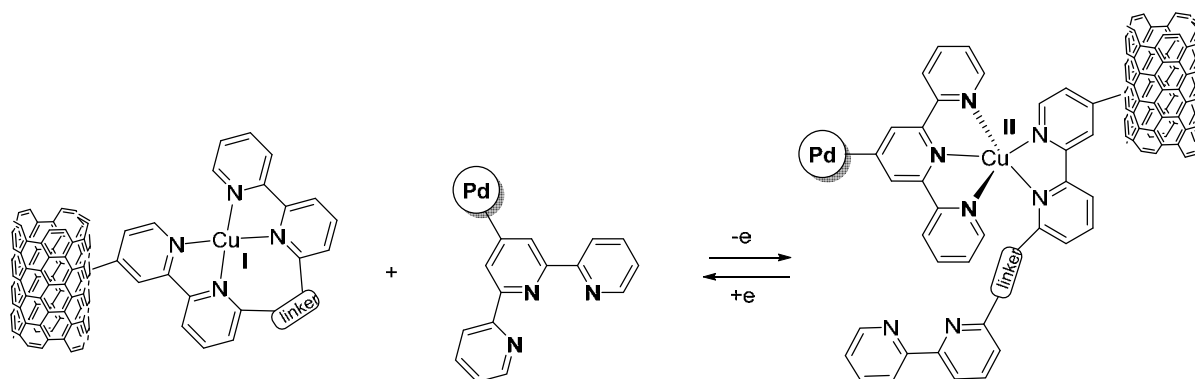
Schéma II.8 Concept général du switch photochimique

Sous irradiation, on expulserait le catalyseur du palladium qui passe en solution. Le catalyseur homogène réagit avec les réactifs dans la réaction de couplage Suzuki-Miyura. En fin de réaction, un chauffage en présence du Ru/CNTs, permettrait de greffer le catalyseur sur le support par coordination à l'agrafe. Une simple filtration séparerait les nanotubes de carbone portant le catalyseur des produits de la réaction.



### 1.2.3.3 Motif terpyridine pour switch électrochimique

On peut aussi chercher à réaliser le contrôle du lien entre le catalyseur et le support en utilisant un stimulus électrochimique. Nous avons vu dans le chapitre I que la géométrie des commutateurs moléculaires à base de cuivre dépendait des degrés d'oxydation du métal. Le métal en état oxydation (I) est tétracoordonné, mais une oxydation en cuivre (II) par voie électrochimique conduit à un complexe préférentiellement pentacoordonné. En revanche si on réduit le Cu(II) en Cu(I) on retrouve le complexe initial tétracoordonné. Inspiré par ces résultats, nous avons proposé d'utiliser les complexes du cuivre (I) bis-bipyridines comme une agrafe contrôlable, entre le catalyseur et le support (nanotubes de carbone). Nous avons choisi d'utiliser le ligand terpyridine qui forme les complexes stables avec le cuivre (II). Le principe de ce switch électrochimique est présenté sur le schéma II.9 ci dessous.



**Schéma II.9 Concept général du switch électrochimique**

Dans cette optique, nous nous sommes proposés de fonctionnaliser des nanotubes de carbone avec un additif organique constitué de deux bipyridines associées par un lien. Ce système est à même de complexer le cuivre (I). Lors de l'oxydation du Cu (I) en (II), ce dernier libérerait une bipyridine et se complexerait par la terpyridine portant le catalyseur. Une simple filtration permettrait alors de séparer le catalyseur des produits. Pour réutiliser le catalyseur, une

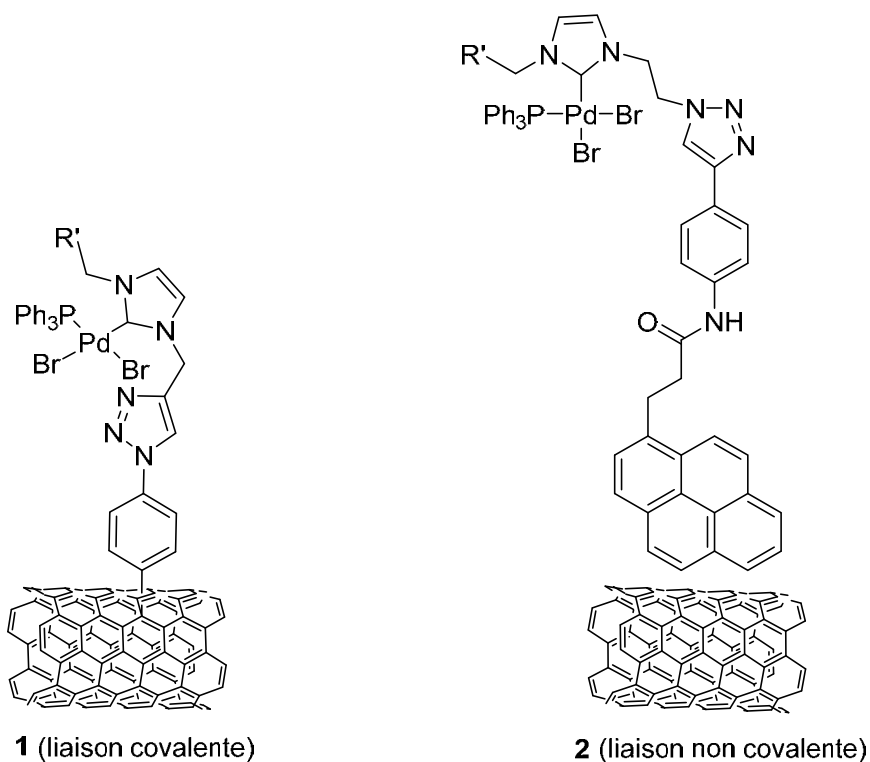
réduction du Cu(II) en Cu(I) devrait permettre de déplacer la terpyridine par la bipyridine liée et ainsi de libérer le catalyseur dans la solution.

#### 1.2.3.4 Motif NH<sub>2</sub> ou pyrène pour greffage direct

Il est aussi envisagé d'effectuer le greffage direct des catalyseurs au palladium sur le support via une liaison covalente.

Une première approche consiste à former une liaison covalente entre les nanotubes de carbone et le catalyseur via la formation d'un radical aryle généré à partir d'un aryle diazonium (Figure II.6, 1).

La seconde approche basée sur des interactions non covalentes s'appuie sur l'aptitude des nanotubes de carbone à interagir fortement via une interaction  $\pi$ - $\pi$  avec des molécules aromatiques telles que le pyrène. Dans cet esprit, l'adduit imidazole-triazole peut être conjugué avec un pyrène via une liaison amide. La formation de complexe du palladium permet d'accéder à un greffage non covalent sur le support (Figure II.6, 2).



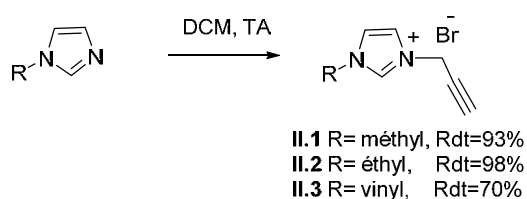
**Figure II.6** Greffage direct du complexe du palladium via fonction NH<sub>2</sub> ou pyrène

Après la réaction catalytique, les produits restent dans la solution. Le catalyseur supporté (**1** ou **2**) peut être séparé des produits par simple filtration et réutilisé dans la réaction suivante.

## 2 Synthèse des imidazoliums précurseurs de NHC

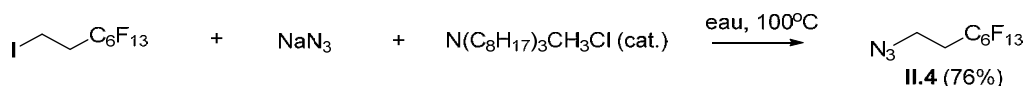
### 2.1 Imidazoliums-triazoles portant un bras perfluoré

Les dérivés 1-méthyl-3-propargyl-, 1-éthyl-3-propargyl- et 1-vinyl-3-propargyl- imidazoliums **II.1-II.3** ont été obtenus par réaction de l'imidazole correspondant sur le bromure de propargyle (schéma II.10), avec des rendements assez élevés : 93%, 98% et 70% (non optimisés).<sup>32</sup>



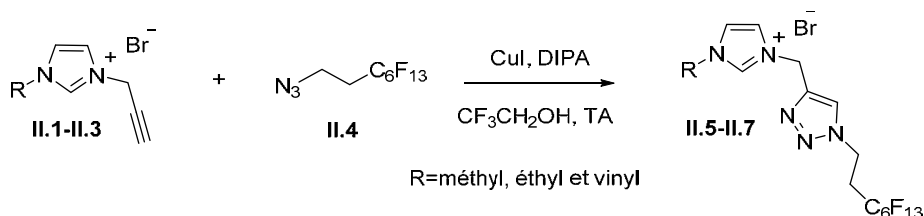
**Schéma II.10 Synthèse des dérivés II.1 (R=méthyl), II.2(R=éthyl) et II.3 (R=vinyl).**

L'azoture fluoré **II.4** a été obtenu par la méthode décrite par Szonyi et Cambon en utilisant un chlorure d'ammonium comme agent de transfert de phase dans l'eau avec un rendement de 76% (schéma II.11).<sup>33</sup>



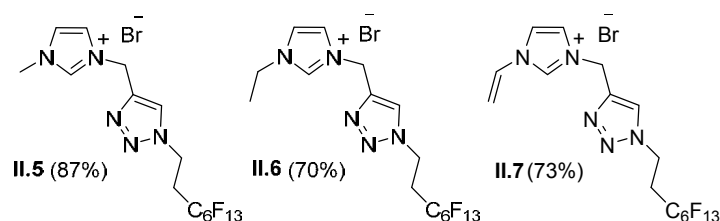
**Schéma II.11 Synthèse de l'azoture fluoré II.4**

Les sels d'imidazoliums portant un bras fluoré **II.5-II.7** ont été synthétisés via la cycloaddition de l'azoture **II.4** avec les différents imidazoliums propargyliques **II.1-II.3** en présence d'iodure de cuivre (I) et de diisopropylamine dans le trifluoroéthanol (schéma II.12). Les triazoles sont obtenus avec d'excellents rendements.<sup>34</sup>



**Schéma II.12 Synthèse d'imidazoliums-triazoles porteurs d'un bras perfluoré II.5-II.7**





**Figure II.7** Triazoles formés (II.5-II.7) après réaction de cycloaddition de l'azoture fluoré II.4 sur les imidazoliums propargyliques II.1-II.3.

Les produits obtenus sont solubles dans le trifluoroéthanol (TFE) et sont isolés propres. Après filtration du CuI, et concentration du solvant, nous avons obtenu les produits sous forme de solides qui ont été lavés à l'éther. Nous avons donc obtenu en trois étapes des imidazoliums porteurs de bras fluorés à partir desquels nous pouvons envisager de synthétiser les complexes de palladium correspondant.

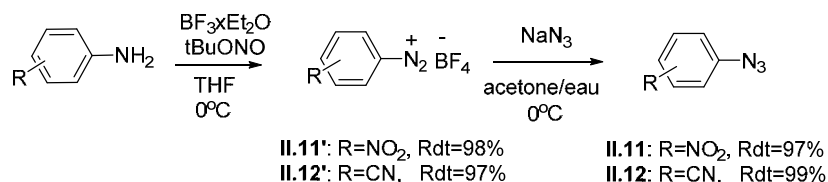
## 2.2 Ar-CN et Ar-NO<sub>2</sub> : click direct et click inverse

La fonction Ar-CN nous servira à accrocher le catalyseur du palladium sur l'agrafe à base de ruthénium contrôlable photochimiquement (paragraphe 1.2.3.2). La fonction NO<sub>2</sub> sera réduite en NH<sub>2</sub> pour accrocher le catalyseur du palladium directement sur le support (nanotubes de carbone) via diazotation (paragraphe 1.2.3.4).

### 2.2.1 Click direct

#### 2.2.1.1 Synthèse des azotures

Les azotures aromatiques, substitués en position 4 par un groupement nitro- et cyano- ont été préparés à partir des sels de diazonium correspondants, eux-mêmes obtenus à partir des anilines (schéma II.13).

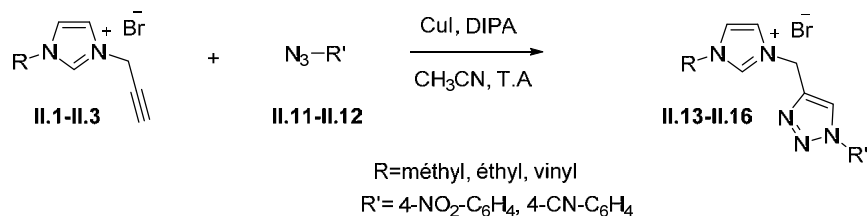


**Schéma II.13** Synthèse d'azotures d'aryles II.11 et II.12

Les rendements de synthèse de ces azotures sont bons à excellents. Cependant ces produits se dégradent après quelques jours à température ambiante même sous argon. Il faut donc les utiliser rapidement ou les garder dans le congélateur sous argon.

## 2.2.1.2 Synthèse des ligands

Les imidazoliums propargyliques et les azotures précédemment décrits ont été engagés dans une réaction de cycloaddition conduisant aux imidazoliums-triazoles portant un noyau aromatique fonctionnalisé (schéma II.14).



**Schéma II.14 Synthèse d'imidazoliums-triazoles II.13-II.16 portant un noyau aromatique fonctionnalisé**

Les rendements de réaction sont résumés dans le tableau II.1.

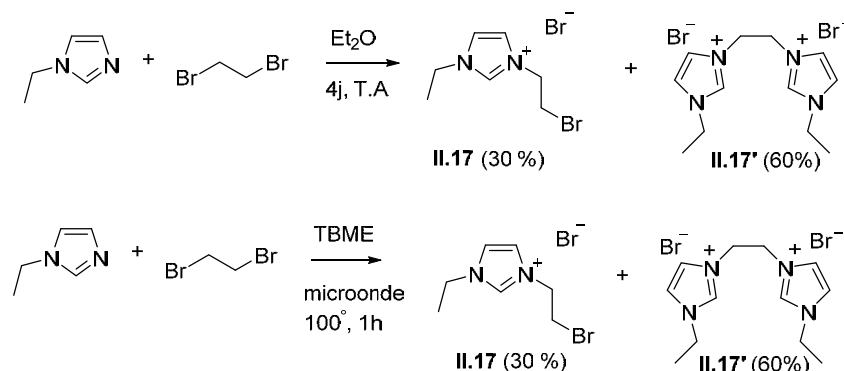
Imidazolium	Rendement
 II.13	92% Traces de DIPA
 II.14	99% Traces de DIPA
 II.15	88 % Traces de DIPA
 II.16	94 % Traces de DIPA

**Tableau II.1 Rendements de synthèse des imidazoliums porteurs d'un noyau aromatique fonctionnalisé.**

Les rendements obtenus sont assez bons mais il reste toujours des traces d'amine (DIPA). En effet ces imidazoliums sont solubles dans l'eau et l'amine est difficilement éliminable autrement que par un lavage à l'eau, et elle reste présente malgré les différents lavages effectués avec des solvants organiques. Cette impureté est la seule détectée en RMN  $^1\text{H}$  et elle ne présente pas d'inconvénient pour la suite de la synthèse.

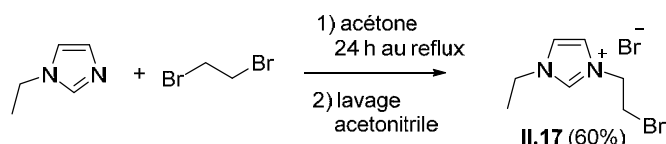
### 2.2.2 Click inverse

Cette approche consiste à lier l'azoture à l'imidazolium. Pour cela, le bromure de 3-(2-bromoéthyl)-1-éthylimidazole **II.17** a été obtenu par simple substitution nucléophile de l'imidazole correspondant sur le 1,2-dibromométhane (schéma II.15). Les premiers essais ont été réalisés selon des protocoles déjà décrits sur le 1-méthyl imidazole en faisant la réaction dans le diéthyléther, en présence d'un large excès de 1,2-dibromoéthane par rapport au 1-éthylimidazole.<sup>35</sup> Ces conditions nous ont cependant conduits vers le mélange de deux produits avec seulement 30% du produit **II.17** désiré. En utilisant le TBME comme solvant et en faisant la réaction sous micro-ondes (P=100 W) à 100°C pendant 1 h, le produit a été obtenu avec un rendement de 40 %, mais toujours en présence de la même impureté **II.17'**.



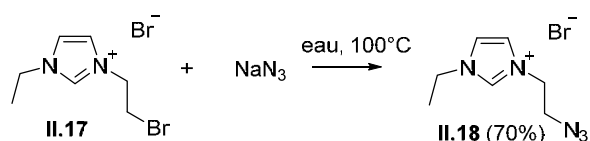
**Schéma II.15 Tentative de synthèse du bromure de 3-(2-bromoéthyl)-1-éthyl imidazole **II.17****

En revanche, en utilisant l'acétone comme solvant nous avons réussi à isoler le composé désiré avec un rendement assez bon (schéma II.16). Dans tous les essais, le dibromure de bis-imidazolium **II.17'** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche. Pour enlever cette impureté la filtration du milieu réactionnel et le lavage du précipité à l'acétonitrile permet de récupérer le produit pur dans le filtrat.



### Schéma II.16 Synthèse de de 3-(2-bromoéthyl)-1-éthyl imidazole II.17

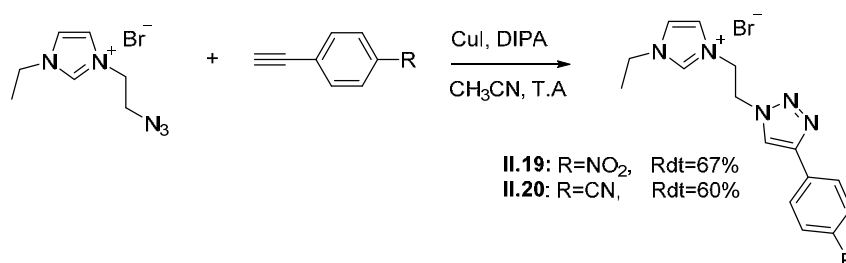
Comme pour les azotures fluorés, l'azoture de 3-(2-éthyl)-1-éthylimidazole **II.18** a été obtenu par simple substitution nucléophile à partir du dérivé bromé correspondant avec un rendement 70% (schéma II.17).



### Schéma II.17 Synthèse de l'azoture II.18

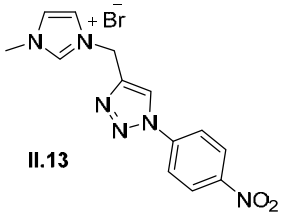
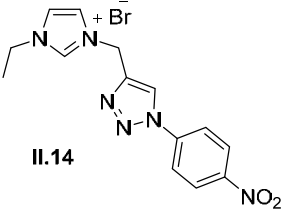
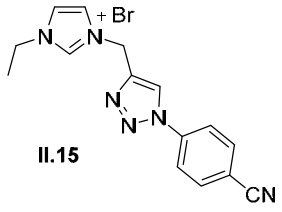
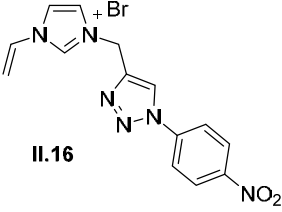
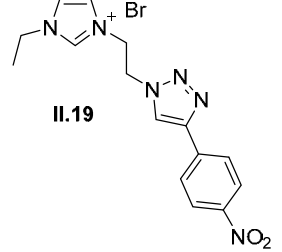
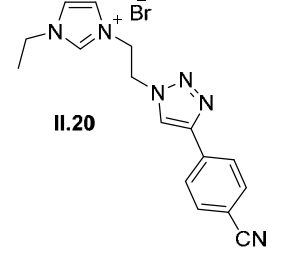
Dans cette synthèse nous n'avons pas besoin d'utiliser de sel d'ammonium car le bromure correspondant **II.17** est bien soluble dans l'eau.

L'azoture **II.18** et les 1-éthynyl-4-nitrobenzène, 1-éthynyl-4-cyanobenzène qui sont des produits commerciaux ont été utilisés dans la réaction de cycloaddition selon le schéma suivant (schéma II.18).



### Schéma II.18 Synthèse des imidazolium-triazoles II.19 et II.20 via un click « inverse »

Les rendements obtenus restent bons et les produits sont plus faciles à purifier que les imidazoliums-triazoles obtenus via le click « direct » **II.14** et **II.15**. Tous les produits sont précipités à la fin de la réaction et récupérés par simple filtration. Finalement, les deux approches « click directe » et « click inverse » nous ont donc permis de synthétiser différents imidazoliums-triazole fonctionnalisés avec les bons rendements (tableau II.2).

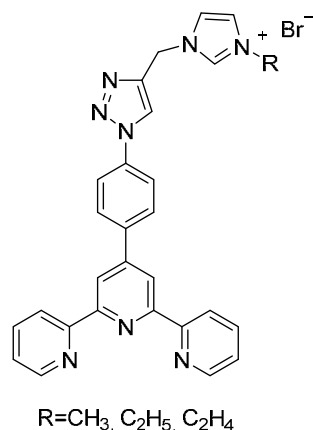
Imidazolium	Rendement
 <p>II.13</p>	<p>92%</p> <p>Traces de DIPA</p>
 <p>II.14</p>	<p>99%</p> <p>Traces de DIPA</p>
 <p>II.15</p>	<p>88 %</p> <p>Traces de DIPA</p>
 <p>II.16</p>	<p>94 %</p> <p>Traces de DIPA</p>
 <p>II.19</p>	<p>67 %</p>
 <p>II.20</p>	<p>60%</p>

**Tableau II.2 Les imidazoliums-triazole fonctionnalisés issu du « click directe » et « click inverse »**

Ensuite les ligands obtenus ont été utilisés pour la synthèse des complexes de palladium.

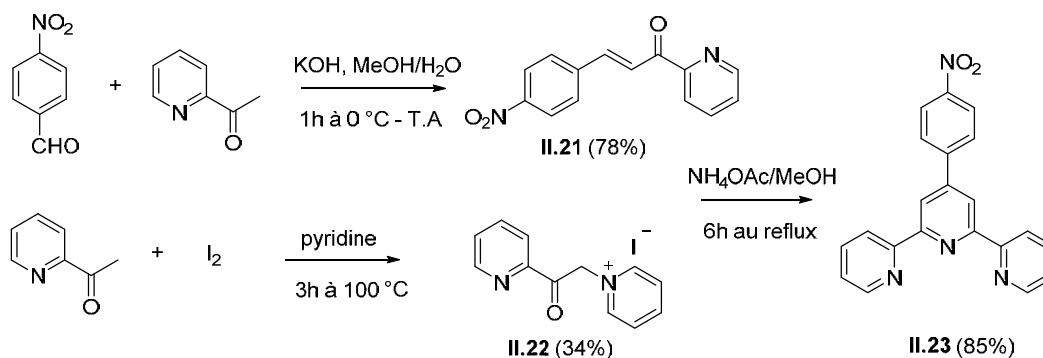
## 2.3 Terpyridine

L'objectif du switch électrochimique est d'avoir un complexe NHC palladium comportant une terpyridine qui va complexer le cuivre II (schéma II.19). Ayant mis au point ces divers approches de couplage entre les imidazoliums et les azotures, nous avons cherché à transposer cette approche à la synthèse d'un système comportant une terpyridine (figure II.8).



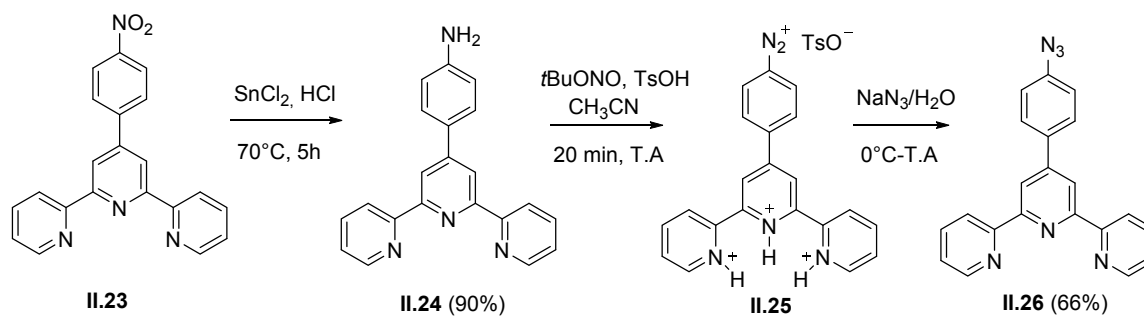
**Figure II.8 Ligand du complexe du palladium pour le switch électrochimique**

Nous avons commencé par la synthèse du (4-azidophényl)-2,2':6',2''-terpyridine. Le précurseur 4'-(4-nitrophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine **II.23** est formé par la réaction de l'énone et du sel du Krönke avec un rendement total de 37% après 3 étapes (schéma II.19).<sup>36,37</sup> La réaction est présentée ci-dessous (schéma II.19).



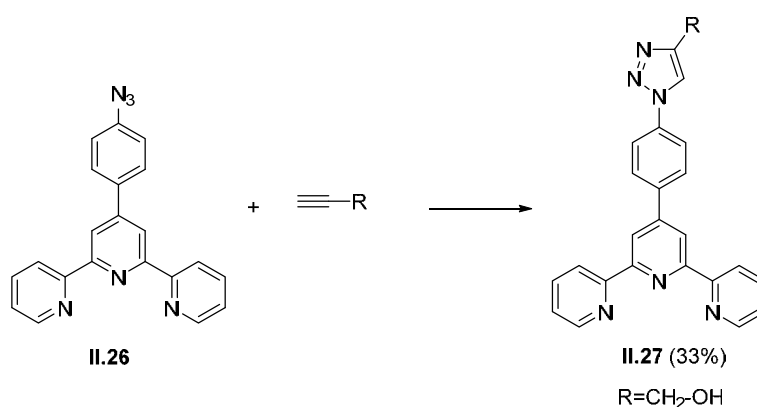
**Schéma II.19 Synthèse de la 4'-(4-nitrophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine II.23**

Ensuite le groupement NO<sub>2</sub> de la terpyridine est réduit en amine par action du SnCl<sub>2</sub> en milieu acide chlorhydrique. La réaction de l'amine dans acétonitrile avec le *tert*-butyl nitrite conduit au sel de diazonium. La substitution nucléophile entre le sel de diazonium et l'azoture de sodium conduit à la 4'-(phényl-*p*-azido)-2,2':6',2''-terpyridine **II.26** (schéma II.20).



**Schéma II.20 Synthèse de la 4'-(4-azidophényl)-2,2':6',2''-terpyridine II.26**

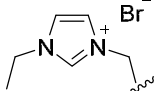
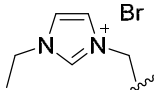
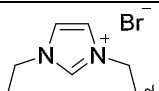
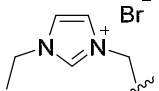
L'azoture **II.26** ainsi obtenu est engagé dans la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire avec divers alcynes (schéma II.21).



**Schéma II.21 Réaction de Huisgen entre l'azoture de la terpyridine II.26 et l'alcyne.**

Nous avons testé différentes conditions pour cette réaction en changeant les solvants, les catalyseurs de cuivre et même les alcynes.<sup>38,39,40</sup> Dans le tableau ci-après sont présentées toutes les conditions que nous avons tentées (tableau II.3) : nous avons fait varier les conditions pour faire la cycloaddition entre l'azoture de la terpyridine et le bromure propargyle, l'alcool propargylique ou l'imidazole propargylique. Parmi les essais sur le bromure de propargyle et l'alcool propargylique, seule la réaction catalysée par le Cu(I) dans un mélange eau/éthanol pendant 12 heures a permis d'isoler le triazole attendu, mais avec seulement de 33% de rendement.

Les divers essais de formation de l'adduit triazole-terpyridine sont donc restés infructueux. Les contraintes de temps ne nous ont pas permis de consacrer plus d'efforts à cette approche. En perspective, la complexation de la terpyridine avec autre sel métallique que le cuivre pourrait améliorer le rendement de la réaction de couplage.<sup>41</sup>

R	catalyseur	solvants	base	température	temps	Rdt
-CH <sub>2</sub> -Br	CuI	EtOH/H <sub>2</sub> O (7:3)	-	20°C	12 h	0%
-CH <sub>2</sub> -Br	CuSO <sub>4</sub> ascorbate de sodium	DCM/H <sub>2</sub> O (1:1)	-	20°C	12 h	0%
-CH <sub>2</sub> -OH	CuSO <sub>4</sub> ascorbate de sodium	H <sub>2</sub> O/tBuOH (1:1)	-	20°C	12 h	0%
-CH <sub>2</sub> -OH	CuI	EtOH/H <sub>2</sub> O (7:3)	-	20°C	12 h	33%
	CuI	EtOH/H <sub>2</sub> O (7:3)	-	20°C	12 h	0%
	CuSO <sub>4</sub> ascorbate de sodium	DCM/H <sub>2</sub> O (1:1)	-	20°C	12 h	0%
	-	CH <sub>3</sub> CN	DIPA	60°C	12 h	0%
	CuI	CH <sub>3</sub> CN	Et <sub>3</sub> N	60°C	12 h	0%

**Tableau II.3 Essais de couplage entre l'azoture de la terpyridine II.26 et divers alcynes.**

Finalement, l'utilisation de la réaction Huisgen nous a donc permis d'obtenir neuf imidazoliums-triazoles originaux portant un bras perfluoré ou un noyau aromatique fonctionnalisé avec des rendements et des puretés satisfaisants pour être engagés dans la synthèse des complexes métalliques. En revanche nous n'avons pas pu obtenir dans le temps imparti l'imidazolium-triazole portant une terpyridine.

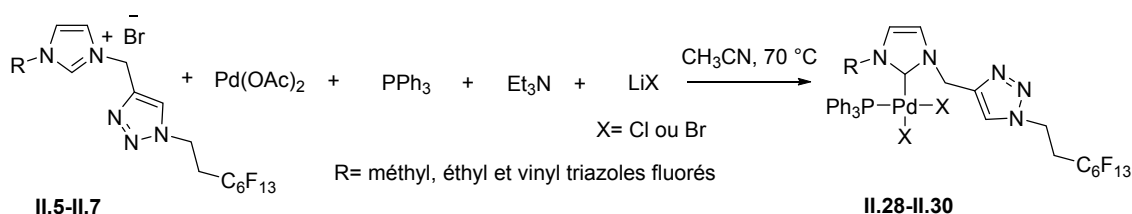


### 3 Synthèse des complexes

#### 3.1 Synthèse

##### 3.1.1 Synthèse des complexes perfluorés portant un bras fluoré

Les complexes de palladium correspondant ont été obtenus en utilisant la méthode de Fukuyama, qui a synthétisé le complexe de palladium porteur d'un bras fluoré, à partir de l'imidazolium fluoré, de Pd(OAc)<sub>2</sub> et de PPh<sub>3</sub>, en présence de Et<sub>3</sub>N et d'un large excès de LiCl ou LiBr dans l'acétonitrile (schéma II.22).<sup>42</sup>



**Schéma II.22 Synthèse des complexes de palladium II.28-II.30.**

Les rendements de réaction sont résumés dans le tableau II.4 ci-dessous. Malgré un large excès de LiCl (10 ou 15 équivalents), la spectrométrie de masse démontre la présence simultanée de chlorure et de bromure (provenant de l'imidazolium) sur le palladium sauf dans le cas du complexe **II.30** lequel a été obtenu propre avec deux chlores sur le métal. En revanche, en utilisant un large excès de LiBr (30 éq) pour les ligands **II.5** et **II.6**, on a pu obtenir les dibromocomplexes **II.28** et **II.29** avec des rendements assez bons.

Complexe de palladium	Rendement	Observation	LiX
<p style="text-align: center;"><b>II.28</b></p>	85%	Deux Br sur le palladium	LiBr (30 éq)
<p style="text-align: center;"><b>II.29</b></p>	80%	Deux Br sur le palladium	LiBr (30 éq)
<p style="text-align: center;"><b>II.30</b></p>	99%	Deux Cl sur le palladium	LiCl > 15 éq.

**Tableau II.4 Rendements de synthèse des complexes de palladium II.28-30.**

3.1.2 Synthèse des complexes portant une fonctionnalité CN et NO<sub>2</sub>

Comme pour les complexes de palladium porteurs d'une chaîne perfluorée, les complexes de palladium porteurs d'un noyau aromatique fonctionnalisé ont pu être obtenus en utilisant la voie de synthèse décrite par Fukuyama (schéma II.23).

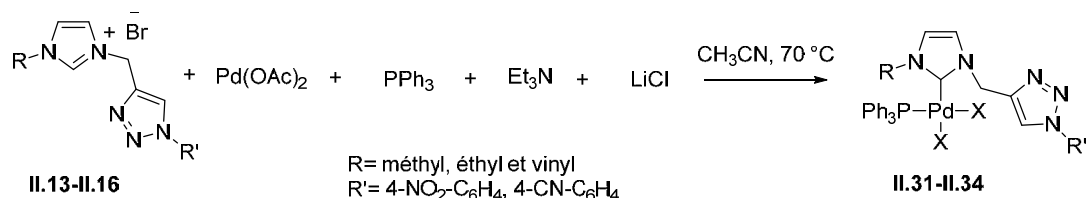


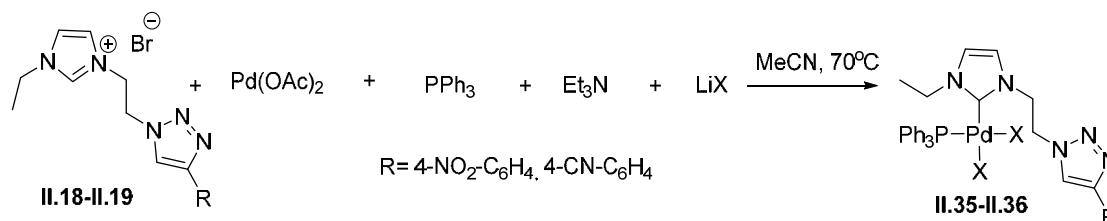
Schéma II.23 Synthèse des complexes de palladium II.31-II.34

A nouveau, l'utilisation d'un large excès de LiCl (10 ou 15 équivalents) ne nous a pas permis pas d'avoir les complexes propres avec deux chlorures sur le métal. En effet, la spectrométrie de masse nous a permis d'observer la présence simultanée de chlorure et de bromure (provenant de l'imidazolium) sur le palladium. L'utilisation d'un large excès de LiBr (30 éq.) pour les ligands II.13-II.16 nous a permis d'isoler les complexes dibromés II.31-II.34 avec des rendements assez bons (tableau II.5).

Complexe de palladium	Rendement	Observation	LiX
<p style="text-align: center;">II.31</p>	70%	Deux atomes Br	LiBr 30 éq
<p style="text-align: center;">II.32</p>	78%	Deux atomes Br	LiBr 30 éq
<p style="text-align: center;">II.33</p>	85%	Deux atomes Br	LiBr 30 éq
<p style="text-align: center;">II.34</p>	80%	Deux atomes Br	LiBr 30 éq

Tableau II.5 Rendement de synthèse des complexes de palladium II.31-II.34.

Enfin, les imidazoliums-triazoles obtenus par la voie « inverse » ont également été soumis aux conditions de Fukuyama pour analyser plus en détail l'influence de la géométrie de triazole sur la coordination du palladium. Les rendements sont présentés dans le tableau II.6.



**Schéma II.24 Synthèse des complexes de palladium II.35-II.36**

Complexe de palladium	Rendement	Observation	LIX
<p style="text-align: center;"><b>II.35</b></p>	73%	Mélange Br/Cl sur le palladium	LiCl 15 éq
<p style="text-align: center;"><b>II.36</b></p>	89%	Mélange Br/Cl sur le palladium	LiCl 15 éq

**Tableau II.6 Rendement de synthèse des complexes de palladium II.35-36**

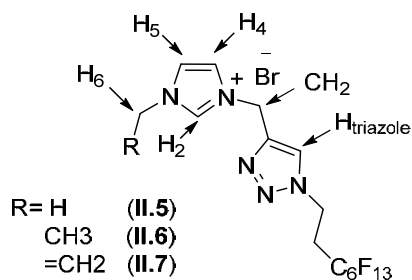
A nouveau, l'utilisation d'un large excès de LiCl (10 ou 15 équivalents) ne nous a pas permis d'avoir les complexes propres avec deux chlores sur le métal. Le rendement indiqué est déterminé pour un complexe comportant un atome de chlore et un atome de brome.

### 3.2 Caractérisation RMN

Tous les complexes ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>31</sup>P.

#### 3.2.1 RMN <sup>1</sup>H

La RMN <sup>1</sup>H des ligands imidazoles-triazoles **II.5-II.7** (figure II.9) portant un bras perfluoré et la RMN <sup>1</sup>H des complexes correspondants **II.28-II.30** (figure II.10) sont présentées dans les tableaux II.7 et II.8.


**Figure II.9 Structure des ligands II.5-II.7**

Ligand	H <sub>2</sub> , m	H (triazole), m	H <sub>4</sub> , m	H <sub>5</sub> , m	CH <sub>2</sub> , m	H <sub>6</sub> (éthyle), J Hz, m
<b>II.5</b> (méthyl)	9.00, s br	8.23, s	7.53, d	7.40, d	5.55, s	-
<b>II.6</b> (éthyl)	9.21, s	8.29, s	7.59, d	7.49, d	5.58, s	4.27-4.21, 7.3 Hz, d
<b>II.7</b> (vinyl)	9.29, s	8.19, s	7.74, d	7.60, d	5.56, s	-

**Tableau II.7 Déplacements chimiques (ppm) en RMN <sup>1</sup>H dans CD<sub>3</sub>CN des ligands d'imidazoliums-triazoles II.5-II.7 portant un bras perfluoré.**

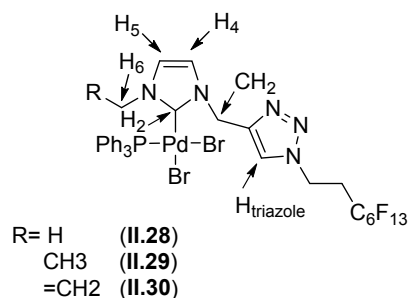
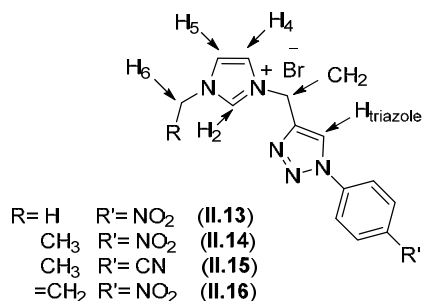


Figure II.10 Structure des complexes II.28-III.30

Complexe	H <sub>2</sub> , m	H (triazole) m, (Δppm)	H <sub>4</sub> , m, (Δppm)	H <sub>5</sub> , m, (Δppm)	CH <sub>2</sub> ,m, J Hz (Δ ν <sub>H-H'</sub> Hz)	H <sub>6</sub> et H <sub>6'</sub> (éthyl), m, J Hz, (Δ ν <sub>H6-H6'</sub> Hz)
<b>II.28</b> (méthyl)	-	7.84, s (-0.39)	6.77, d (-0.76)	6.73, d (-0.67)	5.59, d 5.02, d 15.1 Hz (Δ ν 171 Hz)	-
<b>II.29</b> (éthyl)	-	8.10, s (-0.19)	6.86, d (-0.73)	6.79, d (-0.7)	5.51, d 5.08, d 15.3 Hz (Δ ν 129 Hz)	4.27-4.14, dq 3.62-3.54, dq 7.3 Hz, 13.4 Hz (Δ ν 260 Hz)
<b>II.30</b> (vinyl)	-	7.90, s (-0.29)	6.90, d (-0.84)	7.10, d (-0.5)	5.67, d 5.2, d 15.2 Hz (Δ ν 188 Hz)	-

**Tableau II.8-Déplacement chimique (en ppm) en RMN <sup>1</sup>H dans CD<sub>3</sub>CN des complexes II.28-III.30 portant un bras perfluoré.** La différence de déplacements chimiques entre le ligand et le complexe correspondant est en Δppm (Δppm=δ<sub>L</sub>-δ<sub>C</sub>)

La RMN  $^1\text{H}$  des ligands imidazoles-triazoles **II.13-II.16** (figure II.11) portant un noyau aromatique fonctionnalisé obtenus via le click « direct » et la RMN  $^1\text{H}$  des complexes correspondants **II.31-II.34** (figure II.12) sont présentées dans les tableaux II.9 et II.10.



**Figure II.11** Structure des ligands **II.13-II.16**

Ligand	H <sub>2</sub> , m	H (triazole), m	H <sub>4</sub> , m	H <sub>5</sub> , m	CH <sub>2</sub> , m	H <sub>6</sub> (éthyle), J Hz, m
<b>II.13</b> (méthyl)	9.28, s	9.16, s	7.86, d	7.77, d	5.7, s	-
<b>II.14</b> (éthyl)	9.38, s	9.18, s	7.89, m	7.87, m	5.7, s	4.25, 7.3 Hz, q
<b>II.15</b> (éthyl)	9.37, s br	9.18, s	7.88, m	7.87, m	5.68, s	4.24, 7.5Hz, q
<b>II.16</b> (vinyl)	9.69, s	9.21, s	8.3, d	8.0, d	5.75, s	-

**Tableau II.9-Déplacement chimique (en ppm) en RMN  $^1\text{H}$  dans le DMSO- $d_6$  des ligands imidazoliums-triazoles II.13-II.16 portant un noyau aromatique fonctionnalisé.**

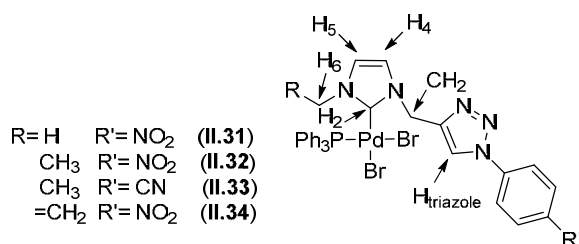
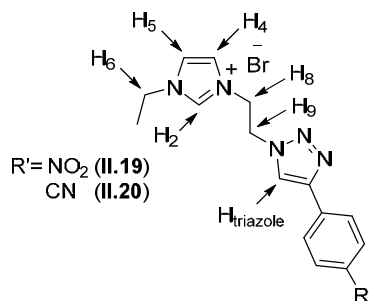


Figure II.12 Structure des complexes II.31-II.34

Complexe	H <sub>2</sub> , m	H (triazole) m, (Δppm)	H <sub>4</sub> , m, (Δppm)	H <sub>5</sub> , m, (Δppm)	CH <sub>2</sub> ,m, J Hz (Δ ν <sub>H-H'</sub> Hz)	H <sub>6</sub> et H <sub>6'</sub> (éthyl), m, J Hz, (Δ ν <sub>H6-H6'</sub> Hz)
<b>II.31</b> (méthyl)	-	9.08, s (-0.08)	6.74, d (-1.12)	6.64, d (-1.13)	5.91, d 4.62, d 15.1 Hz (Δ ν 387 Hz)	-
<b>II.32</b> (éthyl)	-	9.00, s (-0.18)	6.79, m (-1.06)	6.67, m (-1.2)	5.94, d 4.60, d 14.8 Hz (Δ ν 536 Hz)	4.45-4.4, m 3.79-3.3, m (Δ ν 266 Hz)
<b>II.33</b> (éthyl)	-	9.06, s (-0.12)	6.82, m (-1.06)	6.70, m (-1.27)	5.94, d 4.70, d 15.0 Hz (Δ ν 372 Hz)	4.45-4.4, m 3.83-3.76,m (Δ ν 250 Hz)
<b>II.34</b> (vinyl)	-	9.08, s (-0.13)	6.91, d (-1.39)	6.77, d (-1.23)	6.02, d 4.72, d 14.9 Hz (Δ ν 520 Hz)	-

 Tableau II.10-Déplacement chimique (en ppm) en RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> des complexes II.31-II.34 portant un noyau aromatique fonctionnalisé. (Δppm=δ<sub>L</sub>-δ<sub>C</sub>)

La RMN  $^1\text{H}$  des ligands imidazoles-triazoles **II.19-II.20** (figure II.13) portant un noyau aromatique fonctionnalisé obtenus via le click « inverse » et la RMN  $^1\text{H}$  des complexes correspondants **II.35-II.36** (figure II.14) sont présentées dans les tableaux II.11 et II.12.



**Figure II.13 Structure des ligands II.19-II.20**

Ligand	H <sub>2</sub> , m	H (triazole), m	H <sub>4</sub> , m	H <sub>5</sub> , m	H <sub>8</sub> , m	H <sub>9</sub> , m	H <sub>6</sub> (éthyle), J Hz, m
<b>II.19</b> (éthyl)	9.11, s	8.84, s	7.8, s br	7.73, s br	5.00, t	4.78, t	4.18, 7.3 Hz, q
<b>II.20</b> (éthyl)	9.05, s	8.72, s	7.78, t	7.70, t	4.96, t	4.7 t	4.17, 7.3 Hz, q

**Tableau II.11 Déplacement chimique (en ppm) en RMN  $^1\text{H}$  dans DMSO- $d_6$  des ligands imidazoliums-triazoles II.19-II.20 portant un noyau aromatique fonctionnalisé via le click « inverse ».**



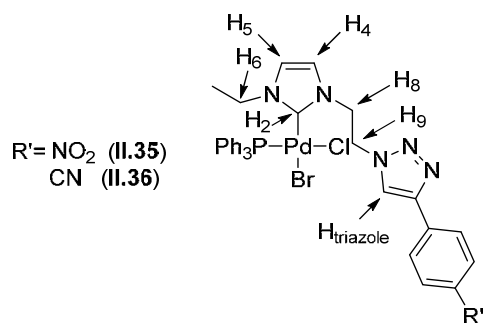


Figure II.14 Structure des complexes II.35-II.36.

Complexe	H <sub>2</sub> , m	H (triazole), m (Δppm)	H <sub>4</sub> , m	H <sub>5</sub> , m	H <sub>8</sub> , m	H <sub>9</sub> , m	H <sub>6</sub> (éthyle), J Hz, m (Δ ν <sub>H6-H6'</sub> Hz)
<b>II.35</b> (éthyl)	-	8.67, s (-0.17)	7.06, s br (-0.74)	6.65, s br (-1.08)	5.05, m (+0.05)	4.26 m (-0.52)	4.62, m 3.74, m (Δ ν 264 Hz)
<b>II.36</b> (éthyl)	-	8.61, s (-0.11)	7.78, s br (-0.73)	6.65, s br (-1.05)	5.03, m (+0.07)	4.26 m (-0.44)	4.60, m 3.75, m (Δ ν 255 Hz)

**Tableau II.12-Déplacement chimique (en ppm) en RMN <sup>1</sup>H dans DMSO d<sub>6</sub> des complexes II.35-II.36 portant un noyau aromatique fonctionnalisé via le click « inverse »**  
(Δppm=δ<sub>L</sub>-δ<sub>C</sub>).

Dans tous les cas, la formation du complexe est caractérisée en RMN du <sup>1</sup>H par la disparition du proton acide de l'imidazolium, à 9.0-9.29 ppm pour les ligands **II.5-II.7**, à 9.28-9.69 ppm pour les ligands **II.13-II.16** et à 9.05-9.11 pour les ligands **II.19-II.20** (tableaux II.6, II.8 et II.10).

Les protons du méthylène situé entre l'imidazolium et le triazole apparaissent comme un singulet dans les ligands précurseurs **II.5-II.7** et **II.13-II.16**.

Dans les complexes métalliques correspondants **II.28-II.30** et **II.31-II.34**, ces protons apparaissent sous forme de deux doublets (système type AX) avec une constante de couplage de 15 Hz environ. Ce phénomène a également été observé par Elsevier et ses collègues dans les complexes Pd-NHC-triazole dans lesquels le ligand NHC-triazole est bidentate (Figure II.3). Dans ces complexes, le NHC et le triazole coordonnent le palladium et bloquent la libre

rotation ce qui rend les protons du méthylène non équivalents. Cette formation du complexe Pd-NHC-triazole bidente nécessite la libération d'un site de coordination. Or, dans les conditions de formation de nos complexes, nous n'avons pas observé de triphénylphosphine libre en RMN  $^{31}\text{P}$  (-5 ppm). De plus, la différence entre les déplacements chimiques des deux protons du méthylène est plus importante que celle observée par Elsevier et ses collègues. Enfin, cette différence entre les déplacements chimiques dépend des solvants : dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  nous avons observé un écart plus faible que dans  $\text{CDCl}_3$ .

La RMN  $^1\text{H}$  des complexes **II.35** et **II.36** issus du click inverse et comportant donc un lien éthyle entre l'imidazole et le triazole, ne comporte pas de dédoublement des pics similaires. Dans ce cas, la libre rotation du groupe éthyle entre l'imidazole et le triazole peut expliquer cette observation (tableau II.12).

### 3.2.2 RMN $^{13}\text{C}$

Les complexes synthétisés ont également été caractérisés en RMN  $^{13}\text{C}$ . Les déplacements chimiques en RMN  $^{13}\text{C}$  du carbone carbénique (carbone C2) des complexes sont indiqués dans le tableau II.13.

Complexe	Solvant	C <sub>2</sub>
<b>II.28</b>	$\text{CD}_3\text{CN}$	159.6
<b>II.29</b>	$\text{CD}_3\text{CN}$	158.8
<b>II.30</b>	$\text{CD}_3\text{CN}$	162.5
<b>II.31</b>	$\text{CDCl}_3$	163.6
<b>II.32</b>	$\text{CDCl}_3$	162.4
<b>II.33</b>	$\text{CDCl}_3$	158.9
<b>II.34</b>	$\text{CDCl}_3$	165.9
<b>II.35</b>	DMSO-d <sub>6</sub>	161.3, 160.4
<b>II.36</b>	DMSO-d <sub>6</sub>	159.4, 158.4

**Tableau II.13 Déplacement chimique (en ppm) en RMN  $^{13}\text{C}$  du carbone carbénique des complexes II.28-II.36.**

L'apparition d'un signal entre 158.9 et 163.6 ppm est caractéristique du carbone carbénique, comme décrit dans la littérature pour d'autres complexes mixtes Pd(II)NHC-

triphénylphosphine.<sup>43,44,45</sup> Pour les complexes **II.35** et **II.36**, on observe deux pics pour le carbone carbénique en raison d'un mélange d'atomes chlore/brome sur le métal.

### 3.2.3 RMN <sup>31</sup>P

Les déplacements chimiques du phosphore dans les différents complexes préparés sont présentés ci-dessous (tableau II.14).

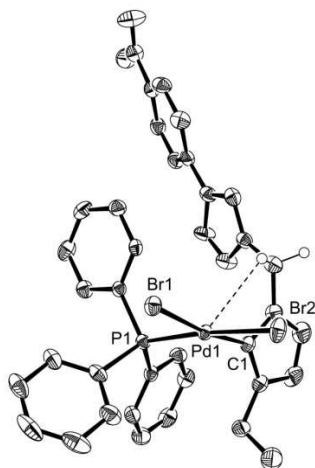
Complexe	Solvant	<sup>31</sup> P (PPh <sub>3</sub> )
<b>II.28</b>	DMSO	26.4
<b>II.29</b>	DMSO	26.6
<b>II.30</b>	CD <sub>3</sub> CN	27.0
<b>II.31</b>	CDCl <sub>3</sub>	27.3
<b>II.32</b>	CDCl <sub>3</sub>	27.3
<b>II.33</b>	CDCl <sub>3</sub>	27.6
<b>II.34</b>	CDCl <sub>3</sub>	27.1
<b>II.35</b>	DMSO	27.1, 26.6
<b>II.36</b>	DMSO	27.1, 26.6

**Tableau II.14- Déplacement chimique du <sup>31</sup>P dans les complexes II.28-II.36**

Tous les complexes présentent un pic vers 26 ppm qui correspond à la formation d'un complexe mixte NHC-phosphine. Pour les complexes **II.35** et **II.36** on observe deux pics qui correspondent aux complexes avec les atomes d'halogène différents (Cl/Br).

### 3.3 Données DRX

La structure cristalline du complexe **II.32** a été obtenue par évaporation lente de l'acétonitrile. La structure obtenue par diffraction des rayons X est présentée sur la figure II.15.



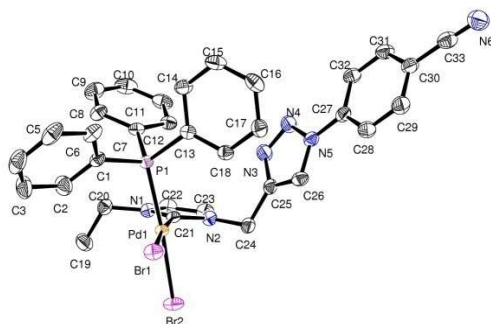
**Figure II.15 Structure DRX du complexe II.32**

*Les atomes d'hydrogène ont été omis.*

D'après la structure DRX du complexe **II.32**, les ligands NHC et triphénylphosphine sont en *cis* position. Sur la structure cristalline on observe que le palladium est tétracoordonné avec l'atome de carbone du NHC, l'atome de phosphore de la triphénylphosphine et les deux atomes de brome dans une géométrie de type plan carré. Les distances entre le palladium et le carbone Pd-C(1) (1.977(3) Å) et entre le palladium et la phosphine Pd-P (2.2656(8) Å) sont semblables à celles décrites dans la littérature pour des complexes du type *cis* NHC-PPh<sub>3</sub> Pd(II) (Pd-C = 1.97-1.99 Å and Pd-P = 2.25-2.27 Å) et plus courte que celles d'analogue *trans* NHC-PPh<sub>3</sub> Pd(II) (Pd-C = 2.03 Å and Pd-P = 2.31-2.34 Å).<sup>46,47</sup>

La nature monodente du ligand est confirmée par la structure DRX du composé **II.32** dans laquelle l'interaction entre le triazole et le métal est exclue car la distance entre l'azote du triazole et le centre métallique est assez grande (d(N-Pd) = 4.479(3) Å et l'angle de torsion est (N1-N2-N3-Pd) = 73.91(14) au lieu de 180 ° dans le cas de la coordination du triazole). La structure DRX du complexe **II.32** semble indiquer la présence d'une interaction agostique entre un proton du méthylène et le palladium (distance (H-Pd) = 2.85 Å, angle (C-H-Pd) = 112 °,  $\Delta\nu = 536$  Hz) comme cela a déjà été observé pour des complexes Pd-NHC.<sup>48,49</sup> Cette interaction peut expliquer le couplage entre les protons du méthylène qui ne sont pas équivalents dans le spectre RMN <sup>1</sup>H. Un couplage similaire plus faible ( $\Delta\nu = 260$  Hz) a également été observé pour les protons du méthylène du groupe éthyle pour les complexes métalliques **II.29**, **II.32**, **II.33**, **II.35**, **II.36**. On peut observer sur la structure DRX que les protons du méthylène du fragment éthyle se trouvent aussi à proximité du métal avec une distance (H-Pd) = 2.85 Å et un angle (C-H-Pd) = 112 °.

Nous avons également pu obtenir des cristaux du complexe **II.33**. La structure obtenue par diffraction des rayons X est présentée sur la figure II.16.



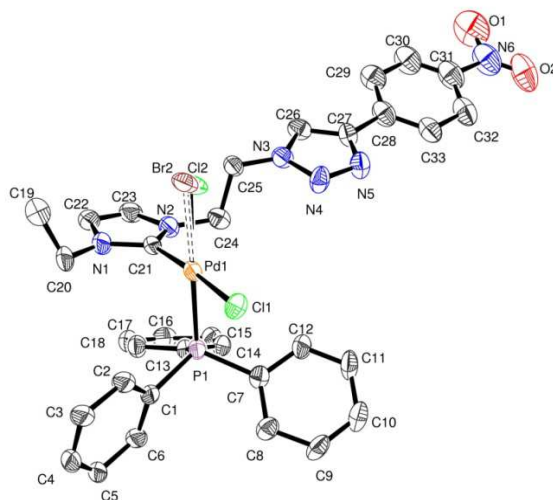
**Figure II.16-Structure DRX du complexe II.33**

*Les atomes d'hydrogène ont été omis.*

Comme pour le composé **II.32**, la structure cristalline de **II.33** indique que le palladium est coordonné avec l'atome de carbone du NHC, l'atome de phosphore de la triphénylphosphine et avec les deux atomes de brome. Les distances entre le palladium et le carbène Pd-C(21) (1.9795 (14) Å) et entre le palladium et la phosphine Pd-P (2.2631(8) Å) sont proches de celles observées précédemment et correspondent aux valeurs décrites pour des complexes du type *cis* NHC-PPh<sub>3</sub> d'après la littérature. Ici encore, la nature monodente du complexe est confirmée par la structure DRX du composé **II.33** : l'interaction entre le triazole et le métal est exclue car la distance entre l'azote du triazole et le centre métallique est assez grande  $d(\text{N-Pd}) = 4.802(2)$  Å et l'angle de torsion est  $(\text{N3-N4-N5-Pd}) = 33.28(12)$  au lieu de 180 ° dans le cas de la coordination du triazole. La structure DRX du complexe **II.33** semble aussi indiquer la présence d'une interaction agostique entre un proton du méthylène et le palladium (distance  $(\text{H-Pd}) = 2.86$  Å, angle  $(\text{C-H-Pd}) = 112$  °).

La fonctionnalité ajoutée CN ou NO<sub>2</sub> n'influence donc pas la structure du centre métallique.

Enfin, les cristaux du complexe **II.35** issu du click inverse ont été obtenus par lente évaporation d'acétonitrile. La structure obtenue par diffraction des rayons X est présentée sur la figure II.17.



**Figure II.17-Structure DRX du complexe II.35**

*Les atomes d'hydrogène ont été omis.*

Comme observé en spectrométrie de masse, la structure DRX du complexe **II.35** indique un mélange chlore/brome sur le palladium avec une position relative *cis*. Ainsi le métal est tétracoordonné par l'atome de carbone du NHC, l'atome de phosphore de la triphénylphosphine et les deux atomes halogènes. Les distances entre le palladium et le carbène Pd-C(1) (1.997(7)Å) et entre le palladium et la phosphine Pd-P (2.2501(17) Å) sont semblables à celles observées dans les complexes **II.32** et **II.33** obtenus via le click direct. De plus, comme pour les complexes analogues issus du click « direct », on observe que le triazole n'est pas coordonné au palladium car il se trouve loin du centre métallique.

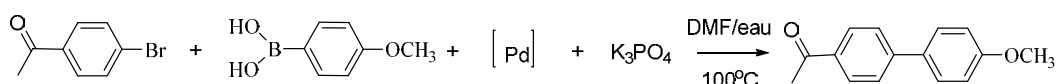
Finalement, ces études cristallographiques nous ont permis de montrer que le triazole n'est pas coordonné au centre métallique et que tous les complexes sont du type *cis* NHC-PPh<sub>3</sub> Pd(II).

Après cette étude, les complexes métalliques fonctionnalisés ont été testés dans la réaction de Suzuki Miyaura afin d'évaluer leur activité catalytique sur une réaction modèle.

## 4 Evaluation en catalyse

### 4.1 Réaction modèle choisie

Tous les complexes obtenus ont été testés dans la réaction de couplage type Suzuki-Miyaura choisie comme réaction modèle. Tout d'abord, nous avons effectué le couplage entre un acide boronique activé, l'acide 4-méthoxyphényl-boronique, et un dérivé bromé activé, la 4-bromo-acétophénone (schéma II.25).



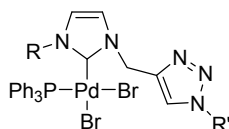
**Schéma II.25 Réaction modèle choisie pour l'évaluation des complexes II.28-II.30 et II.31-II.34**

## 4.2 Résultats

### 4.2.1 Influence de la fonctionnalité sur l'activité

En utilisant 3 équ. molaires de la base  $K_3PO_4$  dans le mélange de solvants DMF/ $H_2O$  4/1 (5mL/mol) avec une charge catalytique de 1%, nous avons observé par CCM une conversion totale des réactifs en 15 minutes ( $TOF > 400 h^{-1}$ ). En diminuant la quantité de la base jusqu'à 1 équ. molaire, le volume de solvants jusqu'à 1mL/mol et la charge catalytique jusqu'à 0.05%, la réaction s'est terminée en 1 heure ce qui correspond à des TOF autour de  $2000 h^{-1}$ .

Afin de comparer la réactivité des deux types de catalyseurs (ceux portant une chaîne perfluorée et ceux portant un noyau aromatique aryl- $NO_2$  et aryl-CN), la réaction a été réalisée en présence de 0.05% de catalyseur, 1 mL de solvant/mmol de dérivé boré et 1 équivalent de base et la conversion analysée par HPLC au bout de 15 minutes de réaction. La structure générale du complexe de palladium-NHC-triazole est rappelée sur la figure II.18 et les résultats obtenus en catalyse sont résumés dans le tableau II.15.



**Figure II.18 Structure générale des complexes II.28-II.34 avec des substituants R et R' portés par l'imidazole et le triazole.**

R (noyau imidazole)	R' (noyau triazole)	Catalyseurs	Conversion
méthyl	perfluoré	<b>II.28</b>	54%
éthyl	perfluoré	<b>II.29</b>	87%
vinyl	perfluoré	<b>II.30</b>	61%
méthyl	aryl-NO <sub>2</sub>	<b>II.31</b>	37%
éthyl	aryl-NO <sub>2</sub>	<b>II.32</b>	68%
éthyl	aryl-CN	<b>II.33</b>	82%
vinyl	aryl-NO <sub>2</sub>	<b>II.34</b>	51%

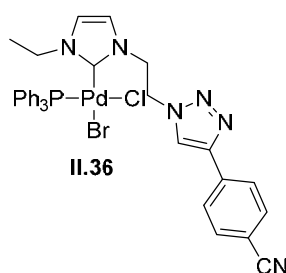
**Tableau II.15 Réactivité comparée des catalyseurs**

Les complexes sont tout de bons catalyseurs car la réaction s'est bien déroulée en 15 minutes avec une charge catalytique assez faible de 0.05 %.

Ces résultats obtenus par HPLC nous conduisent aux conclusions suivantes :

- le catalyseur **II.29** avec le substituant éthyl sur le NHC est le meilleur catalyseur de la série des complexes **II.28-III.30** portant un bras perfluoré sur le triazole ;
- les catalyseurs portant un bras perfluoré semblent plus actifs que les complexes portant un noyau aromatique fonctionnalisé **II.28** vs **II.31**, **II.29** vs **II.32** et **II.33**, **II.30** vs **34**.

Par la suite, le complexe **II.36** (figure II.19), obtenu via le click « inverse » et qui présente donc une géométrie différente du triazole, a été utilisé dans la réaction de Suzuki-Miyura pour déterminer si la structure du triazole avait une influence sur la réactivité du catalyseur.



**Figure II.19 Complexe II.36**



Les charges catalytiques utilisées ainsi que les rendements de réaction sont résumés dans le tableau II.16. Les temps de réaction indiqués sont les temps nécessaires à l'observation de la disparition totale de la 4-bromo-acétophénone.

Charge catalytique	Temps de réaction (min)	Rendement isolé	TON (TOF h <sup>-1</sup> )
1 % (10000 ppm)	15	94%	94 (376)
0.05 % (500 ppm)	105	94%	1880 (1074)
0.005% (50 ppm)	180	88%	17600 (5866)

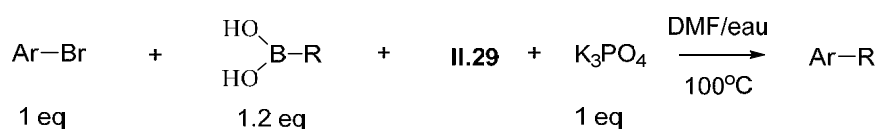
**Tableau II.16 Rendements et temps de réaction pour la réaction de Suzuki-Miyaura catalysée par II.36**

Avec une charge catalytique de 1% (10000 ppm) la réaction est finie au bout de 15 minutes. En diminuant la charge catalytique jusqu'à 50 ppm (0.005%) nous avons observé toujours la conversion totale du dérivé bromé avec une légère diminution du rendement isolé, de 94% à 88%.

Finalement les deux stratégies de synthèse de ligands en changeant le substituant des imidazoliums-triazoles, click « direct » et click « inverse » conduisent à des complexes actifs en catalyse. Ces résultats démontrent que le motif triazole reste « isolé » du centre métallique et qu'il sert seulement de lien entre la fonctionnalité par la récupération et le centre catalytique.

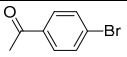
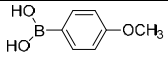
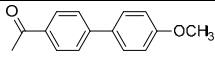
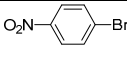
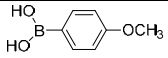
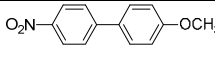
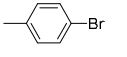
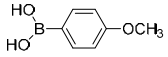
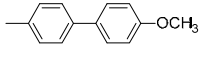
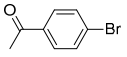
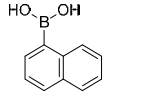
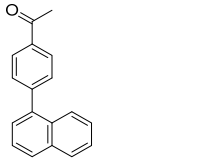
#### 4.2.2 Variation des substrats et de la charge catalytique

Encouragés par ces résultats, nous avons continué à faire l'étude de la réactivité catalytique du complexe **II.29** dans la réaction de Suzuki-Miyaura en changeant les substrats (schéma II.26).



**Schéma II.26 Réaction type utilisée dans les tests catalytiques avec le complexe II.29**

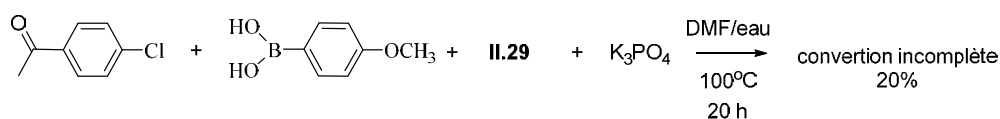
Les charges catalytiques, la diversité des substrats et le temps de la réaction sont résumés dans le tableau II.17.

Ligne	Bromure d'aryle	Acide boronique	Produits	Charge catalytique	Temps (min)	Rendement	TON (TOF h <sup>-1</sup> )
1				50 ppm	210	80 %	16000 (4570)
2				500 ppm	150	89 %	1780 (710)
3				500 ppm	100	75 %	1500 (900)
4				500 ppm	100	96 %	1920 (1150)

**Tableau II.17 Réaction de Suzuki-Miyaura catalysées par le complexe II.29.**

D'après les résultats du tableau II.17 (ligne 1) la réaction de couplage entre le 4-méthoxy acide boronique et la 4-bromo-acétophénone s'est terminée au bout de 3 heures avec une charge catalytique de 50 ppm (TON 16000, TOF 4570 h<sup>-1</sup>) et avec un rendement isolé de 80%. La bonne activité du complexe a également été observée en utilisant le 4-bromo-nitrobenzène comme dérivé halogéné (ligne 2 TON 1780 et TOF 710 h<sup>-1</sup>). L'utilisation d'un dérivé bromé riche en électrons n'a pas d'influence négative sur le temps et le rendement de la réaction (ligne 3, TON 1500 et TOF 900 h<sup>-1</sup>). Finalement la réaction entre la 4-bromo-acétophénone et l'acide boronique du naphthalène s'est terminée aussi au bout de 2 heures avec un rendement de 96 % (ligne 4, TON 1920 et TOF 1150 h<sup>-1</sup>).

En revanche, dans la réaction de couplage d'un dérivé chloré, la conversion totale n'a pas été observée même après 20 heures de réaction avec la charge catalytique 1% (schéma II.27).



**Schéma II.27 Tentative de couplage d'un dérivé chloré catalysé par le complexe II.29**

### 4.3 Catalyse homogène ou hétérogène ?

Pour pouvoir les recycler et les utiliser plusieurs fois, il est nécessaire d'utiliser des complexes particulièrement robustes qui ne se décomposent pas. C'est pourquoi nous avons privilégié les ligands NHC connus pour former des complexes métalliques assez stables. Pour identifier la nature homogène ou hétérogène de l'espace catalytique des complexes synthétisés, un test d'empoisonnement au mercure a été réalisé. Le fait d'ajouter le mercure avant la catalyse par le complexe **II.29** ou après 10 minutes n'a pas d'influence pas sur le rendement de la réaction catalytique. Ces expériences nous ont permis non seulement d'établir la nature homogène de ce catalyseur mais également de confirmer la robustesse de ces complexes type NHC-Pd-triazole.

## 5 Conclusion

L'objectif de ce projet est de mettre au point des synthèses simples de complexes de palladium-NHC recyclables. Grâce à la réaction de Huisgen, nous avons pu introduire différentes fonctionnalités (bras perfluoré, noyau aryl-CN ou noyau aryl-NO<sub>2</sub>) sur les imidazoliums précurseurs de ligands carbéniques avec des rendements et des puretés correctes. Les ligands ont ensuite été complexés par le palladium selon la méthode de Fukuyama pour fournir les complexes du type Pd-NHC-triazole. Nous avons montré par trois structures DRX qu'il n'y a pas de coordination du triazole avec le centre métallique et que tous les complexes sont du type *cis* NHC-PPh<sub>3</sub> Pd(II).

Finalement, nous avons fait l'évaluation des propriétés catalytiques de tous les complexes dans la réaction type Suzuki-Miyaura. Ce sont tous de bons catalyseurs, puisqu'ils permettent d'obtenir d'excellents rendements de couplage dans un temps relativement court : la réaction de couplage se finit dans 15 min avec 1% de charge catalytique et les catalyseurs restent actifs à des charges catalytiques très faibles (jusqu'à 50 ppm) pour une variété de substrat.

Nous avons de plus pu mettre en évidence que l'activité catalytique n'était pas influencée ni par la fonctionnalité ajoutée ni par la stratégie de click envisagée (« click direct » ou « click inverse »).

## 6 Partie expérimentale

### Généralités

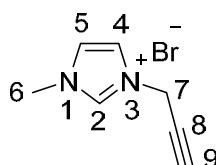
L'ensemble des réactifs commerciaux a été utilisé sans purification préalable. Les réactions menées en condition anhydre sont réalisées sous argon dans une verrerie préalablement séchée. Le THF et l' $\text{Et}_2\text{O}$  sont séchés sur Na/benzophénone. Le tBuLi est en solution dans le THF et le tBuMgCl dans l' $\text{Et}_2\text{O}$ . Les températures indiquées sont celles du milieu réactionnel. Les colonnes chromatographiques flash ont été réalisées avec de la silice de granulométrie comprise entre 15 et 50  $\mu\text{m}$  sur l'appareil Interchim Puriflash 430 Evo.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker ARX 250 MHz et Advance 300 et 400 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par millions (ppm), et sont calculés par rapport au pic de solvant deutéré, avec comme référence le tétraméthylsilane. Les constantes de couplages (J) sont exprimées en hertz (Hz). Les multiplicités des pics sont données par les sigles suivants : multiplet (m), singulet (s), doublet (d), triplet (t), quartet (q). Un pic large est indiqué par le sigle « br » (broad). Les spectres de masse ont été réalisés par le « Service Commun de Spectrométrie de Masse de la Structure Fédérative Toulousaine en Chimie Moléculaire » sur un spectromètre Xevo G2 QTof. Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur l'appareil Gemini EOS du Laboratoire de Chimie de Coordination.

Les analyses HPLC ont été faites sur un appareil Agilent Technologies muni d'une colonne Macherey Nagel Sphinx 3 $\mu\text{m}$ , 150x3 et d'un détecteur PDA.

**Synthèse des sels d'imidazoliums (II.1-II.3 et II.17)**

A une solution d'imidazole (1 eq) dans 8 mL de DCM est ajoutée à température ambiante 1,4 eq. d'une solution de bromure de propargyle (80 % dans le toluène). Après une nuit d'agitation sous argon à TA le milieu réactionnel est évaporé. L'huile obtenue est reprise au diéthyl ether pour conduire après filtration et séchage à une poudre beige à grise.

*Bromure de 1-méthyl – 3-(prop-2-ynyle) imidazolium (II.1)*

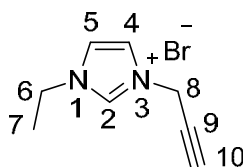
Poudre beige, 2.274 g, 11.31 mmol, 93%

**RMN <sup>1</sup>H** (MeCN-d<sub>3</sub>, 300 MHz) 9.29 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 7.62 (d, *J* 1.8 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.51 (d, *J* 1.8 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 5.22 (d, *J* 2.5 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 3.9 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.13 (tr, *J* 2.5 Hz, 1H, H<sub>9</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (MeCN-d<sub>3</sub>, 75.5 MHz) 136.6 (C<sub>2</sub>), 124 (C<sub>4</sub>), 122 (C<sub>5</sub>), 77.4 (C<sub>6</sub>), 74.8 (C<sub>8</sub>), 39.1 (C<sub>7</sub>), 36.2 (C<sub>9</sub>).

**MS** (ESI): 121.1 [M]<sup>+</sup>

**Pf** 113 - 114 °C.

*Bromure de 1-ethyl-3(prop-2-ynyle) imidazolium (II.2)*

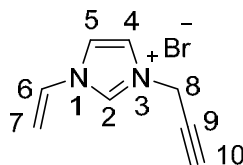
Poudre beige, 2.192 g, 10.19 mmol, 98%

**RMN <sup>1</sup>H** (MeCN-d<sub>3</sub>, 300 MHz) 9.17 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 7.58 (d, *J* 1.8 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.52 (d, *J* 1.8 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 5.15 (d, *J* 2.5 Hz, 1H, H<sub>8</sub>), 4.24 (q, *J* 7.6 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 3.08 (tr, *J* 2.5 Hz, 1H, H<sub>10</sub>), 1.50 (tr, *J* 7.6 Hz, 1H, H<sub>7</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (MeCN-d<sub>3</sub>, 75.5 MHz) 135.9 (C<sub>2</sub>), 122.5 (C<sub>4</sub>), 122.1 (C<sub>5</sub>), 77.4 (C<sub>6</sub>), 74.9 (C<sub>9</sub>), 45.1 (C<sub>10</sub>) 39.1 (C<sub>8</sub>), 36.2 (C<sub>7</sub>).

**MS** (ESI) : 134.9 [M<sup>+</sup>]

*Bromure de 1-vinyl-3(prop-2-ynyle) imidazolium (II.3)*



Poudre grise, 1.58 g, 7.43 mmol, 70%

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) 9.6 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 8.29 (d, *J* 1.9 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.52 (d, *J* 1.9 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.40 (dd, *J* 8.8 Hz, *J* 15.9 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 6.0 (dd, *J* 2.4 Hz, *J* 15.7 Hz, 1H, H<sub>7b</sub>), 5.45 (dd, *J* 2.4 Hz, *J* 15.7 Hz, 1H, H<sub>7a</sub>), 5.26 (d, *J* 2.4 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 3.9 (tr, *J* 2.4 Hz, 1H, H<sub>10</sub>).

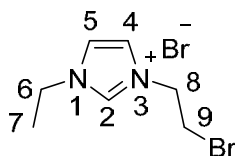
**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75.5 MHz) 135.9 (C<sub>2</sub>), 129.2 (C<sub>6</sub>), 123.6 (C<sub>4</sub>), 119.8 (C<sub>5</sub>), 109.6 (C<sub>7</sub>), 79.9 (C<sub>9</sub>), 76.1 (C<sub>10</sub>), 39.3 (C<sub>8</sub>).

**MS** (ESI): 133.1 [M]<sup>+</sup>

**Pf** 159 °C.

*Bromure de 3-(2-bromoethyl)-1 éthylimidazolium (II.17)*

A une solution de 1-éthylimidazole (0.5 ml, 5.2 mmol, 1 eq) dans 5 mL d'acétone a été ajouté 1,35 mL de 1,2-dibromoéthane (15.6 mmol, 3 eq). Le milieu réactionnel a été agité au reflux pendant un jour. Après refroidissement, le précipité formé a été filtré et lavé avec l'acétonitrile, puis le filtrat a été concentré sous vide pour conduire au produit désiré sous forme d'une huile jaune (0,89 g, 3,12 mmol, 60% de rendement).



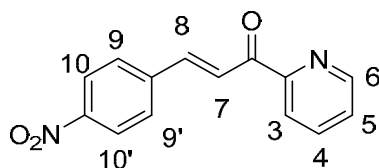
**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) 9.39 (s large, 1H, H<sub>2</sub>), 7.89 (d, *J*<sub>4-2</sub> 1.3 Hz, 2H, H<sub>4</sub>+H<sub>5</sub>), 4.64 (t, *J*<sub>8-9</sub> 5.9 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 4.26 (q, *J*<sub>6-7</sub> 7.3 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 3.97 (t, *J*<sub>9-8</sub> 5.9 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 1.43 (t, *J*<sub>7-6</sub> 7.3 Hz, 2H, H<sub>7</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75.5 MHz) 136.2 (C<sub>2</sub>), 122.47 (C<sub>4</sub>), 122.25 (C<sub>5</sub>), 50.11 (C<sub>8</sub>), 44.35 (C<sub>6</sub>), 31.49 (C<sub>9</sub>), 15.09 (C<sub>7</sub>).

### Synthèse de la 4'-(phényl-p-amino)-2,2' :6',2''-terpyridine (II.24)

*(E)*-3-(4''-nitrophenyl)-1-(pyridin-2'-yl)prop-2-enone (II.21)

Le 4-nitrobenzaldehyde (8.34 mmol, 1.26g) et la 2-acétylpyridine (8.34 mmol, 0.93 mL) ont été ajoutés à une solution de KOH (8.34 mmol, 0.47 g) dans le méthanol à 0°C. Après agitation à 0°C pendant 1 heure le milieu réactionnel est laissé remonter à température ambiante pendant 30 min, puis précipité jaune formé est filtré, lavé au méthanol froid et séché sous vide, pour conduire au produit désiré sous forme d'un solide jaune (1,65g, 6,5mmol, 78%).

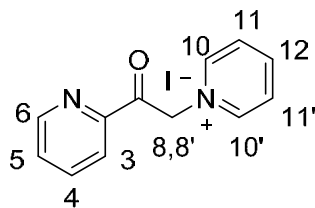


**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>-d<sub>3</sub>, 300 MHz) 8.81 (dd, *J*<sub>6-4</sub> 1 Hz, *J*<sub>6-5</sub> 4.5 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 8.45 (d, *J*<sub>7-8</sub> 16 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 8.32 (d, *J*<sub>10-9</sub> 8.7 Hz, 2H, H<sub>10</sub> et H<sub>10'</sub>), 8.26 (td, *J*<sub>3-5</sub> 1 Hz, *J*<sub>3-4</sub> 7.9 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.99 (d, *J*<sub>trans</sub> 16Hz, 1H, H<sub>8</sub>), 7.97 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7.89 (d, *J*<sub>9-10</sub> 8.7 Hz, 2H, H<sub>9</sub> et H<sub>9'</sub>), 7.57 (m, 1H, H<sub>5</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C**(CDCl<sub>3</sub>-d<sub>3</sub>, 75.5 MHz)188.9 (C O), 153.6(C<sub>q</sub>), 148.9 (CH), 148.6 (C<sub>q</sub>), 146.2 (C<sub>q</sub>), 141.3 (CH), 137.2 (CH), 129.2 (CH), 127.3 (CH), 124.8 (CH), 124.1 (CH),123.1 (CH).

*Iodure de 9-(2-pyridinylcarbonyl)pyridinium* (II.22)

L'iode (19.8 mmol, 5.03 g) et 2-acétylpyridine (19.8 mmol, 2.22 mL) ont été ajoutés dans 20 mL de pyridine distillée. Le milieu réactionnel a été porté à 100°C pendant 3 heures et puis refroidit jusqu'à T.A toute la nuit. Le précipité gris formé a été filtré, recristallisé dans 20% d'éthanol et séché sous vide pour conduire à 2,12g (6,5 mmol, 34%) du produit désiré sous forme de cristaux gris.

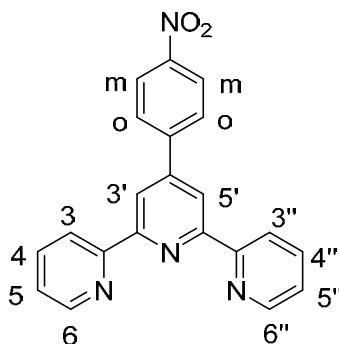


**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz) 9.03 (dd,  $J_{10-12}$  1.2 Hz,  $J_{10-11}$  7.8 Hz, 2H,  $\text{H}_{10}$  et  $\text{H}_{10'}$ ), 8.88 (m, 1H,  $\text{H}_3$ ), 8.74 (tt,  $J_{12-10}$  1.2 Hz,  $J_{12-11}$  7.8 Hz, 1H,  $\text{H}_{12}$ ), 8.28 (td,  $J_{11-11'}$  1.2 Hz,  $J_{11-12}$  7.8 Hz, 2H,  $\text{H}_{11}$ ) 8.09 (m, 2H,  $\text{H}_4$  et  $\text{H}_5$ ), 7.84(m, 1H,  $\text{H}_6$ ), 6.52 (s, 2H,  $\text{H}_8$  et  $\text{H}_{8'}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$** (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz) 191.3 (C O), 150.3 (CH), 149.4 ( $\text{C}_q$ ), 148.7 (CH), 145.4 (CH), 137.3 (CH), 128.2 (CH), 126.8 (CH), 121.2 (CH), 65.8 ( $\text{CH}_2$ ).

*4'-(phenyl-p-nitro)-2,2':6',2''-terpyridine (II.23)*

La (E)-3-(4''-nitrophenyl)-1-(pyridin-2'-yl)prop-2-enone **II.21** (5.53 mmol, 1.40g), l'iodure de 9-(2-pyridinylcarbonyl)pyridinium **II.22** (5.53 mmol, 1.8 g) et l'acétate d'ammonium (138.25 mmol, 10.56 g) dans le méthanol ont été portés au reflux pendant 6 heures. Le précipité blanc formé a été filtré, lavé avec du méthanol froid et séché sous vide, conduisant à 1,66g (4,7 mmol, 85%) du produit désiré sous forme d'une poudre blanche.



**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz) 8.76 (m, 4H,  $\text{H}_{3'+\text{H}_{5'}}$  et  $\text{H}_6+\text{H}_{6''}$ ), 8.67 (d,  $J_{3-4}$  7.9 Hz, 2H,  $\text{H}_3$  et  $\text{H}_{3''}$ ), 8.39 (d,  $J_{\text{orto}}$  8.9 Hz,  $2\text{H}_{\text{orto}}$ ), 8.23 (d,  $J_{\text{orto}}$  8.9 Hz,  $2\text{H}_{\text{meta}}$ ), 8.05 (ddd,  $J_{4-6}$  1.5 Hz,  $J_{4-5}$  6.5 Hz,  $J_{4-3}$  7.9 Hz, 2H,  $\text{H}_4$  et  $\text{H}_{4''}$ ), 7.54 (dd,  $J_{5-6}$  4.9 Hz,  $J_{5-4}$  6.5 Hz, 2H,  $\text{H}_5$  et  $\text{H}_{5''}$ ).

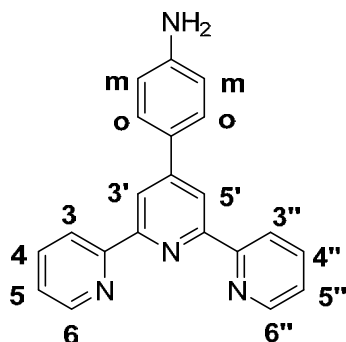
**RMN  $^{13}\text{C}$** (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz) 151.9 ( $\text{C}_q$ ), 150.6 (CH), 145.4 (CH), 143.3 ( $\text{C}_q$ ), 139.8 ( $\text{C}_q$ ), 133.5 (CH), 124.5 (CH), 120.7 (CH), 120.4 (CH), 117 (CH), 114.3 (CH).

*4'-(phenyl-p-amino)-2,2':6',2''-terpyridine (II.24)*

0,91 g de 4'-(phenyl-p-nitro)-2,2':6',2''-terpyridine **II.23** (2.57 mmol) et 2,38 g, chlorure d'étant (II) dihydrate (10.53 mmol) ont été ajoutés à une solution d'acide chlorhydrique



concentré et chauffés à 70°C pendant 5 heures. Après refroidissement du milieu réactionnel, 20 mL d'une solution de NaOH à 10% ont été ajoutés. Le milieu réactionnel a été agité pendant 30 min, le pH ajusté à 8 et l'agitation poursuivi encore 1 heure. Le précipité vert obtenu a été filtré, lavé à l'eau et séché sous vide pour conduire à 743 mg du produit désiré (2,3 mmol, 90%) sous forme d'une poudre verte.



**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz) 8.7 (m, 6H,  $\text{H}_{3'}+\text{H}_{5'}$ ;  $\text{H}_6+\text{H}_{6''}$  et  $\text{H}_3+\text{H}_{3''}$ ), 8.0 (t,  $J_{4-5}$  7.2 Hz, 2H,  $\text{H}_4+\text{H}_{4''}$ ), 7.65 (d,  $J_{\text{orto}}$  8.4 Hz, 2H<sub>o</sub>), 7.5 (dd,  $J_{5-6}$  4.7 Hz,  $J_{5-4}$  7.2 Hz, 2H,  $\text{H}_5+\text{H}_{5''}$ ), 6.74 (d,  $J_{\text{orto}}$  8.4 Hz; 2H<sub>m</sub>), 5.6 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).

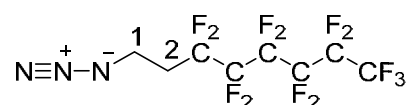
**RMN  $^{13}\text{C}$** (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz) 151.3 (C<sub>q</sub>), 146.5 (C<sub>q</sub>), 145.5 (C<sub>q</sub>), 144.6 (CH), 132.6 (CH), 122.8 (CH), 120.2 (C<sub>q</sub>), 119.5 (CH), 116.05 (CH), 111.4 (CH), 109.5 (CH).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3338 ( $\text{NH}_2$ ), 1584

**MS(FAB):** 325  $[\text{M}+\text{H}]^+$

**Synthèse des azotures (II.4, II.11, II.12 et II.26)***Azoture de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle (II.4)*

A une solution de NaN<sub>3</sub> (2 eq) dans l'eau (0.25 ml/ mmol) sont ajoutés l'iodure de 1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyle (1 eq) et le chlorure de trioctyleméthyl ammonium (0.05 eq). Le milieu réactionnel est porté au reflux pendant une nuit. Après refroidissement du milieu réactionnel, celui ci est extrait au DCM. Les phases organiques ont été lavées à l'eau, puis séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée, pour conduire à 2,81g d'azoture désiré sous forme d'une huile jaune (7,22 mmol, 86%).

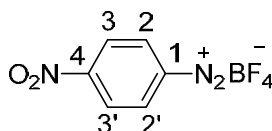


**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) 3.65-3.62 (t,  $J_{1-2}$  7.2 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 2.47-2.35 (tt,  $J_{2-1}$  7.2 Hz,  $J$  18.6 Hz, 2H, H<sub>2</sub>).

**MS** (EI): 389.2 [M]<sup>+</sup>.

*Azoture d'aryles II.11 et II.12**a/ diazotation*

A une solution d'aryl amine (1 eq) dans le THF (30 mL) à 0°C est ajouté l'étherate de trifluoroborane (1.5 eq) par un goutte à goutte rapide. Après 15 minutes d'agitation à 0°C, est ajouté le *tert* butyl nitrite (1.2 eq). Après remontée à 15 °C, sont ajouté 30 mL d'éther ethylique, conduisant à la précipitation du produit désiré, qui est obtenu après filtration et séchage sous forme d'une poudre.

*tétrafluoroborate de 4-nitrophényle diazonium (II.11')*

Poudre blanche, 3.368 g, 14.22 mmol, 98%.

**RMN <sup>1</sup>H** (acétone-d<sub>6</sub>, 400 MHz) 9.18 (d,  $J_{3-2}$  8.8 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 8.86 (d,  $J_{2-3}$  8.8 Hz, 2H, H<sub>2</sub>).

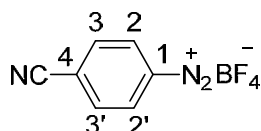
**RMN <sup>13</sup>C** : le composé n'est pas assez stable en solution pour obtenir son spectre RMN <sup>13</sup>C

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (acetone-*d*<sub>6</sub>, 128.4 MHz), - 0.9.

**RMN  $^{19}\text{F}$**  (acetone-*d*<sub>6</sub>, 376 MHz), - 151.4.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3029 (Csp<sup>2</sup>-H), 2308 (N≡N), 1536 (NO<sub>2</sub>), 1358 (NO<sub>2</sub>), 1318, 1055, 858 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique parasubstituée), 742

*tétrafluoroborate de 4-cyanophényle diazonium (II.12')*



Poudre jaune, 5.47 g, 25.2 mmol, 99%.

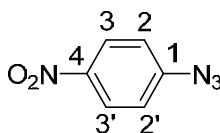
**RMN  $^1\text{H}$**  (acétone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) 9.06-9.04 (d,  $J_{3-2}$  8.9 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 8.86 (d,  $J_{2-3}$  8.8 Hz, 2H, H<sub>2</sub>).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  : le composé n'est pas assez stable en solution pour obtenir son spectre RMN  $^{13}\text{C}$

*b/ formation de l'azoture*

A une suspension de tétrafluoroborate d'aryle diazonium (1 eq) dans l'acétone (2mL/mmol) à 0°C, est ajoutée une solution de NaN<sub>3</sub> (2 eq) dans l'eau (0.5 mL/mmol) goutte à goutte. Un dégazement et la solubilisation de la suspension sont observés. Le milieu réactionnel a été agité une heure à 0°C, puis toute la nuit à TA. Le milieu réactionnel est ensuite extrait à l'acétate d'éthyle, puis les phases organiques ont été lavées à l'eau et avec une solution de NaCl saturée, séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée. L'azoture a été obtenu sous la forme d'un solide. Les produits se dégradent au bout de quelques jours même stockés sous atmosphère inerte.

*Azoture de 4-nitrophényle (II.11)*



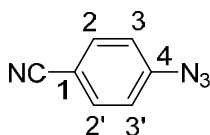
Poudre orange, 2.19 g, 13.34 mmol, 97%.

**RMN <sup>1</sup>H** (acétone-d<sub>6</sub>, 400 MHz) 8.31-8.29(dd,  $J_{3-2}$  9.1Hz,  $J_{3-3'}$  2.0Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.37-7.35 (dd,  $J_{2-3}$  9.1 Hz,  $J_{2-2'}$  2.0 Hz, 2H, H<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (acétone-d<sub>6</sub>, 100.6 MHz) 147.05 (C<sub>4</sub>), 144.7 (C<sub>1</sub>), 125.4 (C<sub>3</sub>), 119.8 (C<sub>2</sub>).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3112 (Csp<sup>2</sup>-H), 2126 (N<sub>3</sub>), 1595, 1516 (NO<sub>2</sub>), 1345 (NO<sub>2</sub>), 1289, 1109, 847 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique parasubstituée), 748

*4-azido benzonitrile (II.12)*



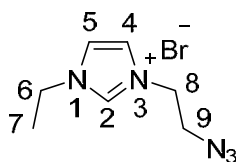
Poudre blanche 3.50 g, 25.2 mmol, 99%

**RMN <sup>1</sup>H** (acétone-d<sub>6</sub>, 400 MHz) 7.84-7.82 (d,  $J_{2-3}$  8.8 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.32-7.30 (d,  $J_{3-2}$  8.8 Hz, 2H, H<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (acétone-d<sub>6</sub>, 100.6 MHz) 147 (C<sub>4</sub>), 135.1 (C<sub>2</sub>), 133.5 (C<sub>3</sub>), 123.4(CN), 115.8 (C<sub>1</sub>).

*Azoture de 3-(2-bromoethyl)-1 ethylimidazolium (II.18)*

A une solution de bromure de 3-(2-bromoethyl)-1 ethylimidazolium **II.17** (0.50 g, 1.77 mmol, 1 eq) dans 5 mL d'eau a été ajouté l'azoture de sodium (0.12g, 1.77 mmol, 1 eq). Le milieu réactionnel a été agité au reflux pendant 24 heures. Après refroidissement, la solution a été concentré sous vide et le précipité obtenu a été lavé avec de l'acétonitrile. Le produit désiré sous une forme de l'huile jaune a été isolé après la concentration de la solution de l'acétonitrile sous vide (0,43 g, 1.24 mmol, 70% de rendement).



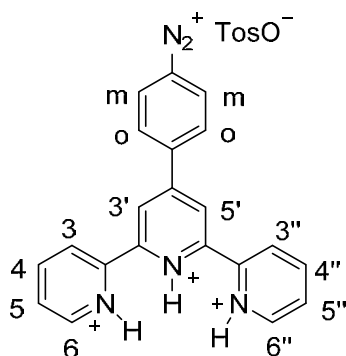
**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) 9.30 (s large, 1H, H<sub>2</sub>), 7.86 (t,  $J_{4-5}$  1.8 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.82 (t,  $J_{5-4}$  1.8 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 4.37 (t,  $J_{8-9}$  5.5 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 4.24 (q,  $J_{6-7}$  7.3 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 3.87 (t,  $J_{9-8}$  5.5 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 1.43 (t,  $J_{7-6}$  7.3 Hz, 3H, H<sub>7</sub>).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz) 136.2 ( $\text{C}_2$ ), 122.6 ( $\text{C}_4$ ), 122.2 ( $\text{C}_5$ ), 49.7 ( $\text{C}_9$ ), 48.1 ( $\text{C}_8$ ), 44.3 ( $\text{C}_6$ ), 15.1 ( $\text{C}_7$ ).

*4'-(phenyl-p-azido)-2,2':6',2''-terpyridine II.26*

*a/ tosylate de 4'-(phenyl-p-diazonium)-2,2':6',2''-terpyridine (II.25)*

A une suspension de 4'-(phenyl-p-amino)-2,2':6',2''-terpyridine **24** (2.57mmol, 0.83g) dans 80 ml d'acétonitrile, sont ajoutés 2,0 g d'acide p-toluenesulfonique (10.54 mmol). Après 20 min d'agitation à T.A., est ajouté goutte à goutte 0,37 mL de tert-butyl nitrite (3.08 mmol). Après 20 min d'agitation supplémentaire, un précipité vert est obtenu, filtré on l'a lavé à l'éther éthylique et séché sous vide.



Solide vert, Rdt quantitatif

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz) 9.02 (d,  $J_{6-5}$  8.0 Hz, 2H,  $\text{H}_6+\text{H}_{6''}$ ), 9.0 (s, 2H,  $\text{H}_{3'}+\text{H}_{5'}$ ), 8.96 (dd,  $J_{3-5}$  1 Hz,  $J_{3-4}$  5.5 Hz, 2H,  $\text{H}_3+\text{H}_{3''}$ ), 8.92 (d,  $J_{\text{orto}}$  9Hz, 2H<sub>o</sub>), 8.62 (d,  $J_{\text{orto}}$  9 Hz, 2H<sub>m</sub>), 8.43 (ddd,  $J_{5-3}$  1.0 Hz,  $J_{5-6}$  8.0 Hz,  $J_{5-4}$  6.5 Hz, 2H,  $\text{H}_5+\text{H}_{5''}$ ), 7.89 (ddd,  $J_{4-6}$  1 Hz,  $J_{4-3}$  5.5 Hz,  $J_{4-5}$  6.5 Hz, 2H,  $\text{H}_4+\text{H}_{4''}$ ), 7.48 (d,  $J_{\text{orto}}$  8.0 Hz, 10H, Tos), 7.12 (d,  $J_{\text{orto}}$  8.0 Hz, 10H, Tos), 2.27 (s,  $\text{CH}_3$ , 10H, Tos)

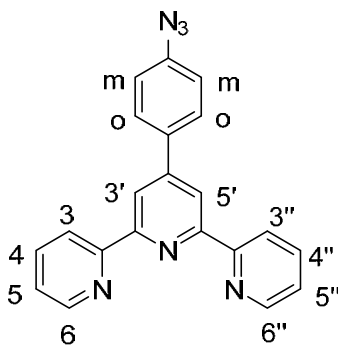
**RMN  $^{13}\text{C}$** (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz) 148.7 ( $\text{C}_q$ ), 146.7 ( $\text{C}_q$ ), 143.4 ( $\text{C}_q$ ), 143.1 ( $\text{C}_q$ ), 142.6 (CH), 141.2 ( $\text{C}_q$ ), 138.1 (CH), 134 ( $\text{C}_q$ ), 129.6 (CH), 126.0 (CH), 124.2 (CH), 122.6 (CH), 121.5 (CH), 119.5 (CH), 117.2 (CH), 112.7 ( $\text{C}_q$ ), 16.8 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR**(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2280 ( $\text{N}_2^+$ ).

*b / 4'-(phenyl-p-azido)-2,2':6',2''-terpyridine (II.26)*

A 1,7 g de tosylate de 4'-(phenyl-p-diazonium)-2,2':6',2''-terpyridine **II.25** (3.33 mmol) en solution dans 200mL d'eau distillée à 0°C est ajoutée goutte à goutte une solution de 0,43 g

d'azoture de sodium (6.67 mmol) dissous dans le minimum d'eau. Le milieu réactionnel est laissé remonté à T.A. pendant la nuit, conduisant à la formation d'un précipité, qui après filtration et lavage à l'eau, est séché sous vide. 766 mg du produit désiré (2,19 mmol, 66%) sont obtenus sous forme d'un solide rose



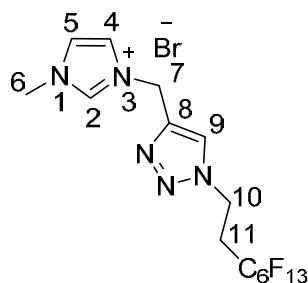
**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) 8.71 (m, 6H, H<sub>6</sub>+H<sub>6''</sub>; H<sub>3'</sub>+H<sub>5'</sub>; H<sub>3</sub>+H<sub>3''</sub>), 8.04 (tl, *J*<sub>4-3</sub> 7.3 Hz, 2H, H<sub>4</sub>+H<sub>4''</sub>), 7.95 (d, *J*<sub>orto</sub> 7.7 Hz, 2H<sub>o</sub>), 7.53 (tl, *J*<sub>5-6</sub> 5.5 Hz, 2H, H<sub>5</sub>+H<sub>5'</sub>), 7.3 (d, *J*<sub>orto</sub> 7.7 Hz, 2H<sub>m</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C**(DMSO-d<sub>6</sub>, 75.5 MHz) 151.6 (C<sub>q</sub>), 150.8 (C<sub>q</sub>), 145.2 (C<sub>q</sub>), 144.4 (CH), 136.7 (C<sub>q</sub>), 133.5 (CH), 130.0 (C<sub>q</sub>), 124.5 (CH), 120.6 (CH), 117 (CH), 116 (CH), 113.6 (CH).

**Synthèse des ligands (II.5-II.7, II.13-II.16, II.19-II.20 et II.27)***Synthèse des imidazoliums fluorés (II.5-II.7)*

Une solution de bromure d'imidazolium **II.1-II.3** (1 eq), d'azoture de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle **II.4** (1eq) d'iodure de cuivre(I) (0.05 eq) et de diisopropylamine (1 eq) dans le trifluoroéthanol (5 mL/mmol d'imidazolium) a été agitée sous argon toute la nuit à T.A. A la fin de la réaction, le milieu a été filtré puis les solvants et l'amine sont évaporés sous vide. Le solide obtenu a été lavé à l'éther éthylique et séché sous vide.

*Bromure de 1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolium (II.5)*



Solide beige, 1.045 g, 1.77 mmol, 87%.

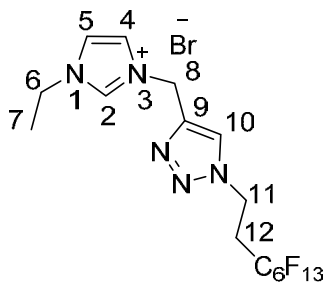
**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN),  $\delta_{\text{H}}$ , ppm: 9 (1H, br s, H<sub>2</sub>), 8.23 (1H, s, H<sub>9</sub>), 7.53 (1H, d,  $J_{4,5}$  1.8 Hz, H<sub>4</sub>), 7.40 (1H, d,  $J_{5,4}$  1.8 Hz, H<sub>5</sub>), 5.55 (2H, s, H<sub>7</sub>), 4.78 (2H, t,  $J_{10,11}$  7 Hz, H<sub>10</sub>), 3.88 (3H, s, H<sub>6</sub>), 3.00-2.87 (2H, tt,  $J_{11,10}$  7 Hz,  $J$  19 Hz, H<sub>11</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta_{\text{C}}$ , ppm: 141.0 (C<sub>8</sub>), 137.13 (C<sub>2</sub>), 125.5 (C<sub>9</sub>), 124.33 (C<sub>4</sub>), 122.8 (C<sub>5</sub>), 119.2, 118.0, 111.9, 111.7, 111.2, 109.3 (C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>), 45.0 (C<sub>7</sub>), 43.3 (C<sub>10</sub>), 42.4 (C<sub>6</sub>), 36.4 (C<sub>11</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN),  $\delta_{\text{F}}$ , ppm: -81.6 (3F), -114.7 (2F), -122.4 (2F), -123.4 (2F), -124.0 (2F), -126.7 (2F).

**MS (ESI):** 510.3 [M<sup>+</sup>].

*Bromure de 1-éthyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolium (II.6)*



Solide beige, 1.45 g, 2.40 mmol, 87%.

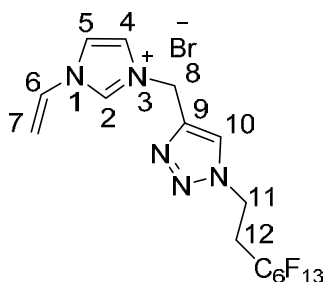
**RMN <sup>1</sup>H** (MeCN-d<sub>3</sub>, 400 MHz) 9.21 (s br, 1H, H<sub>2</sub>), 8.29 (s, 1H, H<sub>10</sub>), 7.59 (t, *J*<sub>4-5</sub> 1.8 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.49 (t, *J*<sub>5-4</sub> 1.8 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 5.58 (s, 2H, H<sub>7</sub>), 4.80-4.76 (t, *J*<sub>11-12</sub> 7 Hz, 2H, H<sub>11</sub>), 4.27-4.21 (q, *J*<sub>6-7</sub> 7.3 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 3.00-2.89 (tt, *J*<sub>12-11</sub> 7 Hz, *J* 19 Hz, H<sub>12</sub>), 1.50-1.47 (t, *J* 7.3 Hz, 3H, H<sub>7</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.6 MHz) 141.0 (C<sub>9</sub>), 136.4 (C<sub>2</sub>), 125.6 (C<sub>10</sub>), δ 122.9 (C<sub>4</sub>), 122.8 (C<sub>5</sub>), 119.2, 118.0, 111.9, 111.7, 111.2, 109.3 (C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub>), 44.8 (C<sub>8</sub>), 44.30 (C<sub>11</sub>), 42.4 (C<sub>6</sub>), 30.7 (C<sub>12</sub>), 15.5 (C<sub>7</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (CD<sub>3</sub>CN, 376 MHz) -81.6 (t, *J* 10.4 Hz, 3F), -114.7 (br, 2H), -122.4 (br, 2F), -123.4 (br, 2F), -124.0 (br, 2F), -126.7 (m, 2F).

**MS** (ESI) : 524 [M<sup>+</sup>]

*Bromure de 1-vinyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolium (II.7)*



Solide beige, 0.632 g, 1.05 mmol, 73%.

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN), δ<sub>H</sub>, ppm: 9.29 (1H, br s, H<sub>2</sub>), 8.19 (1H, s, H<sub>10</sub>), 7.74 (1H, d, *J*<sub>4,5</sub> 1.8 Hz, H<sub>4</sub>), 7.60 (1H, d, *J*<sub>4,5</sub> 1.8 Hz, H<sub>5</sub>), 7.23-7.17 (1H, dd, *J*<sub>6,7</sub> 15.6 Hz, *J*<sub>6,7'</sub> 8.6 Hz, H<sub>6</sub>)



5.88-5.84 (1H, dd,  $J_{7,6}$  15.6 Hz,  $J_{7,7'}$  2.3 Hz, H<sub>7</sub>), 5.56 (2H, s, H<sub>8</sub>), 5.45-5.42 (1H, dd,  $J_{7',6}$  8.6 Hz,  $J_{7',7}$  2.3 Hz, H<sub>7'</sub>), 4.79-4.76 (2H, t,  $J_{11,12}$  7 Hz, H<sub>11</sub>), 3.00-2.89 (2H, tt,  $J_{12,11}$  7 Hz,  $J$  19 Hz, H<sub>12</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta_C$ , ppm: 140.7 (C<sub>9</sub>), 136.1 (C<sub>2</sub>), 129.3 (C<sub>6</sub>), 125.7 (C<sub>10</sub>), 123.8 (C<sub>4</sub>), 123.6 (C<sub>5</sub>), 119.8 (C<sub>7</sub>), 119.7, 117.9, 112.2, 111.0, 109.5, 109.4 (C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub>), 44.5 (C<sub>8</sub>), 42.4 (C<sub>11</sub>), 31.6 (C<sub>12</sub>).

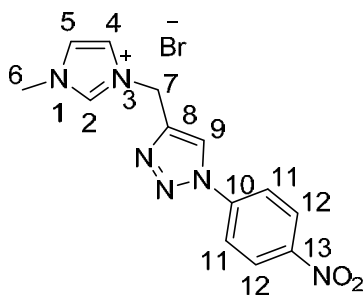
**RMN <sup>19</sup>F** (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN),  $\delta_F$ , ppm: -80.3 (3F), -113.5 (2F), -121.7 (2F), -122.7 (2F), -123.1 (2F), -125.8 (2F).

**MS (ESI)**: 522.3 [M<sup>+</sup>].

### *Synthèse des imidazoliums porteurs d'un noyau aromatique fonctionnalisé II.13-II.16*

Une solution de bromure d'imidazolium **II.1-II.3** (1 eq), d'azoture d'aryl (1 eq), d'iodure de cuivre(I) (0.05 eq) et de diisopropylamine (1 eq) dans le MeCN (5 mL/mmol d'imidazolium) a été agitée sous argon toute la nuit à TA. A la fin de la réaction le milieu été filtré puis la diisopropylamine et le MeCN sont évaporés sous vide. Le solide obtenu a été lavé à l'éther éthylique et séché sous vide.

### *Bromure de 1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium (II.13)*



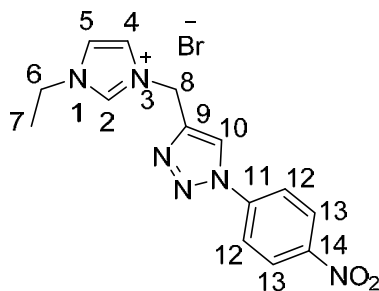
Solide marron , 0.576 g, 1.58 mmol, 92%.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) 9.28 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 9.16 (s, 1H, H<sub>9</sub>), 8.50-8.48 (d,  $J_{12-11}$  9.1 Hz, 2H, H<sub>12</sub>), 8.24-8.22 (d,  $J_{11-12}$  9.1 Hz, 2H, H<sub>11</sub>), 7.86 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.77 (s, 1H, H<sub>5</sub>), 5.70 (s, 2H, H<sub>7</sub>), 3.89 (s, 3H, H<sub>6</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.6 MHz) 147.5 (C<sub>13</sub>), 142.7 (C<sub>8</sub>), 141.0 (C<sub>10</sub>), 137.4 (C<sub>2</sub>), 126.2 (C<sub>12</sub>), 124.4 (C<sub>5</sub>), 124.1 (C<sub>9</sub>), 123.1 (C<sub>4</sub>), 121.4 (C<sub>11</sub>), 44.0 (C<sub>7</sub>), 36.4 (C<sub>6</sub>).

**MS (ESI)**: 285.0 [M]<sup>+</sup>.

*Bromure de 1-éthyle-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium (II.14)*



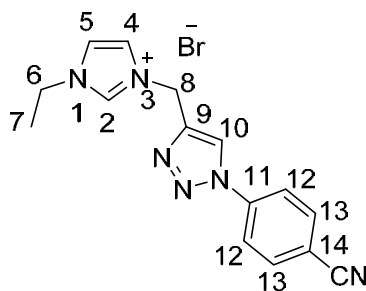
Solide marron , 0.712 g, 1.88 mmol, 99%.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) 9.38 (s , 1H, H<sub>2</sub>), 9.18 (s, 1H, H<sub>10</sub>), 8.50-8.49 (d, *J*<sub>13-12</sub> 9.2 Hz, 2H, H<sub>13</sub>), 8.25-8.22 (d, *J*<sub>12-13</sub> 9.2 Hz, 2H, H<sub>12</sub>), 7.89-7.87 (m, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>), 5.70 (s, 2H, H<sub>8</sub>), 4.27-4.22 (q, *J*<sub>6-7</sub> 7.3 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 1.46-1.42 (t, *J*<sub>7-6</sub> 7.3 Hz, 3H, H<sub>7</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75.5 MHz) 147.4 (C<sub>14</sub>), 142.6 (C<sub>9</sub>), 141.0 (C<sub>11</sub>), 136.6 (C<sub>2</sub>), 126.1 (C<sub>13</sub>), 124.2 (C<sub>5</sub>), 123.2 (C<sub>10</sub>), 122.9 (C<sub>4</sub>), 121.4 (C<sub>12</sub>), 44.9 (C<sub>8</sub>), 44.0 (C<sub>6</sub>), 15.5 (C<sub>7</sub>).

**MS** (ESI) : 299.0 [M<sup>+</sup>]

*Bromure de 1-éthyle-3-[4-méthyle-1-(4-cyanophényle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium (II.15)*



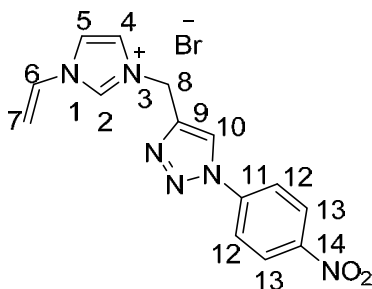
Solide gris, 2.944 g, 8.20 mmol, 88%.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) 9.37 (s br, 1H, H<sub>2</sub>), 9.13 (s, 1H, H<sub>10</sub>), 8.15 (d, *J*<sub>13-12</sub> 1.7 Hz, 4H, 2H<sub>12</sub>, 2H<sub>13</sub>), 7.88-7.87 (m, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>), 5.68 (s, 2H, H<sub>8</sub>), 4.27-4.21 (q, *J*<sub>6-7</sub> 7.5 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 1.46-1.42 (t, *J*<sub>7-6</sub> 7.5 Hz, 3H, H<sub>7</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.6 MHz) 136.5 (C<sub>2</sub>), 134.8 (C<sub>13</sub>), 124.0 (C<sub>10</sub>), 123.2 (C<sub>4</sub>), 122.9 (C<sub>5</sub>), 121.2 (C<sub>12</sub>), 44.9 (C<sub>8</sub>), 44.0 (C<sub>6</sub>), 15.5 (C<sub>7</sub>).

**MS**(FAB) : 279 [M]<sup>+</sup>.

*Bromure de 1-vinyle-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium (II.16)*



Solide noir, 0.642 g, 1.70 mmol, 94%.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 250 MHz) 9.69 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 9.21 (s, 1H, H<sub>10</sub>), 8.51-8.48 (d, *J*<sub>13-12</sub> 9 Hz, 2H, H<sub>13</sub>), 8.30 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 8.25-8.22 (d, *J*<sub>12-13</sub> 9 Hz, 2H, H<sub>12</sub>), 8.0 (s, 1H, H<sub>5</sub>), 7.41-7.32 (dd, *J*<sub>6-7</sub> 15.7 Hz, *J*<sub>6-7'</sub> 8.7 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 6.06-5.99 (dd, 1H, *J*<sub>7-6</sub> 15.7 Hz, *J*<sub>7-7'</sub> 2.2 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 5.75 (s, 2H, H<sub>8</sub>), 5.49-5.45 (dd, *J*<sub>7'-6</sub> 8.7 Hz, *J*<sub>7'-7</sub> 2.2 Hz, 1H, H<sub>7'</sub>).

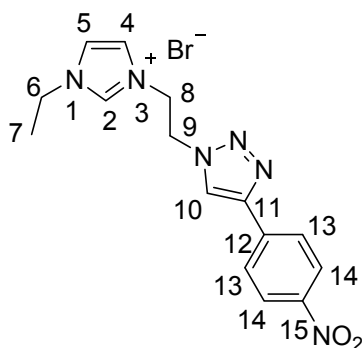
**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.6 MHz) 147.4 (C<sub>14</sub>), 142.3 (C<sub>9</sub>), 141.0 (C<sub>11</sub>), 136.5 (C<sub>2</sub>), 129.5 (C<sub>6</sub>), 126.1 (C<sub>13</sub>), 124.4 (C<sub>10</sub>), 124.0 (C<sub>4</sub>), 121.4 (C<sub>12</sub>), 119.9 (C<sub>5</sub>), 109.6 (C<sub>7</sub>), 44.5 (C<sub>8</sub>).

**MS** (ESI): 297.1 [M]<sup>+</sup>.

*Synthèse des imidazoliums-triazoles (II.19, II.20)*

Une solution d'azoture de 3-(2-éthyl)-1-éthylimidazole **II.22** (1 eq), de 1-aryl alcyne (1 eq), d'iodure de cuivre(I) (0.05 eq) et de diisopropylamine (1 eq) dans le MeCN (10 mL/mmol d'imidazolium) a été agitée sous argon toute la nuit à TA. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'éther éthylique et séché sous vide.

*Bromure de 1-éthyl-3-(2-(4-(4-nitrophényl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)éthyl)-1H-imidazol-3-ium (II.19)*



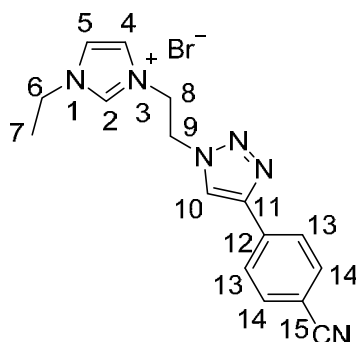
Solide orange, 0.14g, 0.34mmol, 67%

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) 9.11 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 8.84 (s, 1H, H<sub>10</sub>), 8.32 (d,  $J_{14-13}$  8.4Hz, 2H, H<sub>14</sub>), 8.10 (d,  $J_{13-14}$  8.4 Hz, 2H, H<sub>13</sub>), 7.80 (s large, 1H, H<sub>4</sub>), 7.73 (s large, 1H, H<sub>5</sub>), 5.00 (t,  $J_{8-9}$  4.9 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 4.78 (t,  $J_{9-8}$  4.9 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 4.18 (q,  $J_{6-7}$  7.3 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 1.34 (t,  $J_{7-6}$  7.3 Hz, 3H, H<sub>7</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75.5 MHz) 146.7 (C<sub>15</sub>), 144.6 (C<sub>11</sub>), 136.8 (C<sub>12</sub>), 136.2 (C<sub>2</sub>), 126.0 (C<sub>13</sub>), 124.4 (C<sub>14</sub>), 124.0 (C<sub>10</sub>), 122.6 (C<sub>4</sub>), 122.4 (C<sub>5</sub>), 49.4 (C<sub>8</sub>), 48.5 (C<sub>9</sub>), 44.3 (C<sub>6</sub>), 15.2 (C<sub>7</sub>).

**MS** (ESI) : 313.1414 [M-Br]<sup>+</sup> (calcul : 313.1413).

*Bromure de 1-éthyl-3-(2-(4-(4-nitrophényl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)éthyl)-1H-imidazol-3-ium*  
(II.20)



Solide gris, 0.11g, 0.3mmol, 60%

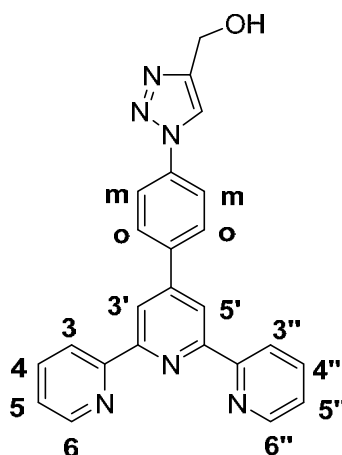
**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) 9.05 (s large, 1H, H<sub>2</sub>), 8.72 (s, 1H, H<sub>10</sub>), 7.99 (d,  $J_{14-13}$  8.5Hz, 2H, H<sub>14</sub>), 7.95 (d,  $J_{13-14}$  8.4 Hz, 2H, H<sub>13</sub>), 7.78 (t,  $J_{4-5}$  1.7 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.70 (t,  $J_{5-4}$  1.7 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 4.96 (t,  $J_{8-9}$  6.4 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 4.7(t,  $J_{9-8}$  6.4 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 4.17 (q,  $J_{6-7}$  7.3 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 1.33 (t,  $J_{7-6}$  7.3 Hz, 3H, H<sub>7</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75.5 MHz) 144.9 (C<sub>11</sub>), 136.2 (C<sub>2</sub>), 134.87 (C<sub>12</sub>), 133.0 (C<sub>13</sub>), 125.8 (C<sub>14</sub>), 123.6 (C<sub>10</sub>), 122.6 (C<sub>4</sub>), 122.4 (C<sub>5</sub>), 118.7 (CN), 110.3 (C<sub>15</sub>), 49.3 (C<sub>8</sub>), 48.5 (C<sub>9</sub>), 44.2 (C<sub>6</sub>), 15.1 (C<sub>7</sub>).

**MS** (ESI) : 293.1520 [M-Br]<sup>+</sup> (calcul : 293.1515).

*4'-[phenyl-p((1H-1,2,3-triazol-4-yl)-méthanol)]-2,2':6',2''-terpyridine (II.27)*

La 4'-(phenyl-p-azido)-2,2':6',2''-terpyridine **II.26** (0.27 mmol, 95 mg), l'alcool propargylique (excès, 4 mL) et l'iodure de cuivre (0.33 mmol, 62 mg) ont été mis en solution dans un mélange EtOH:H<sub>2</sub>O (7:3, 20 mL). Le milieu réactionnel a été agité pendant 24 h à T.A. Le précipité obtenu a été filtré, lavé avec de l'eau puis mis en suspension sous agitation vigoureuse dans solution aqueuse saturée en HEDTA (40 mL) pendant 2 h. Après extraction au DCM (3x40 mL), lavage à l'eau (3x 20mL) et séchage sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le solvant est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie flash (alumine neutre, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH, 96 : 4) pour conduire à 37 mg de produit désiré (0,09 mmol, 33%) sous forme d'un solide jaune.



**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) 8.8 (m, 5H, 1H<sub>triazole</sub>, H<sub>3'</sub>+H<sub>5'</sub>, H<sub>6</sub>+H<sub>6''</sub>), 8.71 (d,

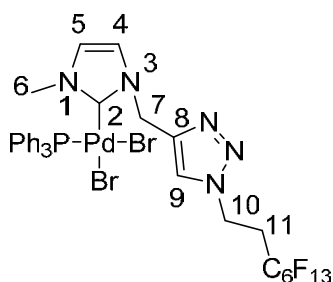
*J*<sub>3-4</sub> 8.3 Hz, 2H, H<sub>3</sub>+H<sub>3'</sub>), 8.17 (m, 4H, 2H<sub>o</sub>+2H<sub>m</sub>), 8.06 (ddd, *J*<sub>4-6</sub> 1.7 Hz, *J*<sub>4-5</sub> 6.0 Hz, *J*<sub>4-3</sub> 8.3 Hz, 2H, H<sub>4</sub>+H<sub>4'</sub>), 7.55 (ddd, *J*<sub>5-3</sub> 1.3 Hz, *J*<sub>5-6</sub> 4.8 Hz, *J*<sub>5-4</sub> 6.0 Hz, 2H, H<sub>5</sub>+H<sub>5'</sub>), 4.65 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

**MS (FAB)** : 406 [M<sup>+</sup>]

**Synthèse des complexes de palladium (II.28-II.36)**

A une solution de Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 eq) dans le MeCN (10mL/mmol) sous argon sont ajouté l'imidazolium (1 eq), la triphénylphosphine (1 eq), la triéthylamine (5 eq), le chlorure de lithium (10 eq) [pour les composés **30**, **34**, **35** ; **36**] ou le bromure de lithium [pour **28**, **29**, **31-33**]. Le milieu est alors agité à 70°C sous argon pendant une nuit. Après refroidissement, le précipité formé est filtré, lavé à l'eau, à l'éther diéthylique et séché sous vide.

*Dibromo-[1-éthyl-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle)]-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) (II.28)*



Solide jaune, 0.615 g, 0.62 mmol, 91%.

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN), δ<sub>H</sub>, ppm: 7.84 (1H, s, H<sub>9</sub>), 7.64-7.39 (15H, m, PPh<sub>3</sub>), 6.77 (1H, d, J<sub>4,5</sub> 2.0 Hz, H<sub>4</sub>), 6.73 (1H, d, J<sub>5,4</sub> 2.0 Hz, H<sub>5</sub>), 5.59 (1H, d, J<sub>7,7'</sub> 15.1 Hz, H<sub>7</sub>), 5.02 (1H, d, J<sub>7',7</sub> 15.1 Hz, H<sub>7'</sub>), 4.63 (2H, t, J<sub>10,11</sub> 7.1 Hz, H<sub>10</sub>), 3.54 (3H, s, H<sub>6</sub>), 2.90-2.76 (2H, tt, J<sub>11,10</sub> 7.1 Hz, J 18.6 Hz, H<sub>11</sub>).

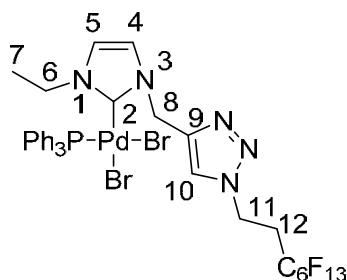
**RMN <sup>13</sup>C** (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ<sub>C</sub>, ppm: 159.6 (C<sub>2</sub>), 141.4 (C<sub>8</sub>), 134.4 (d, J 10.8 Hz, PPh<sub>3</sub>), 131.0 (PPh<sub>3</sub>), 130.2 (d, J 54.2 Hz, PPh<sub>3</sub>), 128.5 (d, J 10.8 Hz, PPh<sub>3</sub>), 125.0 (C<sub>5</sub>), 124.1 (C<sub>9</sub>), 121.7 (C<sub>4</sub>), 45.0 (C<sub>7</sub>), 41.8 (C<sub>10</sub>), 37.1 (C<sub>6</sub>), 30.3 (t, J 20.8 Hz, C<sub>11</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (282.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN), δ<sub>F</sub>, ppm: -80.3 (3F), -113.4 (2F), -121.7 (2F), -122.8 (2F), -123.1 (2F), -125.6 (2F).

**RMN <sup>31</sup>P** (122 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ<sub>P</sub>, ppm: 26.4.

**HRMS**: 958.0015[M-Br]<sup>+</sup> (calc 958.0014).

*Dibromo-[1-éthyl-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle)]-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) (II.29)*



Solide jaune, 0.479 g, 0.50 mmol, 96 %.

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN),  $\delta_{\text{H}}$ , ppm: 8.1 (1H, s, H<sub>10</sub>), 7.59-7.45 (15H, m, PPh<sub>3</sub>), 6.86 (1H, d,  $J_{4,5}$  2.0 Hz, H<sub>4</sub>), 6.79 (1H, d,  $J_{5,4}$  2.0 Hz, H<sub>5</sub>), 5.51 (1H, d,  $J_{8,8'}$  15.3 Hz, H<sub>8</sub>), 5.08 (1H, d,  $J_{8',8}$  15.3 Hz, H<sub>8'</sub>), 4.86 (2H, t,  $J_{11,12}$  7.0 Hz, H<sub>11</sub>), 4.21-4.14 (1H, dq,  $J_{6,7}$  7.3 Hz,  $J_{6,6'}$  13.4 Hz, H<sub>6</sub>), 3.62-3.54 (1H, dq,  $J_{6',7}$  7.3 Hz,  $J_{6',6}$  13.4 Hz, H<sub>6'</sub>), 3.0-2.83 (2H, tt,  $J_{12,11}$  7.0 Hz,  $J$  18.9 Hz, H<sub>12</sub>), 1.22 (3H, dd,  $J_{7,6}$   $J_{7,6'}$  7.3 Hz, H<sub>7</sub>).

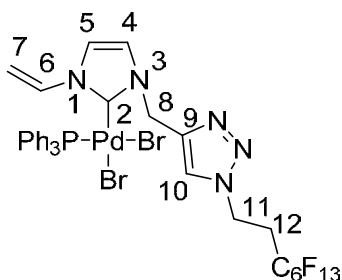
**RMN <sup>13</sup>C** (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta_{\text{C}}$ , ppm: 158.8 (C<sub>2</sub>), 140.8 (C<sub>9</sub>), 133.9 (d,  $J$  10.9 Hz, PPh<sub>3</sub>), 131.1 (PPh<sub>3</sub>), 130.1 (d,  $J$  52.0 Hz, PPh<sub>3</sub>), 128.5 (d,  $J$  10.9 Hz, PPh<sub>3</sub>), 125.0 (C<sub>10</sub>), 122.1 (C<sub>5</sub>), 121.9 (C<sub>4</sub>), 45.2 (C<sub>6</sub>), 45.0 (C<sub>8</sub>), 41.8 (C<sub>11</sub>), 30.3 (t,  $J$  20.0 Hz, C<sub>12</sub>), 14.7 (C<sub>7</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN),  $\delta_{\text{F}}$ , ppm: -81 (3F), -114.5 (2F), -122.4 (2F), -123.3 (2F), -124.0 (2F), -126.7 (2F).

**RMN <sup>31</sup>P** (122 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta_{\text{P}}$ , ppm: 26.6.

**HRMS**: 972.0189 [M-Br]<sup>+</sup> (calc 972.0171).

*Dichloro-[1-vinyl-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle)]-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) (II.30)*



Solide marron, 0.470 g, 0.49 mmol, 99%.

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN),  $\delta_{\text{H}}$ , ppm: 7.90 (1H, s, H<sub>10</sub>), 7.69-7.41 (16H, m, H<sub>6</sub> and PPh<sub>3</sub>), 7.1 (1H, s, H<sub>5</sub>), 6.9 (1H, s, H<sub>4</sub>), 5.67 (1H, d,  $J_{8,8'}$  15.2 Hz, H<sub>8</sub>), 5.39 (1H, d,  $J_{7,6}$  15.8 Hz, H<sub>7</sub>), 5.20 (1H, d,  $J_{8',8}$  15.2 Hz, H<sub>8'</sub>), 5.09 (1H, d,  $J_{7',6}$  9 Hz, H<sub>7'</sub>), 4.66 (2H, t,  $J_{11,12}$  7.2 Hz, H<sub>11</sub>), 2.97-2.80 (2H, tt,  $J_{12,11}$  7.2 Hz,  $J$  18.9 Hz, H<sub>12</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN),  $\delta_{\text{C}}$ , ppm: 162.5 (C<sub>2</sub>), 141.3 (C<sub>9</sub>), 134.1 (PPh<sub>3</sub>), 132.0 (C<sub>6</sub>), 131.3 (PPh<sub>3</sub>), 129.9 (PPh<sub>3</sub>), 128.7 (PPh<sub>3</sub>), 125.0 (C<sub>10</sub>), 122.7 (C<sub>4</sub>), 119.1 (C<sub>5</sub>), 105.5 (C<sub>7</sub>), 46.0 (C<sub>8</sub>), 42.2 (C<sub>11</sub>), 30.9 (C<sub>12</sub>).

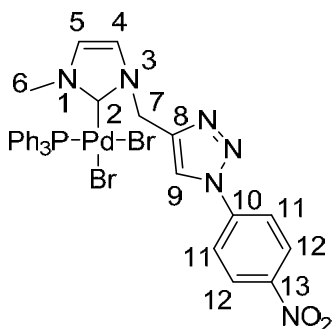
**RMN <sup>19</sup>F** (282.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN),  $\delta_{\text{F}}$ , ppm: -80.3 (3F), -113.4 (2F), -121.7 (2F), -122.8 (2F), -123.1 (2F), -125.6 (2F).

**RMN <sup>31</sup>P** (122 MHz, CD<sub>3</sub>CN),  $\delta_{\text{P}}$ , ppm: 27.0.

**HRMS**: 926.0508 [M-Cl]<sup>+</sup> (calc 926.0521).



*Dibromo-[1-méthyl-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)]-1H-1,2,3-triazole-imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) (II.31)*



Solide vert-gris, 0.437 g, 0.57 mmol, 73%.

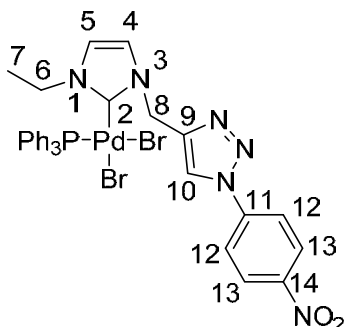
**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{H}}$ , ppm: 9.08 (1H, s, H<sub>9</sub>), 8.36 (2H, d,  $J_{12,11}$  9.2 Hz, H<sub>12</sub>), 7.96 (2H, d,  $J_{11,12}$  9.2 Hz, H<sub>11</sub>), 7.65-7.34 (15H, m, PPh<sub>3</sub>), 6.74 (1H, d,  $J_{4,5}$  2.1 Hz, H<sub>4</sub>), 6.64 (1H, d,  $J_{5,4}$  2.1 Hz, H<sub>5</sub>), 5.91 (1H, d,  $J_{7,7'}$  15.1 Hz, H<sub>7</sub>), 4.62 (1H, d,  $J_{7,7'}$  15.1 Hz, H<sub>7'</sub>), 3.68 (3H, s, H<sub>6</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{C}}$ , ppm: 163.6 (C<sub>2</sub>), 147.4 (C<sub>13</sub>), 143.3 (C<sub>8</sub>), 140.8 (C<sub>10</sub>), 134.2 (d,  $J$  10.7 Hz, PPh<sub>3</sub>), 131.3 (d,  $J$  2.5 Hz, PPh<sub>3</sub>), 130.2 (d,  $J$  54.2 Hz, PPh<sub>3</sub>), 128.7 (d,  $J$  10.7 Hz, PPh<sub>3</sub>), 125.5 (C<sub>12</sub>), 124.2 (C<sub>5</sub>), 123.9 (C<sub>9</sub>), 121.4 (C<sub>4</sub>), 120.7 (C<sub>11</sub>), 45.5 (C<sub>7</sub>), 38.0 (C<sub>6</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P** (122 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{P}}$ , ppm: 27.3.

**HRMS**: 733.0167 [M-Br]<sup>+</sup> (calc 733.0150).

*Dibromo-[1-éthyl-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)]-1H-1,2,3-triazole-imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) (II.32)*



Solide vert-gris, 0.344 g, 0.42 mmol, 78%.

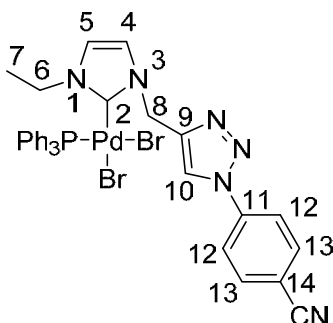
**RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , ppm: 9.07 (1H, s,  $\text{H}_{10}$ ), 8.36 (2H, d,  $J_{13,12}$  9.2 Hz,  $\text{H}_{13}$ ), 7.96 (2H, d,  $J_{12,13}$  9.2 Hz,  $\text{H}_{12}$ ), 7.67-7.35 (15H, m,  $\text{PPh}_3$ ), 6.79 (1H, d,  $J_{4,5}$  2.1 Hz,  $\text{H}_4$ ), 6.67 (1H, d,  $J_{5,4}$  2.1 Hz,  $\text{H}_5$ ), 5.94 (1H, d,  $J_{8,8'}$  14.8 Hz,  $\text{H}_8$ ), 4.60 (1H, d,  $J_{8,8'}$  14.8 Hz,  $\text{H}_{8'}$ ), 4.45-4.40 (1H, m,  $\text{H}_6$ ), 3.79-3.73 (1H, m,  $\text{H}_6'$ ), 1.6 (3H, m,  $\text{H}_7$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , ppm: 162.4 ( $\text{C}_2$ ), 147.4 ( $\text{C}_{14}$ ), 143.2 ( $\text{C}_9$ ), 140.8 ( $\text{C}_{11}$ ), 134.2 (d,  $J$  11.0 Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 131.3 ( $\text{PPh}_3$ ), 130.1 (d,  $J$  53.5 Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 128.6 (d,  $J$  11.0 Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 125.5 ( $\text{C}_{13}$ ), 124.3 ( $\text{C}_5$ ), 121.8 ( $\text{C}_{10}$ ), 121.4 ( $\text{C}_4$ ), 120.7 ( $\text{C}_{12}$ ), 46.0 ( $\text{C}_6$ ), 45.5 ( $\text{C}_8$ ), 14.8 ( $\text{C}_7$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (122 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , ppm: 27.3.

**HRMS:** 747.0330 [ $\text{M}-\text{Br}$ ] $^+$  (calc 747.0307).

*Dibromo-[1-éthyl-3-[4-méthyle-1-(4-cyanophényle)]-1H-1,2,3-triazole-imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) (II.33)*



Solide gris, 0.382 g, 0.47 mmol, 85%.

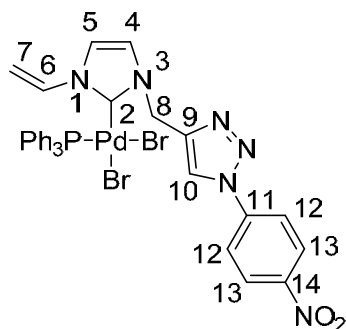
**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{H}}$ , ppm: 9.06 (1H, s, H<sub>10</sub>), 7.93 (2H, d,  $J_{13,12}$  8.6 Hz, H<sub>13</sub>), 7.81 (2H, d,  $J_{12,13}$  8.6 Hz, H<sub>12</sub>), 7.67-7.40 (15H, m, PPh<sub>3</sub>), 6.82 (1H, d,  $J_{4,5}$  1.9 Hz, H<sub>4</sub>), 6.70 (1H, d,  $J_{5,4}$  1.9 Hz, H<sub>5</sub>), 5.94 (1H, d,  $J_{8,8'}$  15.0 Hz, H<sub>8</sub>) 4.70 (1H, d,  $J_{8',8}$  15.0 Hz, H<sub>8'</sub>), 4.45-4.40 (1H, m, H<sub>6</sub>), 3.83-3.76 (1H, m, H<sub>6'</sub>), 1.32-1.29 (3H, m, H<sub>7</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta_{\text{C}}$ , ppm: 158.9 (C<sub>2</sub>), 142.3 (C<sub>14</sub>), 139.2 (C<sub>9</sub>), 134.3 (C<sub>13</sub>), 133.8 (d,  $J$  10.8 Hz, PPh<sub>3</sub>), 131.0 (PPh<sub>3</sub>), 130.0 (d,  $J$  54.2 Hz, PPh<sub>3</sub>), 128.5 (d,  $J$  10.8 Hz, PPh<sub>3</sub>), 123.0 (C<sub>10</sub>), 121.9 (C<sub>5</sub>), 120.6 (C<sub>12</sub>), 118.0 (CN), 111.2 (C<sub>4</sub>), 45.2 (C<sub>8</sub>), 45.0 (C<sub>6</sub>), 14.7 (C<sub>7</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{P}}$ , ppm: 27.6.

**HRMS**: 727.0419 [M-Br]<sup>+</sup> (calc 727.0409).

*Dichloro-[1-vinyle-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)]-1H-1,2,3-triazole-imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) (II.34)*



Solide noir, 0.410 g, 0.53 mmol, 99%.

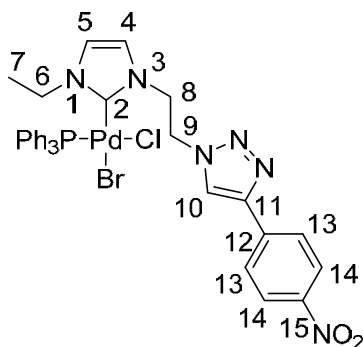
**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{H}}$ , ppm: 9.08 (1H, s, H<sub>10</sub>), 8.36 (2H, d,  $J_{13,12}$  9.1 Hz, H<sub>13</sub>), 7.96 (2H, d,  $J_{12,13}$  9.1 Hz, H<sub>12</sub>), 7.64-7.34 (16H, m, PPh<sub>3</sub> and H<sub>6</sub>), 6.91 (1H, d,  $J_{4,5}$  2.2 Hz, H<sub>4</sub>), 6.77 (1H, d,  $J_{5,4}$  2.2 Hz, H<sub>5</sub>), 6.02 (1H, d,  $J_{8,8'}$  14.9 Hz, H<sub>8</sub>), 5.21 (1H, dd,  $J_{7,6}$  15.9 Hz,  $J_{7,7'}$  2.1 Hz, H<sub>7</sub>), 4.99 (1H, dd,  $J_{7',6}$  9.0 Hz,  $J_{7',7}$  2.1 Hz, H<sub>7'</sub>), 4.72 (1H, d,  $J_{8',8}$  14.9 Hz, H<sub>8'</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{C}}$ , ppm: 165.9 (C<sub>2</sub>), 147.5 (C<sub>14</sub>), 142.8 (C<sub>9</sub>), 140.8 (C<sub>11</sub>), 134.2 (d,  $J$  11.3 Hz, PPh<sub>3</sub>), 132.3 (C<sub>6</sub>), 131.3 (PPh<sub>3</sub>), 130.2 (d,  $J$  54.0 Hz, PPh<sub>3</sub>), 128.6 (d,  $J$  11.3 Hz, PPh<sub>3</sub>), 125.5 (C<sub>13</sub>), 124.4 (C<sub>4</sub>), 122.0 (C<sub>5</sub>), 120.7 (C<sub>12</sub>), 119.0 (C<sub>10</sub>), 105.4 (C<sub>7</sub>), 46.0 (C<sub>8</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P** (122 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{P}}$ , ppm: 27.1.

**HRMS**: 745.0171 [M-Br]<sup>+</sup> (calc 745.0150).

*Bromo-chloro-[1-éthyl-3-[2-[4-(4-nitrophényl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl]éthyl]-1H-imidazol-2-ylidène] triphénylphosphine palladium (II) (II.35)*



Solide verte, 0.095 g, 0.009 mmol, 73%

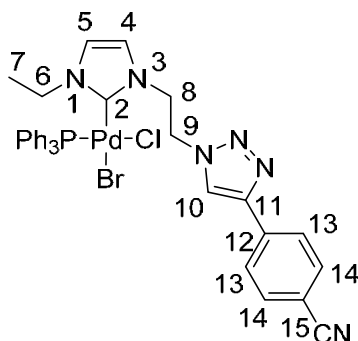
**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) 8.67(s, 1H, H<sub>10</sub>), 8.31 (d, *J*<sub>14-13</sub> 8.6 Hz, 2H, H<sub>14</sub>), 8.07 (d, *J*<sub>13-14</sub> 8.6 Hz, 2H, H<sub>13</sub>), 7.51 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>), 7.06 (s large, H<sub>4</sub>), 6.65 (s large, H<sub>5</sub>), 5.05 (m, 2H, H<sub>8</sub>), 4.62 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 4.26 (m, 2H, H<sub>9</sub>), 3.74 (m, 1H, H<sub>6'</sub>), 1.24 (t, *J*<sub>7-6</sub> 7.3 Hz, 3H, H<sub>7</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P** (DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz) 27.1, 26.6.

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.6MHz) 161.4 (C<sub>2</sub>), 159.4 (C<sub>2'</sub>), 147.2 (C<sub>15</sub>), 145.0 (C<sub>11</sub>), 137.3 (C<sub>12</sub>), 134.3 (d, *J* 10.8 Hz, PPh<sub>3</sub>), 131.8 (PPh<sub>3</sub>), 130.3 (d, *J* 52.8 Hz, PPh<sub>3</sub>), 129.2 (d, *J* 10.8 Hz, PPh<sub>3</sub>), 126.5 (C<sub>13</sub>), 124.9 (C<sub>14</sub>), 124.3 (C<sub>10</sub>), 123.4 (C), 122.3 (C<sub>4</sub>), 122.2 (C<sub>5</sub>), 49.8 (C<sub>8</sub>), 49.5 (C<sub>9</sub>), 49.0 (C<sub>9'</sub>), 45.8 (C<sub>6</sub>), 15.4 (C<sub>7</sub>), 15.0 (C<sub>7'</sub>).

**HRMS** : 717.0981 (calcul. 717.0981) [M-Br]<sup>+</sup>, 761.0472 (calcul. 761.0464) [M-Cl]<sup>+</sup>.

*Bromo-chloro-[1-éthyl-3-[2-[4-(4-cyanophényl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl]éthyl]-1H-imidazol-2-ylidène] triphénylphosphine palladium (II) (II.36)*



Solide jaune, 0.19 g, 0.265 mmol, 99%

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) 8.61 (s, 1H, H<sub>10</sub>), 7.98 (d, *J*<sub>14-13</sub> 8.2 Hz, 2H, H<sub>14</sub>), 7.93 (d, *J*<sub>13-14</sub> 8.2 Hz, 2H, H<sub>13</sub>), 7.51 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>), 7.05 (s large, H<sub>4</sub>), 6.65 (s large, H<sub>5</sub>), 5.03 (m, 2H, H<sub>8</sub>), 4.60 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 4.26 (m, 2H, H<sub>9</sub>), 3.75 (m, 1H, H<sub>6'</sub>), 1.24 (t, *J*<sub>7-6</sub> 7.3 Hz, 3H, H<sub>7</sub>).

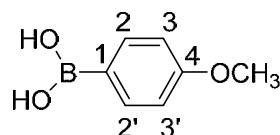
**RMN <sup>31</sup>P** (DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz) 27.1, 26.6.

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.6MHz) 158.8 (C<sub>2</sub>), 157.8 (C<sub>2'</sub>), 144.8 (C<sub>11</sub>), 134.9 (C<sub>12</sub>), 133.7 (d, *J* 10.7 Hz, PPh<sub>3</sub>), 133.0 (C<sub>13</sub>), 131.2 (PPh<sub>3</sub>), 129.8 (d, *J* 53.6 Hz, PPh<sub>3</sub>), 128.7 (d, *J* 10.7 Hz, PPh<sub>3</sub>), 125.2 (C<sub>14</sub>), 123.4 (C<sub>10</sub>), 122.9 (C), 121.8 (C<sub>4</sub>), 121.6 (C<sub>5</sub>), 118.8 (CN), 110.2 (C<sub>15</sub>), 49.3 (C<sub>8</sub>), 48.9 (C<sub>9</sub>), 48.4 (C<sub>9'</sub>), 45.7 (C<sub>6</sub>) 45.3 (C<sub>6'</sub>), 14.9 (C<sub>7</sub>), 14.5 (C<sub>7'</sub>).

**HRMS** : 697.1082 (calcul. 697.1072) [M-Br]<sup>+</sup>, 741.0577 [M-Cl]<sup>+</sup>.

### Synthèse de l'acide 4-méthoxyphényl-boronique

A une solution de 4-bromoanisole (1.78 g, 9.56 mmol, 1 eq) dans 10 mL de THF anhydre sous argon à  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ont été ajoutés 4,16 mL de n-BuLi (2.3 M, 9.56 mmol, 1 eq) à une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Après 20 minutes d'agitation le  $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3$  a été ajouté avec une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Après 30 minutes d'agitation le milieu réactionnel est réchauffé jusqu'à T.A., puis 10 mL d'une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10 mL) est ajoutée ; Après 30 minutes d'agitation supplémentaire, les deux phases sont séparées, la phase aqueuse a été extraite à l' $\text{Et}_2\text{O}$  (2x10 mL), les phases organiques sont réunies et lavées à l'eau (1x10 mL), puis le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite le résidu obtenu est recristallisé dans un mélange  $\text{EtOAc}$ /cyclohexane et 1,262 g d'acide 4-méthoxyphénylboronique (8,34 mmol, 87%) est obtenu sous la forme de cristaux blancs.



**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) 8.2-8.19 (dd,  $J_{2-3}$  8.5 Hz,  $J_{2-2'}$  2.0 Hz, 2H,  $\text{H}_2$ ), 7.05-7.03 (dd,  $J_{3-2}$  8.5 Hz,  $J_{3-3'}$  2.0 Hz, 2H,  $\text{H}_3$ ), 3.92 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz) 163.2 ( $\text{C}_4$ ), 137.5 ( $\text{C}_2$ ), 113.5 ( $\text{C}_3$ ), 55.2 (O- $\text{CH}_3$ ), 26.9 ( $\text{C}_1$ ).

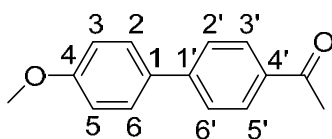
**RMN  $^{11}\text{B}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 128.4 MHz) 29.16

### Réaction de Suzuki entre le dérivé bromé et l'acide boronique

#### Méthode générale

Une solution d'acide boronique (1.2 eq), de dérivé halogéné (1 eq), de complexe (0,005 eq ou 0,0005 eq) et de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (3 eq), un mélange de  $\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}$  (4:1, 5 mL/mmol dérivé bromé) a été chauffée à  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  jusqu'à conversion complète (Suivi HPLC indiquant la disparition du dérivé halogéné). Après refroidissement, de l' $\text{Et}_2\text{O}$  et de l'eau distillée ont été ajoutés au milieu réactionnel. La phase aqueuse a été extraite avec de l' $\text{Et}_2\text{O}$ , puis les phases organiques ont été lavées à l'eau. Après séchage sur  $\text{MgSO}_4$ , et concentration de la phase organique sous pression réduite, le résidu obtenu a été purifié par chromatographie sur gel de silice.

*4-methoxy-4'-acetyl-biphenyl*

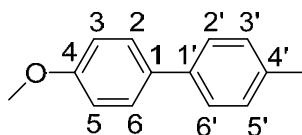


Poudre blanche, 195 mg, 0.86 mmol, 86%

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) 8.04-8.02 (d,  $J_{3'-2'}$  8.3 Hz, 2H, H<sub>3'+H5'</sub>), 7.68-7.65 (d,  $J_{2'-3'}$  8.3 Hz, 2H, H<sub>2'+H6'</sub>), 7.61-7.59 (dd,  $J_{2-3}$  8.7 Hz,  $J_{2-6}$  2 Hz, 2H, H<sub>2+H6</sub>), 7.03-7.01 (dd,  $J_{3-2}$  8.7 Hz,  $J_{3-5}$  2 Hz, 2H, H<sub>3+H5</sub>), 3.88 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2.84 (s, 3H, -C(O)CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz) 197.0 (C O), 160 (C<sub>4</sub>), 145.4 (C<sub>1'</sub>), 135.3 (C<sub>4'</sub>), 132.3 (C<sub>1</sub>), 129.3 (C<sub>2+C6</sub>), 128.4 (C<sub>3'+C5'</sub>), 126.6 (C<sub>2'+C6'</sub>), 114.4 (C<sub>3+C5</sub>), 55.4 (O-CH<sub>3</sub>), 26.6 (CH<sub>3</sub>).

*4-methoxy-4'-methylbiphenyl*

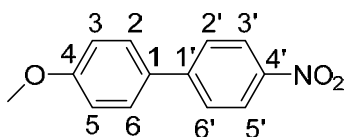


Poudre blanche, 148 mg, 0.75 mmol, 75%.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) 7.55-7.52 (dd,  $J_{3'-2'}$  8.8 Hz,  $J_{3'-5'}$  1.9 Hz, 2H, H<sub>3'+H5'</sub>), 7.49-7.46 (dd,  $J_{3-2}$  8.3 Hz,  $J_{3-5}$  1.8 Hz, 2H, H<sub>3+H5</sub>), 7.26-7.24 (dd,  $J_{2-3}$  8.3 Hz,  $J_{2-6}$  1.8 Hz, 2H, H<sub>2+H6</sub>), 7.00-6.98 (dd,  $J_{2'-3'}$  8.8 Hz,  $J_{2'-6'}$  1.9 Hz, 2H, H<sub>2'+H6'</sub>), 3.87 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**MS(ESI)** : 198.2 [M]<sup>+</sup>

*4-methoxy-4'-nitrobiphenyl*



Poudre jaune, 610mg, 2.67mmol, 89%

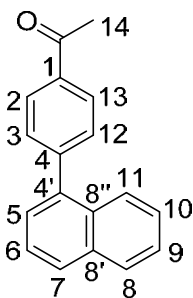
**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) 8.3-8.27 (dd,  $J_{3'-2'}$  8.7 Hz,  $J_{3'-5'}$  2.1 Hz, 2H, H<sub>3'+H5'</sub>), 7.73-7.7 (dd,  $J_{2'-3'}$  8.7 Hz,  $J_{2'-6'}$  2.2 Hz, 2H, H<sub>2'+H6'</sub>), 7.61-7.59 (dd,  $J_{2-3}$  8.7 Hz,  $J_{2-6}$  2.1 Hz, 2H, H<sub>2+H6</sub>), 7.05-7.03 (dd,  $J_{3-2}$  8.7 Hz,  $J_{3-5}$  2.1 Hz, 2H, H<sub>3+H5</sub>), 3.9 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz) 160 (C<sub>4</sub>), 147 (C<sub>1'</sub>), 146 (C<sub>4'</sub>), 131 (C<sub>1</sub>), 129 (C<sub>3'+C5'</sub>), 127 (C<sub>2'+C6'</sub>), 124 (C<sub>2+C6</sub>), 114 (C<sub>3+C5</sub>), 55 (O-CH<sub>3</sub>).

**MS(ESI)** : 229.0 [M]<sup>+</sup>.



*1-[4-(naphthalen-1-yl)phenyl]-ethan-1-one*



Poudre blanche, 710 mg, 2.88 mmol, 96%.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 8.14-8.11 (dd,  $J_{2-3}$  8.5 Hz,  $J_{2-13}$  1.8 Hz, 2H, H<sub>2</sub>+H<sub>13</sub>), 7.97-7.87 (m, 3H, H<sub>5</sub>+H<sub>6</sub>+H<sub>7</sub>, naphthyle), 7.65-7.62 (dd,  $J_{3-2}$  8.5 Hz,  $J_{3-12}$  1.8Hz, 2H, H<sub>3</sub>+H<sub>12</sub>), 7.60-7.44 (m, 4H, H<sub>8</sub>-H<sub>11</sub>), 2.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz)  $\delta$  197 (C O), 146 (C<sub>4</sub>), 139 (C<sub>4'</sub>), 136 (C<sub>1</sub>), 134 (C<sub>8'</sub>) 131 (C<sub>8''</sub>), 130 (C<sub>2</sub> +C<sub>13</sub>), 128.4 (C<sub>8</sub>+C<sub>11</sub>), 128 (C<sub>3</sub> +C<sub>12</sub>), 127 (C<sub>7</sub>), 126.4 (C<sub>9</sub>), 126 (C<sub>10</sub>), 125.6 (C<sub>6</sub>), 125.4 (C<sub>5</sub>), 26 (CH<sub>3</sub>).

**MS(DCI)** : 264.2 [M+NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

**Annexes**

Les mesures des structures cristallines des complexes du palladium **II.32**, **II.33** et **II.35** ont été réalisées sur le diffractomètre GEMINI EOS

**Dibromo-[1-éthyl-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)]-1H-1,2,3-triazole-imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) II.32**

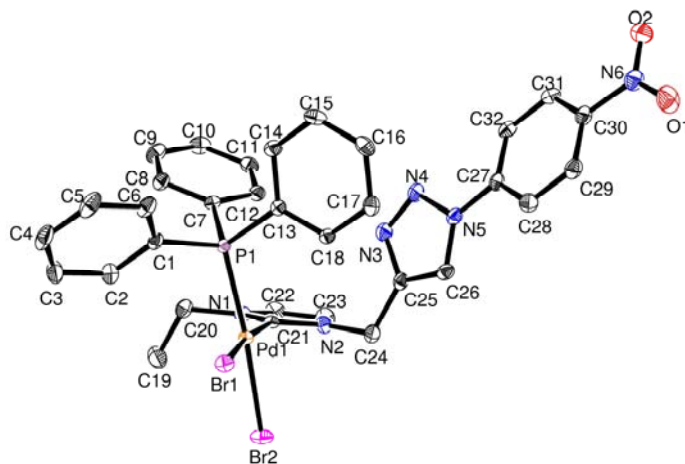


Table 1. Crystal data and structure refinement for **II.32**.

Identification code	complexe II.32	
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>29</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P Pd, C H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Formula weight	911.71	
Temperature	180(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.2641(5) Å	alpha = 75.604(4) deg.
	b = 13.8059(8) Å	beta = 85.747(3) deg.
	c = 14.2116(4) Å	gamma = 84.198(4) deg.
Volume	1749.29(15) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 1.731 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.054 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	904	
Crystal size	0.2 x 0.18 x 0.1 mm	
Theta range for data collection	3.55 to 25.35 deg.	

## Chapitre II. Complexes du palladium portant des ligands NHC fonctionnalisés

Limiting indices	-11<=h<=11, -16<=k<=16, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	26791 / 6386 [R(int) = 0.0439]
Completeness to theta = 25.35	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6386 / 0 / 425
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.041
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0560
R indices (all data)	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0602
Largest diff. peak and hole	0.454 and -0.403 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for complexe **II.32**.

---

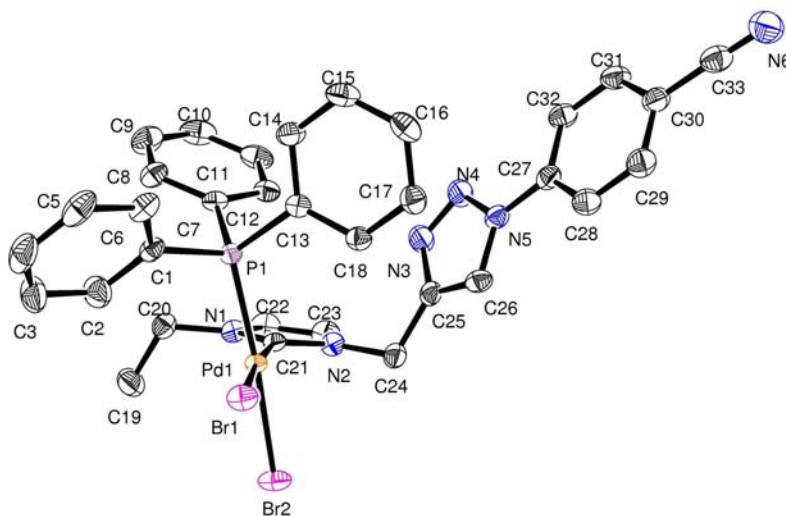
C(1)-C(6)	1.381(4)
C(1)-C(2)	1.389(5)
C(1)-P(1)	1.828(3)
C(2)-C(3)	1.391(5)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.378(6)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.366(6)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.390(5)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.388(4)
C(7)-C(12)	1.398(4)
C(7)-P(1)	1.832(3)
C(8)-C(9)	1.388(4)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.374(5)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.383(5)
C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.379(4)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.392(4)
C(13)-C(18)	1.393(4)
C(13)-P(1)	1.812(3)
C(14)-C(15)	1.381(4)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.378(5)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.379(4)
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.385(4)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.494(5)
C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800
C(20)-N(1)	1.461(4)
C(20)-H(20A)	0.9900
C(20)-H(20B)	0.9900
C(21)-N(1)	1.345(4)
C(21)-N(2)	1.346(4)
C(21)-Pd(1)	1.977(3)
C(22)-C(23)	1.337(5)
C(22)-N(1)	1.385(4)
C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-N(2)	1.380(4)
C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-N(2)	1.452(4)
C(24)-C(25)	1.500(4)

C(24)-H(24A)	0.9900
C(24)-H(24B)	0.9900
C(25)-C(26)	1.355(4)
C(25)-N(3)	1.366(4)
C(26)-N(5)	1.352(4)
C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-C(32)	1.384(4)
C(27)-C(28)	1.393(4)
C(27)-N(5)	1.418(4)
C(28)-C(29)	1.377(5)
C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.373(4)
C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.381(4)
C(30)-N(6)	1.467(4)
C(31)-C(32)	1.375(4)
C(31)-H(31)	0.9500
C(32)-H(32)	0.9500
N(3)-N(4)	1.306(4)
N(4)-N(5)	1.358(4)
N(6)-O(1)	1.223(4)
N(6)-O(2)	1.228(3)
P(1)-Pd(1)	2.2656(8)
Br(1)-Pd(1)	2.4797(4)
Br(2)-Pd(1)	2.4836(4)
C(33)-Cl(2)	1.751(4)
C(33)-Cl(1)	1.769(4)
C(33)-H(33A)	0.9900
C(33)-H(33B)	0.9900
C(6)-C(1)-C(2)	119.3(3)
C(6)-C(1)-P(1)	123.5(3)
C(2)-C(1)-P(1)	117.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)	120.2(4)
C(1)-C(2)-H(2)	119.9
C(3)-C(2)-H(2)	119.9
C(4)-C(3)-C(2)	119.8(4)
C(4)-C(3)-H(3)	120.1
C(2)-C(3)-H(3)	120.1
C(5)-C(4)-C(3)	120.1(3)
C(5)-C(4)-H(4)	119.9
C(3)-C(4)-H(4)	119.9
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(4)
C(4)-C(5)-H(5)	119.7
C(6)-C(5)-H(5)	119.7
C(1)-C(6)-C(5)	120.0(3)
C(1)-C(6)-H(6)	120.0
C(5)-C(6)-H(6)	120.0
C(8)-C(7)-C(12)	118.8(3)
C(8)-C(7)-P(1)	123.0(2)
C(12)-C(7)-P(1)	118.2(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.4(3)
C(9)-C(8)-H(8)	119.8
C(7)-C(8)-H(8)	119.8
C(10)-C(9)-C(8)	120.4(3)
C(10)-C(9)-H(9)	119.8
C(8)-C(9)-H(9)	119.8

C(9)-C(10)-C(11)	119.7(3)
C(9)-C(10)-H(10)	120.2
C(11)-C(10)-H(10)	120.2
C(12)-C(11)-C(10)	120.5(3)
C(12)-C(11)-H(11)	119.7
C(10)-C(11)-H(11)	119.7
C(11)-C(12)-C(7)	120.3(3)
C(11)-C(12)-H(12)	119.9
C(7)-C(12)-H(12)	119.9
C(14)-C(13)-C(18)	118.7(3)
C(14)-C(13)-P(1)	120.9(2)
C(18)-C(13)-P(1)	120.4(2)
C(15)-C(14)-C(13)	120.8(3)
C(15)-C(14)-H(14)	119.6
C(13)-C(14)-H(14)	119.6
C(16)-C(15)-C(14)	119.9(3)
C(16)-C(15)-H(15)	120.1
C(14)-C(15)-H(15)	120.1
C(15)-C(16)-C(17)	120.3(3)
C(15)-C(16)-H(16)	119.9
C(17)-C(16)-H(16)	119.9
C(16)-C(17)-C(18)	120.1(3)
C(16)-C(17)-H(17)	120.0
C(18)-C(17)-H(17)	120.0
C(17)-C(18)-C(13)	120.3(3)
C(17)-C(18)-H(18)	119.8
C(13)-C(18)-H(18)	119.8
C(20)-C(19)-H(19A)	109.5
C(20)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(20)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
N(1)-C(20)-C(19)	113.4(3)
N(1)-C(20)-H(20A)	108.9
C(19)-C(20)-H(20A)	108.9
N(1)-C(20)-H(20B)	108.9
C(19)-C(20)-H(20B)	108.9
H(20A)-C(20)-H(20B)	107.7
N(1)-C(21)-N(2)	105.8(3)
N(1)-C(21)-Pd(1)	129.1(2)
N(2)-C(21)-Pd(1)	124.7(2)
C(23)-C(22)-N(1)	106.7(3)
C(23)-C(22)-H(22)	126.6
N(1)-C(22)-H(22)	126.6
C(22)-C(23)-N(2)	107.3(3)
C(22)-C(23)-H(23)	126.4
N(2)-C(23)-H(23)	126.4
N(2)-C(24)-C(25)	112.9(3)
N(2)-C(24)-H(24A)	109.0
C(25)-C(24)-H(24A)	109.0
N(2)-C(24)-H(24B)	109.0
C(25)-C(24)-H(24B)	109.0
H(24A)-C(24)-H(24B)	107.8
C(26)-C(25)-N(3)	108.1(3)
C(26)-C(25)-C(24)	129.9(3)
N(3)-C(25)-C(24)	122.1(3)

N(5)-C(26)-C(25)	105.5(3)
N(5)-C(26)-H(26)	127.3
C(25)-C(26)-H(26)	127.3
C(32)-C(27)-C(28)	120.7(3)
C(32)-C(27)-N(5)	119.6(3)
C(28)-C(27)-N(5)	119.7(3)
C(29)-C(28)-C(27)	119.6(3)
C(29)-C(28)-H(28)	120.2
C(27)-C(28)-H(28)	120.2
C(30)-C(29)-C(28)	118.7(3)
C(30)-C(29)-H(29)	120.6
C(28)-C(29)-H(29)	120.6
C(29)-C(30)-C(31)	122.5(3)
C(29)-C(30)-N(6)	118.9(3)
C(31)-C(30)-N(6)	118.6(3)
C(32)-C(31)-C(30)	118.8(3)
C(32)-C(31)-H(31)	120.6
C(30)-C(31)-H(31)	120.6
C(31)-C(32)-C(27)	119.7(3)
C(31)-C(32)-H(32)	120.2
C(27)-C(32)-H(32)	120.2
C(21)-N(1)-C(22)	110.2(3)
C(21)-N(1)-C(20)	125.9(3)
C(22)-N(1)-C(20)	123.9(3)
C(21)-N(2)-C(23)	110.1(3)
C(21)-N(2)-C(24)	125.7(3)
C(23)-N(2)-C(24)	124.3(3)
N(4)-N(3)-C(25)	109.5(3)
N(3)-N(4)-N(5)	106.8(2)
C(26)-N(5)-N(4)	110.2(3)
C(26)-N(5)-C(27)	130.0(3)
N(4)-N(5)-C(27)	119.9(2)
O(1)-N(6)-O(2)	123.5(3)
O(1)-N(6)-C(30)	118.6(3)
O(2)-N(6)-C(30)	117.9(3)
C(13)-P(1)-C(1)	107.48(15)
C(13)-P(1)-C(7)	103.98(13)
C(1)-P(1)-C(7)	104.17(14)
C(13)-P(1)-Pd(1)	113.44(10)
C(1)-P(1)-Pd(1)	109.64(10)
C(7)-P(1)-Pd(1)	117.33(10)
C(21)-Pd(1)-P(1)	94.27(8)
C(21)-Pd(1)-Br(1)	172.30(9)
P(1)-Pd(1)-Br(1)	89.43(2)
C(21)-Pd(1)-Br(2)	84.04(8)
P(1)-Pd(1)-Br(2)	174.42(2)
Br(1)-Pd(1)-Br(2)	92.892(13)
Cl(2)-C(33)-Cl(1)	112.2(2)
Cl(2)-C(33)-H(33A)	109.2
Cl(1)-C(33)-H(33A)	109.2
Cl(2)-C(33)-H(33B)	109.2
Cl(1)-C(33)-H(33B)	109.2
H(33A)-C(33)-H(33B)	107.9

**Dibromo-[1-éthyl-3-[4-méthyle-1-(4-cyanophényle)]-1H-1,2,3-triazole-imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) II.33**

Table 1. Crystal data and structure refinement for **II.33**.

Identification code	complexe II.33	
Empirical formula	C <sub>33</sub> H <sub>29</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>6</sub> P Pd, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	
Formula weight	847.85	
Temperature	180(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.2274(3) Å	alpha = 77.523(2) deg.
	b = 13.6462(4) Å	beta = 87.5310(10) deg.
	c = 14.2091(4) Å	gamma = 82.146(2) deg.
Volume	1730.38(9) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 1.627 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.928 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	844	
Crystal size	0.22 x 0.10 x 0.08 mm	
Theta range for data collection	1.89 to 30.27 deg.	
Limiting indices	-13<=h<=13, -18<=k<=19, -20<=l<=20	
Reflections collected / unique	37653 / 10228 [R(int) = 0.0234]	



## Chapitre II. Complexes du palladium portant des ligands NHC fonctionnalisés

Completeness to theta = 30.27	98.9 %
Max. and min. transmission	0.7995 and 0.7100
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10228 / 0 / 417
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.043
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0232, wR2 = 0.0504
R indices (all data)	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0528
Largest diff. peak and hole	0.539 and -0.408 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for complexe II. 33.

---

C(1)-C(2)	1.386(3)
C(1)-C(6)	1.395(2)
C(1)-P(1)	1.8251(16)
C(2)-C(3)	1.390(3)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.377(3)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.381(3)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.392(3)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.389(2)
C(7)-C(12)	1.397(2)
C(7)-P(1)	1.8275(16)
C(8)-C(9)	1.392(2)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.381(3)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.385(3)
C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.389(2)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(18)	1.386(2)
C(13)-C(14)	1.401(2)
C(13)-P(1)	1.8166(16)
C(14)-C(15)	1.381(2)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.388(3)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.384(3)
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.391(2)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.500(3)
C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800
C(20)-N(1)	1.466(2)
C(20)-H(20A)	0.9900
C(20)-H(20B)	0.9900
C(21)-N(1)	1.343(2)
C(21)-N(2)	1.350(2)
C(21)-Pd(1)	1.9795(14)
C(22)-C(23)	1.338(3)
C(22)-N(1)	1.384(2)
C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-N(2)	1.387(2)
C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-N(2)	1.460(2)
C(24)-C(25)	1.502(2)

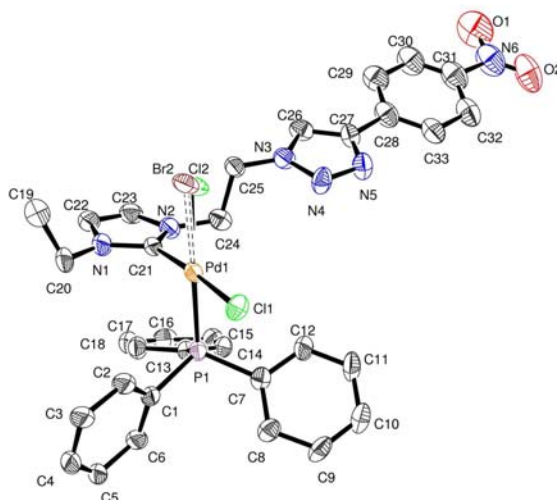
Chapitre II. Complexes du palladium portant des ligands NHC fonctionnalisés

C(24)-H(24A)	0.9900
C(24)-H(24B)	0.9900
C(25)-C(26)	1.361(2)
C(25)-N(3)	1.363(2)
C(26)-N(5)	1.358(2)
C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-C(28)	1.388(2)
C(27)-C(32)	1.392(2)
C(27)-N(5)	1.423(2)
C(28)-C(29)	1.377(3)
C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.388(2)
C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.392(2)
C(30)-C(33)	1.443(3)
C(31)-C(32)	1.377(3)
C(31)-H(31)	0.9500
C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-N(6)	1.141(3)
C(34)-C(35)	1.461(3)
C(34)-H(34A)	0.9800
C(34)-H(34B)	0.9800
C(34)-H(34C)	0.9800
C(35)-N(7)	1.131(2)
N(3)-N(4)	1.310(2)
N(4)-N(5)	1.362(2)
P(1)-Pd(1)	2.2631(4)
Br(1)-Pd(1)	2.4756(2)
Br(2)-Pd(1)	2.4918(2)
C(2)-C(1)-C(6)	118.74(16)
C(2)-C(1)-P(1)	117.96(13)
C(6)-C(1)-P(1)	123.20(13)
C(1)-C(2)-C(3)	121.06(19)
C(1)-C(2)-H(2)	119.5
C(3)-C(2)-H(2)	119.5
C(4)-C(3)-C(2)	119.7(2)
C(4)-C(3)-H(3)	120.1
C(2)-C(3)-H(3)	120.1
C(3)-C(4)-C(5)	120.02(18)
C(3)-C(4)-H(4)	120.0
C(5)-C(4)-H(4)	120.0
C(4)-C(5)-C(6)	120.40(18)
C(4)-C(5)-H(5)	119.8
C(6)-C(5)-H(5)	119.8
C(5)-C(6)-C(1)	120.03(18)
C(5)-C(6)-H(6)	120.0
C(1)-C(6)-H(6)	120.0
C(8)-C(7)-C(12)	119.29(15)
C(8)-C(7)-P(1)	123.20(13)
C(12)-C(7)-P(1)	117.46(13)
C(7)-C(8)-C(9)	119.99(17)
C(7)-C(8)-H(8)	120.0
C(9)-C(8)-H(8)	120.0
C(10)-C(9)-C(8)	120.46(19)
C(10)-C(9)-H(9)	119.8
C(8)-C(9)-H(9)	119.8

Chapitre II. Complexes du palladium portant des ligands NHC fonctionnalisés

C(9)-C(10)-C(11)	119.92(17)
C(9)-C(10)-H(10)	120.0
C(11)-C(10)-H(10)	120.0
C(10)-C(11)-C(12)	119.97(17)
C(10)-C(11)-H(11)	120.0
C(12)-C(11)-H(11)	120.0
C(11)-C(12)-C(7)	120.36(17)
C(11)-C(12)-H(12)	119.8
C(7)-C(12)-H(12)	119.8
C(18)-C(13)-C(14)	119.29(15)
C(18)-C(13)-P(1)	121.06(12)
C(14)-C(13)-P(1)	119.65(13)
C(15)-C(14)-C(13)	120.31(17)
C(15)-C(14)-H(14)	119.8
C(13)-C(14)-H(14)	119.8
C(14)-C(15)-C(16)	120.16(17)
C(14)-C(15)-H(15)	119.9
C(16)-C(15)-H(15)	119.9
C(17)-C(16)-C(15)	119.72(17)
C(17)-C(16)-H(16)	120.1
C(15)-C(16)-H(16)	120.1
C(16)-C(17)-C(18)	120.41(17)
C(16)-C(17)-H(17)	119.8
C(18)-C(17)-H(17)	119.8
C(13)-C(18)-C(17)	120.05(16)
C(13)-C(18)-H(18)	120.0
C(17)-C(18)-H(18)	120.0
C(20)-C(19)-H(19A)	109.5
C(20)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(20)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
N(1)-C(20)-C(19)	112.82(15)
N(1)-C(20)-H(20A)	109.0
C(19)-C(20)-H(20A)	109.0
N(1)-C(20)-H(20B)	109.0
C(19)-C(20)-H(20B)	109.0
H(20A)-C(20)-H(20B)	107.8
N(1)-C(21)-N(2)	105.61(13)
N(1)-C(21)-Pd(1)	129.28(12)
N(2)-C(21)-Pd(1)	124.72(11)
C(23)-C(22)-N(1)	107.05(15)
C(23)-C(22)-H(22)	126.5
N(1)-C(22)-H(22)	126.5
C(22)-C(23)-N(2)	106.83(15)
C(22)-C(23)-H(23)	126.6
N(2)-C(23)-H(23)	126.6
N(2)-C(24)-C(25)	112.56(14)
N(2)-C(24)-H(24A)	109.1
C(25)-C(24)-H(24A)	109.1
N(2)-C(24)-H(24B)	109.1
C(25)-C(24)-H(24B)	109.1
H(24A)-C(24)-H(24B)	107.8
C(26)-C(25)-N(3)	108.64(15)
C(26)-C(25)-C(24)	128.59(15)
N(3)-C(25)-C(24)	122.72(16)

N(5)-C(26)-C(25)	104.98(15)
N(5)-C(26)-H(26)	127.5
C(25)-C(26)-H(26)	127.5
C(28)-C(27)-C(32)	120.73(17)
C(28)-C(27)-N(5)	119.63(15)
C(32)-C(27)-N(5)	119.63(15)
C(29)-C(28)-C(27)	119.72(16)
C(29)-C(28)-H(28)	120.1
C(27)-C(28)-H(28)	120.1
C(28)-C(29)-C(30)	119.95(16)
C(28)-C(29)-H(29)	120.0
C(30)-C(29)-H(29)	120.0
C(29)-C(30)-C(31)	120.08(17)
C(29)-C(30)-C(33)	119.52(16)
C(31)-C(30)-C(33)	120.38(16)
C(32)-C(31)-C(30)	120.26(17)
C(32)-C(31)-H(31)	119.9
C(30)-C(31)-H(31)	119.9
C(31)-C(32)-C(27)	119.24(16)
C(31)-C(32)-H(32)	120.4
C(27)-C(32)-H(32)	120.4
N(6)-C(33)-C(30)	178.6(2)
C(35)-C(34)-H(34A)	109.5
C(35)-C(34)-H(34B)	109.5
H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(35)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
N(7)-C(35)-C(34)	178.8(2)
C(21)-N(1)-C(22)	110.37(14)
C(21)-N(1)-C(20)	125.85(13)
C(22)-N(1)-C(20)	123.78(14)
C(21)-N(2)-C(23)	110.15(14)
C(21)-N(2)-C(24)	125.97(13)
C(23)-N(2)-C(24)	123.88(14)
N(4)-N(3)-C(25)	109.24(15)
N(3)-N(4)-N(5)	106.97(14)
C(26)-N(5)-N(4)	110.17(14)
C(26)-N(5)-C(27)	129.30(14)
N(4)-N(5)-C(27)	120.50(14)
C(13)-P(1)-C(1)	107.41(7)
C(13)-P(1)-C(7)	102.32(7)
C(1)-P(1)-C(7)	105.65(7)
C(13)-P(1)-Pd(1)	114.90(5)
C(1)-P(1)-Pd(1)	109.41(5)
C(7)-P(1)-Pd(1)	116.37(5)
C(21)-Pd(1)-P(1)	93.62(5)
C(21)-Pd(1)-Br(1)	174.43(5)
P(1)-Pd(1)-Br(1)	89.671(11)
C(21)-Pd(1)-Br(2)	84.56(4)
P(1)-Pd(1)-Br(2)	175.257(12)
Br(1)-Pd(1)-Br(2)	92.490(7)

**Bromo-chloro-[1-éthyl-3-[2-[4-(4-nitrophényl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl]éthyl]-1H-imidazol-2-ylidène]triphenylephosphine palladium (II) II.35**Table 1. Crystal data and structure refinement for **II.35**.

Identification code	complexe II.35	
Empirical formula	C <sub>33</sub> H <sub>31</sub> Br <sub>0.36</sub> Cl <sub>1.64</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P Pd	
Formula weight	767.91	
Temperature	180(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	monoclinic, C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 25.3031(17) Å	alpha = 90 deg.
	b = 14.6598(10) Å	beta = 106.126(2) deg.
	c = 21.9914(14) Å	gamma = 90 deg.
Volume	7836.5(9) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	8, 1.302 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.027 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3107.8	
Crystal size	0.20 x 0.16 x 0.08 mm	
Theta range for data collection	1.62 to 24.74 deg.	
Limiting indices	-29<=h<=29, -17<=k<=17, -18<=l<=25	
Reflections collected / unique	46740 / 6684 [R(int) = 0.0768]	
Completeness to theta = 24.74	99.7 %	

## Chapitre II. Complexes du palladium portant des ligands NHC fonctionnalisés

Max. and min. transmission	0.9213 and 0.8187
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6684 / 475 / 531
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0599, wR2 = 0.1619
R indices (all data)	R1 = 0.1028, wR2 = 0.1794
Largest diff. peak and hole	0.843 and -0.474 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for complexe II.35.

---

C(1)-C(6)	1.363(9)
C(1)-C(2)	1.382(9)
C(1)-P(1)	1.822(6)
C(2)-C(3)	1.407(10)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.401(11)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.341(10)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.400(9)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.387(8)
C(7)-C(12)	1.410(9)
C(7)-P(1)	1.800(6)
C(8)-C(9)	1.403(9)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.347(9)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.401(10)
C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.339(9)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.390(8)
C(13)-C(18)	1.416(8)
C(13)-P(1)	1.801(6)
C(14)-C(15)	1.357(9)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.419(10)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.339(9)
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.373(9)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-H(18)	0.9500
C(21)-N(2)	1.326(8)
C(21)-N(1')	1.345(13)
C(21)-N(1)	1.364(11)
C(21)-Pd(1)	1.997(7)
N(2)-C(23)	1.366(11)
N(2)-C(23')	1.407(14)
N(2)-C(24)	1.439(8)
N(1)-C(22)	1.408(13)
N(1)-C(20)	1.445(12)
C(23)-C(22)	1.323(13)
C(23)-H(23)	0.9500
C(22)-H(22)	0.9500
C(20)-C(19)	1.537(13)
C(20)-H(20A)	0.9900
C(20)-H(20B)	0.9900
C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800



Chapitre II. Complexes du palladium portant des ligands NHC fonctionnalisés

C(19)-H(19C)	0.9800
N(1')-C(22')	1.383(16)
N(1')-C(20')	1.466(15)
C(23')-C(22')	1.340(15)
C(23')-H(23')	0.9500
C(22')-H(22')	0.9500
C(20')-C(19')	1.529(17)
C(20')-H(20C)	0.9900
C(20')-H(20D)	0.9900
C(19')-H(19D)	0.9800
C(19')-H(19E)	0.9800
C(19')-H(19F)	0.9800
C(24)-C(25)	1.507(8)
C(24)-H(24A)	0.9900
C(24)-H(24B)	0.9900
C(25)-N(3)	1.430(8)
C(25)-H(25A)	0.9900
C(25)-H(25B)	0.9900
C(26)-N(3)	1.342(8)
C(26)-C(27)	1.379(9)
C(26)-H(26)	0.9500
N(3)-N(4)	1.339(7)
N(4)-N(5)	1.327(8)
N(5)-C(27)	1.330(8)
P(1)-Pd(1)	2.2501(17)
Pd(1)-Cl(2)	2.367(15)
Pd(1)-Cl(1)	2.3802(15)
Pd(1)-Br(2)	2.442(10)
C(27)-C(28)	1.451(14)
C(27)-C(28')	1.467(10)
C(28)-C(33)	1.388(14)
C(28)-C(29)	1.421(14)
C(29)-C(30)	1.398(14)
C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.357(15)
C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-C(32)	1.394(15)
C(31)-N(6)	1.405(16)
C(32)-C(33)	1.434(15)
C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-H(33)	0.9500
N(6)-O(2)	1.217(18)
N(6)-O(1)	1.246(18)
C(28')-C(29')	1.3900
C(28')-C(33')	1.3900
C(29')-C(30')	1.3900
C(29')-H(29')	0.9500
C(30')-C(31')	1.3900
C(30')-H(30')	0.9500
C(31')-C(32')	1.3900
C(31')-N(6')	1.404(13)
C(32')-C(33')	1.3900
C(32')-H(32')	0.9500
C(33')-H(33')	0.9500
N(6')-O(2')	1.224(17)
N(6')-O(1')	1.237(18)

C(6)-C(1)-C(2)	119.6(6)
C(6)-C(1)-P(1)	121.8(6)
C(2)-C(1)-P(1)	118.4(5)
C(1)-C(2)-C(3)	121.9(7)
C(1)-C(2)-H(2)	119.1
C(3)-C(2)-H(2)	119.1
C(4)-C(3)-C(2)	115.2(7)
C(4)-C(3)-H(3)	122.4
C(2)-C(3)-H(3)	122.4
C(5)-C(4)-C(3)	124.0(7)
C(5)-C(4)-H(4)	118.0
C(3)-C(4)-H(4)	118.0
C(4)-C(5)-C(6)	118.7(7)
C(4)-C(5)-H(5)	120.7
C(6)-C(5)-H(5)	120.7
C(1)-C(6)-C(5)	120.5(7)
C(1)-C(6)-H(6)	119.8
C(5)-C(6)-H(6)	119.8
C(8)-C(7)-C(12)	117.6(6)
C(8)-C(7)-P(1)	122.9(5)
C(12)-C(7)-P(1)	119.5(5)
C(7)-C(8)-C(9)	119.3(7)
C(7)-C(8)-H(8)	120.4
C(9)-C(8)-H(8)	120.4
C(10)-C(9)-C(8)	121.4(7)
C(10)-C(9)-H(9)	119.3
C(8)-C(9)-H(9)	119.3
C(9)-C(10)-C(11)	119.7(6)
C(9)-C(10)-H(10)	120.2
C(11)-C(10)-H(10)	120.2
C(12)-C(11)-C(10)	119.4(7)
C(12)-C(11)-H(11)	120.3
C(10)-C(11)-H(11)	120.3
C(11)-C(12)-C(7)	122.5(7)
C(11)-C(12)-H(12)	118.7
C(7)-C(12)-H(12)	118.7
C(14)-C(13)-C(18)	117.1(6)
C(14)-C(13)-P(1)	122.2(4)
C(18)-C(13)-P(1)	120.3(5)
C(15)-C(14)-C(13)	120.7(6)
C(15)-C(14)-H(14)	119.7
C(13)-C(14)-H(14)	119.7
C(14)-C(15)-C(16)	120.2(7)
C(14)-C(15)-H(15)	119.9
C(16)-C(15)-H(15)	119.9
C(17)-C(16)-C(15)	120.4(7)
C(17)-C(16)-H(16)	119.8
C(15)-C(16)-H(16)	119.8
C(16)-C(17)-C(18)	119.3(7)
C(16)-C(17)-H(17)	120.4
C(18)-C(17)-H(17)	120.4
C(17)-C(18)-C(13)	122.2(7)
C(17)-C(18)-H(18)	118.9
C(13)-C(18)-H(18)	118.9
N(2)-C(21)-N(1')	112.6(11)
N(2)-C(21)-N(1)	104.1(8)
N(1')-C(21)-N(1)	9.3(19)

N(2)-C(21)-Pd(1)	129.3(5)
N(1')-C(21)-Pd(1)	118.0(10)
N(1)-C(21)-Pd(1)	126.6(8)
C(21)-N(2)-C(23)	112.4(8)
C(21)-N(2)-C(23')	103.9(10)
C(23)-N(2)-C(23')	8.9(18)
C(21)-N(2)-C(24)	125.8(5)
C(23)-N(2)-C(24)	121.4(8)
C(23')-N(2)-C(24)	130.1(10)
C(21)-N(1)-C(22)	109.7(10)
C(21)-N(1)-C(20)	127.4(11)
C(22)-N(1)-C(20)	122.7(10)
C(22)-C(23)-N(2)	107.3(10)
C(22)-C(23)-H(23)	126.3
N(2)-C(23)-H(23)	126.3
C(23)-C(22)-N(1)	106.1(10)
C(23)-C(22)-H(22)	127.0
N(1)-C(22)-H(22)	127.0
N(1)-C(20)-C(19)	111.9(13)
N(1)-C(20)-H(20A)	109.2
C(19)-C(20)-H(20A)	109.2
N(1)-C(20)-H(20B)	109.2
C(19)-C(20)-H(20B)	109.2
H(20A)-C(20)-H(20B)	107.9
C(21)-N(1')-C(22')	106.1(12)
C(21)-N(1')-C(20')	126.8(16)
C(22')-N(1')-C(20')	126.9(14)
C(22')-C(23')-N(2)	109.8(13)
C(22')-C(23')-H(23')	125.1
N(2)-C(23')-H(23')	125.1
C(23')-C(22')-N(1')	106.8(14)
C(23')-C(22')-H(22')	126.6
N(1')-C(22')-H(22')	126.6
N(1')-C(20')-C(19')	112.4(18)
N(1')-C(20')-H(20C)	109.1
C(19')-C(20')-H(20C)	109.1
N(1')-C(20')-H(20D)	109.1
C(19')-C(20')-H(20D)	109.1
H(20C)-C(20')-H(20D)	107.9
C(20')-C(19')-H(19D)	109.5
C(20')-C(19')-H(19E)	109.5
H(19D)-C(19')-H(19E)	109.5
C(20')-C(19')-H(19F)	109.5
H(19D)-C(19')-H(19F)	109.5
H(19E)-C(19')-H(19F)	109.5
N(2)-C(24)-C(25)	109.5(6)
N(2)-C(24)-H(24A)	109.8
C(25)-C(24)-H(24A)	109.8
N(2)-C(24)-H(24B)	109.8
C(25)-C(24)-H(24B)	109.8
H(24A)-C(24)-H(24B)	108.2
N(3)-C(25)-C(24)	110.3(5)
N(3)-C(25)-H(25A)	109.6
C(24)-C(25)-H(25A)	109.6
N(3)-C(25)-H(25B)	109.6
C(24)-C(25)-H(25B)	109.6
H(25A)-C(25)-H(25B)	108.1

N(3)-C(26)-C(27)	105.7(6)
N(3)-C(26)-H(26)	127.2
C(27)-C(26)-H(26)	127.2
N(4)-N(3)-C(26)	109.7(6)
N(4)-N(3)-C(25)	118.8(6)
C(26)-N(3)-C(25)	131.4(6)
N(5)-N(4)-N(3)	107.4(5)
N(4)-N(5)-C(27)	109.4(5)
C(7)-P(1)-C(13)	105.9(3)
C(7)-P(1)-C(1)	107.9(3)
C(13)-P(1)-C(1)	104.7(3)
C(7)-P(1)-Pd(1)	110.7(2)
C(13)-P(1)-Pd(1)	115.62(19)
C(1)-P(1)-Pd(1)	111.4(2)
C(21)-Pd(1)-P(1)	91.35(17)
C(21)-Pd(1)-Cl(2)	90.5(6)
P(1)-Pd(1)-Cl(2)	178.1(6)
C(21)-Pd(1)-Cl(1)	174.7(2)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	89.13(6)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	89.0(6)
C(21)-Pd(1)-Br(2)	85.8(5)
P(1)-Pd(1)-Br(2)	177.1(4)
Cl(2)-Pd(1)-Br(2)	4.8(10)
Cl(1)-Pd(1)-Br(2)	93.7(4)
N(5)-C(27)-C(26)	107.8(6)
N(5)-C(27)-C(28)	122.4(11)
C(26)-C(27)-C(28)	129.8(11)
N(5)-C(27)-C(28')	119.6(9)
C(26)-C(27)-C(28')	132.3(9)
C(28)-C(27)-C(28')	6(3)
C(33)-C(28)-C(29)	118.5(12)
C(33)-C(28)-C(27)	122.2(15)
C(29)-C(28)-C(27)	119.0(15)
C(30)-C(29)-C(28)	119.6(14)
C(30)-C(29)-H(29)	120.2
C(28)-C(29)-H(29)	120.2
C(31)-C(30)-C(29)	119.8(14)
C(31)-C(30)-H(30)	120.1
C(29)-C(30)-H(30)	120.1
C(30)-C(31)-C(32)	122.2(13)
C(30)-C(31)-N(6)	121.1(15)
C(32)-C(31)-N(6)	116.1(14)
C(31)-C(32)-C(33)	117.2(14)
C(31)-C(32)-H(32)	121.4
C(33)-C(32)-H(32)	121.4
C(28)-C(33)-C(32)	121.1(14)
C(28)-C(33)-H(33)	119.5
C(32)-C(33)-H(33)	119.5
O(2)-N(6)-O(1)	124.0(17)
O(2)-N(6)-C(31)	120.4(18)
O(1)-N(6)-C(31)	115.5(16)
C(29')-C(28')-C(33')	120.0
C(29')-C(28')-C(27)	123.8(10)
C(33')-C(28')-C(27)	116.1(10)
C(30')-C(29')-C(28')	120.0
C(30')-C(29')-H(29')	120.0
C(28')-C(29')-H(29')	120.0

## Chapitre II. Complexes du palladium portant des ligands NHC fonctionnalisés

C(29')-C(30')-C(31')	120.0
C(29')-C(30')-H(30')	120.0
C(31')-C(30')-H(30')	120.0
C(30')-C(31')-C(32')	120.0
C(30')-C(31')-N(6')	121.6(10)
C(32')-C(31')-N(6')	118.3(10)
C(33')-C(32')-C(31')	120.0
C(33')-C(32')-H(32')	120.0
C(31')-C(32')-H(32')	120.0
C(32')-C(33')-C(28')	120.0
C(32')-C(33')-H(33')	120.0
C(28')-C(33')-H(33')	120.0
O(2')-N(6')-O(1')	121.6(15)
O(2')-N(6')-C(31')	120.1(15)
O(1')-N(6')-C(31')	118.3(16)

---

## 7 Références bibliographiques

1. Campeau, L.-C. & Fagnou, K. Palladium-catalyzed direct arylation of simple arenes in synthesis of biaryl molecules. *Chem. Commun.* 1253–1264 (2006). doi:10.1039/B515481M
2. Mann, G., Incarvito, C., Rheingold, A. L. & Hartwig, J. F. Palladium-Catalyzed C–O Coupling Involving Unactivated Aryl Halides. Sterically Induced Reductive Elimination To Form the C–O Bond in Diaryl Ethers. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3224–3225 (1999).
3. Hartwig, J. F. Evolution of a Fourth Generation Catalyst for the Amination and Thioetherification of Aryl Halides. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1534–1544 (2008).
4. Corbet, J.-P. & Mignani, G. Selected Patented Cross-Coupling Reaction Technologies. *Chem. Rev.* **106**, 2651–2710 (2006).
5. Miyaura, N. & Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.* **95**, 2457–2483 (1995).
6. Negishi, E., King, A. O. & Okukado, N. Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides. *J. Org. Chem.* **42**, 1821–1823 (1977).
7. King, A. O., Okukado, N. & Negishi, E. Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 683–684 (1977). doi:10.1039/C39770000683
8. Corriu, R. J. P. & Masse, J. P. Activation of Grignard reagents by transition-metal complexes. A new and simple synthesis of trans-stilbenes and polyphenyls. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 144a–144a (1972). doi:10.1039/C3972000144A
9. Milstein, D. & Stille, J. K. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3636–3638 (1978).
10. Heck, R. . & Nolley, J. . Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl, and Styryl Halides. *J. Org. Chem.* **37**, 2320–2322 (1972).

11. Hatanaka, Y. & Hiyama, T. Cross-coupling of organosilanes with organic halides mediated by a palladium catalyst and tris(diethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate. *J. Org. Chem.* **53**, 918–920 (1988).
12. Huang, J., Schanz, H.-J., Stevens, E. D. & Nolan, S. P. Stereoelectronic Effects Characterizing Nucleophilic Carbene Ligands Bound to the Cp\*RuCl (Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) Moiety: A Structural and Thermochemical Investigation. *Organometallics* **18**, 2370–2375 (1999).
13. Díez-González, S., Marion, N. & Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis. *Chem. Rev.* **109**, 3612–3676 (2009).
14. Herrmann, W. A., Gooßen, L. J. & Spiegler, M. Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium. *J. Organomet. Chem.* **547**, 357–366 (1997).
15. Herrmann, W. A., Köcher, C., Gooßen, L. J. & Artus, G. R. J. Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia. *Chem. – Eur. J.* **2**, 1627–1636 (1996).
16. Arduengo III, A. J., Krafczyk, R., Schmutzer, R., Craig, H.A., Goerlich, J.R., Marshall, W. S. & Unverzagt, M. Imidazolylidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines. *Tetrahedron* **55**, 14523–14534 (1999).
17. Enders, D., Breuer, K., Raabe, G., Runsink, J., Teles, J. H., Melder, J.-P., Ebel, K. & Brode, S. Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a New Stable Carbene. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1021–1023 (1995).
18. Tudose, A., Demonceau, A. & Delaude, L. Imidazol(in)ium-2-carboxylates as N-heterocyclic carbene precursors in ruthenium–arene catalysts for olefin metathesis and cyclopropanation. *J. Organomet. Chem.* **691**, 5356–5365 (2006).
19. Wanzlick, H. W. Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1**, 75–80 (1962).
20. Kolb, H. C., Finn, M. G. & Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2004–2021 (2001).
21. Gu, S., Xu, H., Zhang, N. & Chen, W. Triazole-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium and Platinum and Efficient Aqueous Suzuki–Miyaura Coupling Reaction. *Chem. – Asian J.* **5**, 1677–1686 (2010).

22. Warsink, S., Drost, R. M., Lutz, M., Spek, A. L. & Elsevier, C. J. Modular Synthesis of Bidentate Triazolyl-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes and Their Palladium Complexes. *Organometallics* **29**, 3109–3116 (2010).
23. Chardon, E., Puleo, G. L., Dahm, G., Guichard, G. & Bellemin-Laponnaz, S. Direct functionalisation of group 10 N-heterocyclic carbene complexes for diversity enhancement. *Chem. Commun.* **47**, 5864–5866 (2011).
24. Zhang, W. & Curran, D. P. Synthetic applications of fluorous solid-phase extraction (F-SPE). *Tetrahedron* **62**, 11837–11865 (2006).
25. Horváth, I. T. Fluorous Biphasic Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **31**, 641–650 (1998).
26. Cavazzini, M., Montanari, F., Pozzi, G. & Quici, S. Perfluorocarbon-soluble catalysts and reagents and the application of FBS (fluorous biphasic system) to organic synthesis. *J. Fluor. Chem.* **94**, 183–193 (1999).
27. Wolf, E. de, Koten, G. van & Deelman, B.-J. Fluorous phase separation techniques in catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **28**, 37–41 (1999).
28. Rocaboy, C. & Gladysz, J. A. Thermomorphic fluorous imine and thioether palladacycles as precursors for highly active Heck and Suzuki catalysts; evidence for palladium nanoparticle pathways. *New J. Chem.* **27**, 39–49 (2003).
29. Matsubara, H., Yasuda, S., Sugiyama, H., Ryu, I., Fujii, Y & Kita, K. A new fluorous/organic amphiphilic ether solvent, F-626: execution of fluorous and high temperature classical reactions with convenient biphasic workup to separate product from high boiling solvent. *Tetrahedron* **58**, 4071–4076 (2002).
30. Zhang, W. Fluorous Synthesis of Heterocyclic Systems. *Chem. Rev.* **104**, 2531–2556 (2004).
31. Bonnet, S., Collin, J.-P., Gruber, N., Sauvage, J.-P. & Schofield, E. R. Photochemical and thermal synthesis and characterization of polypyridine ruthenium(II) complexes containing different monodentate ligands. *Dalton Trans.* 4654–4662 (2003). doi:10.1039/B310198C
32. Schottenberger, H., Wurst, K., Horvath, U. E. I., Cronje, S., Lukasser, J., Polin, I., McKenzie, J. M. & Raubenheimer, H. Synthesis and characterisation of organometallic imidazolium compounds that include a new organometallic ionic liquid. *Dalton Trans.* 4275–4281 (2003). doi:10.1039/B308252K



33. Szonyi, F. & Cambon, A. Fonctionnalisation des iodures de F-alkyl-2 ethane par catalyse transfert de phase : importance de cette technique en serie F-alkylee. *J. Fluor. Chem.* **42**, 59–68 (1989).
34. Kaleta, Z., Egyed, O. & Soós, T. Fluorous click chemistry as a practical tagging method. *Org. Biomol. Chem.* **3**, 2228–2230 (2005).
35. Field, L. D., Messerle, B. A., Vuong, K. Q. & Turner, P. Intramolecular Hydroamination with Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes Containing a Phosphine–N-Heterocyclic Carbene Ligand. *Organometallics* **24**, 4241–4250 (2005).
36. Koohmareh, G. A. & Sharifi, M. Synthesis, characterization, and coordination behavior of copoly(styrene-maleimide) functionalized with terpyridine. *J. Appl. Polym. Sci.* **116**, 179–183 (2010).
37. Treffert-Ziemelis, S. M., Golus, J., Strommen, D. P. & Kincaid, J. R. Resonance Raman and time-resolved resonance Raman studies of tris(4-methyl-2,2'-bipyridine)ruthenium(II). Polarization of the radical fragment of the <sup>3</sup>MLCT states. *Inorg. Chem.* **32**, 3890–3894 (1993).
38. Lee, B.-Y., Park, S. R., Jeon, H. B. & Kim, K. S. A new solvent system for efficient synthesis of 1,2,3-triazoles. *Tetrahedron Lett.* **47**, 5105–5109 (2006).
39. Jia, Z. & Zhu, Q. 'Click' assembly of selective inhibitors for MAO-A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **20**, 6222–6225 (2010).
40. Winter, A., Wild, A., Hoogenboom, R., Fijten, M. W. M., Hager, M.D., Fallahpour, R-A. & Schubert, U.S. Azido-and Ethynyl-Substituted 2,2':6',2''-Terpyridines as Suitable Substrates for Click Reactions. *Synthesis* 1506–1512
41. Haensch, C., Chiper, M., Ulbricht, C., Winter, A., Hoepfener, S. & Schubert, U. S. Reversible Supramolecular Functionalization of Surfaces: Terpyridine Ligands as Versatile Building Blocks for Noncovalent Architectures. *Langmuir* **24**, 12981–12985 (2008).
42. Fukuyama, T., Arai, M., Matsubara, H. & Ryu, I. Mizoroki–Heck Arylation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Acids with a Hybrid Fluorous Ether, F-626: Facile Filtrative Separation of Products and Efficient Recycling of a Reaction Medium Containing a Catalyst. *J. Org. Chem.* **69**, 8105–8107 (2004).
43. Huynh, H. V., Yeo, C. H. & Tan, G. K. Hemilabile behavior of a thioether-functionalized N-heterocyclic carbene ligand. *Chem. Commun.* 3833–3835 (2006). doi:10.1039/B608325K

44. Liao, C.-Y., Chan, K.-T., Tu, C.-Y., Chang, Y.-W., Hu, C.-H. & Lee, H. M. Robust and Electron-Rich cis-Palladium(II) Complexes with Phosphine and Carbene Ligands as Catalytic Precursors in Suzuki Coupling Reactions. *Chem. – Eur. J.* **15**, 405–417 (2009).
45. Chan, K.-T., Tsai, Y.-H., Lin, W.-S., Wu, J.-R., Chen, S.-J., Liao, F.-X., Hu, C.-H & Lee, H. M. Palladium Complexes with Carbene and Phosphine Ligands: Synthesis, Structural Characterization, and Direct Arylation Reactions between Aryl Halides and Alkynes. *Organometallics* **29**, 463–472 (2010).
46. Schmid, T. E., Jones, D. C., Songis, O., Diebolt, O., Furst, M. R. L., Slawin, A. M. & Cazin, C. S. J. Mixed phosphine/N-heterocyclic carbene palladium complexes: synthesis, characterization and catalytic use in aqueous Suzuki–Miyaura reactions. *Dalton Trans.* **42**, 7345–7353 (2013).
47. Huynh, H. V., Han, Y., Ho, J. H. H. & Tan, G. K. Palladium(II) Complexes of a Sterically Bulky, Benzannulated N-Heterocyclic Carbene with Unusual Intramolecular C–H···Pd and Ccarbene···Br Interactions and Their Catalytic Activities. *Organometallics* **25**, 3267–3274 (2006).
48. Brookhart, M., L.H.Green, M. & Parkin, Gerard. anagoustique ineration in transition métal. **104**, 6908–6914 (24 april).
49. Ho, C.-C., Chatterjee, S., Wu, T.-L., Chan, K.-T., Chang, Y.-W., Hsiao, T.-H. & Lee, H. M. Direct Arylation Mediated by Palladium Complexes with Rigid Phosphine-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes. *Organometallics* **28**, 2837–2847 (2009).

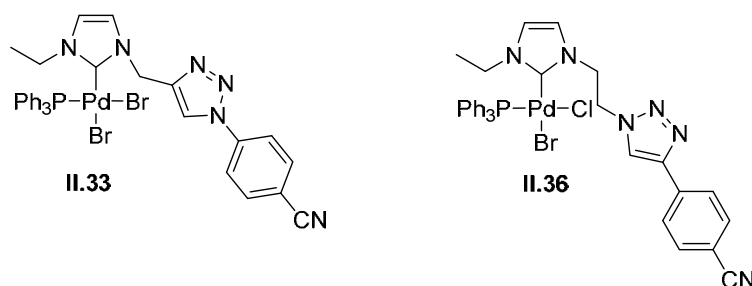
## Chapitre III Complexes du ruthénium et switch photochimique

---

## 1. Système catalytique envisagé

Comme nous l'avons montré dans le chapitre I, les complexes de type  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{N-N})\mathcal{L}]$  (où N-N sont des ligands de type bipyridine ou phénanthroline et  $\mathcal{L}$  est un ligand monodente comme la pyridine ou le benzonitrile) sont beaucoup utilisés pour la construction de machines moléculaires contrôlées par la lumière. L'irradiation du complexe par de la lumière visible provoque une photo-substitution sélective du ligand monodente  $\mathcal{L}$  par une molécule de solvant. De plus, il est possible de récupérer le complexe initial en chauffant le complexe en présence de ligands. C'est le principe du switch photochimique.

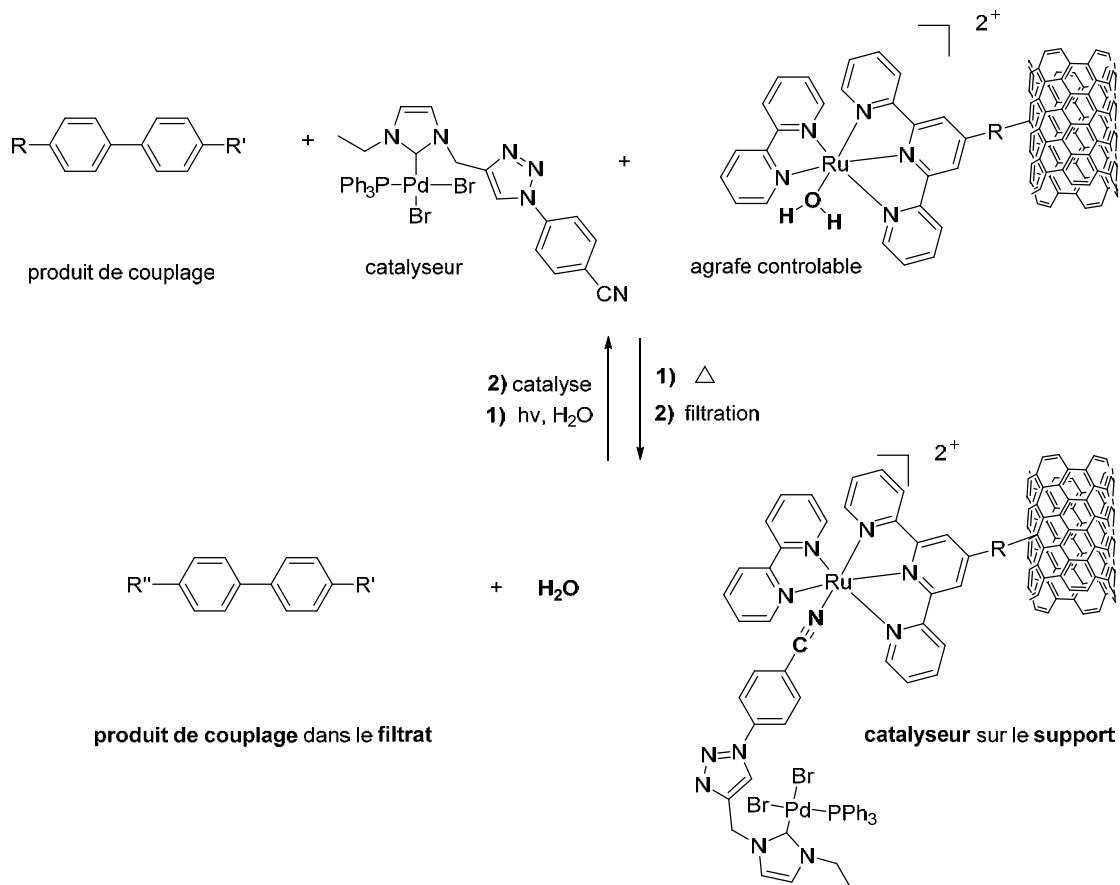
Dans le premier chapitre, nous avons évoqué les différentes façons de recycler les catalyseurs. Parmi celles-ci, le greffage des complexes, par liaison covalente ou non covalente (forces électrostatiques) sur un support, est une des méthodes les plus efficaces. Dans le deuxième chapitre, nous avons synthétisé des catalyseurs du palladium avec des fonctionnalités diverses. Grâce à la réaction de Huisgen, nous avons pu introduire la fonction nitrile CN sur les catalyseurs **II.33** et **II.36** portant un ligand NHC-triazole (Figure III.1).



**Figure III.1** Les complexes Pd-NHC-triazole **II.33** et **II.36** avec la fonction CN

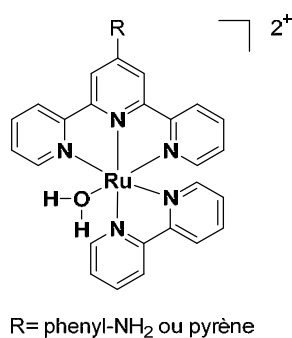
Inspirés par les travaux de la littérature, nous proposons de synthétiser un complexe de type  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  et de le greffer sur des nanotubes de carbone (CNTs). Ce complexe va jouer le rôle d'agrafe contrôlable entre le catalyseur et le support. A la fin de la réaction catalytique (de type Suzuki) pour séparer le produit du catalyseur, on ajoute le complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  qui est greffé sur les CNTs. En chauffant le milieu réactionnel, l'agrafe va expulser la molécule d'eau et le catalyseur Pd-NHC-triazole vient s'accrocher sur le support *via* la coordination de la fonction CN sur l'agrafe  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bipy})]^{2+}$ . A la fin, on filtre la solution hétérogène et on récupère d'une part dans le filtrat le produit de couplage, et d'autre part le catalyseur de palladium sur le support. Pour réutiliser le catalyseur dans la

réaction suivante, on irradie notre système catalytique, l'agrafe va expulser le complexe de palladium dans la solution et va être complexée par une molécule du solvant (schéma III.1). Le principe de récupération du catalyseur après la catalyse est présenté ci-dessous.



**Schéma III.1 Récupération du catalyseur après la catalyse en utilisant le switch photochimique**

Tout d'abord dans cette partie, nous détaillons la synthèse du cœur de l'agrafe : un complexe de type  $[Ru(terpy')(bipy)]^{2+}$  portant un ligand terpyridine permettant l'accrochage de l'agrafe sur un support (figure III.2).



**Figure III.2 Le complexe  $[Ru(terpy')(bipy)(H_2O)]^{2+}$ , comme agrafe sur le support**

Puis nous montrerons les essais du switch photochimique sur un complexe modèle du ruthénium et les résultats préliminaires de greffage de ligand et de complexe sur les nanotubes de carbone.

## 2. Synthèse de l'agrafe

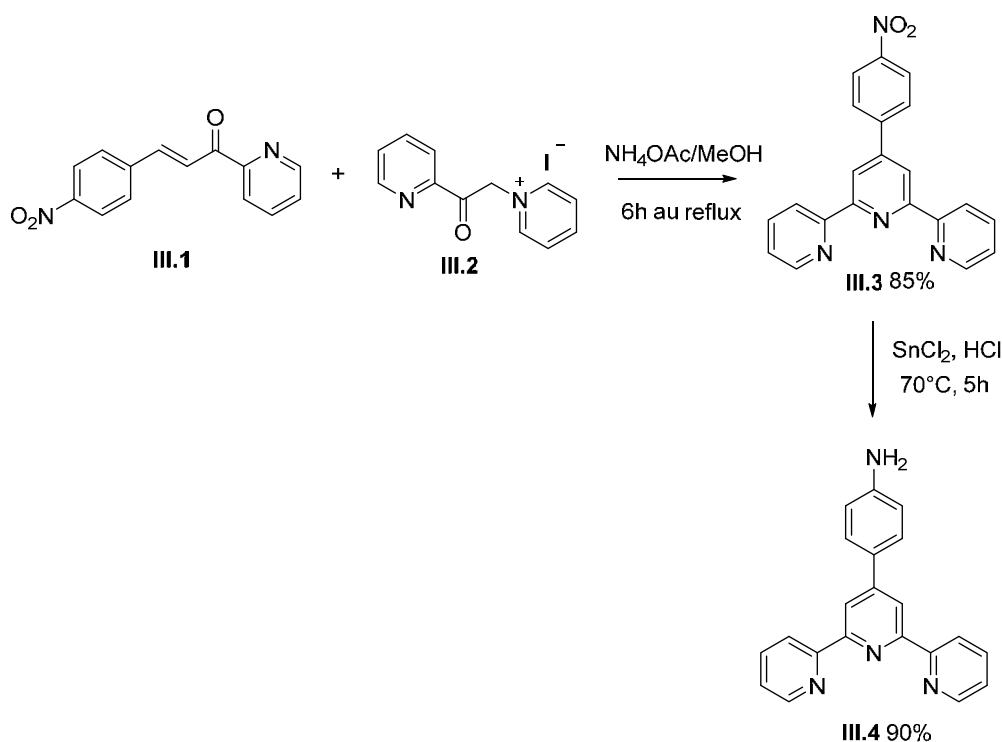
### 2.1 Synthèse du précurseur

#### 2.1.1 Synthèse de ligands terpyridines fonctionnalisés

Plusieurs ligands de type terpyridine fonctionnalisés ont été préparés pour effectuer la complexation avec le précurseur du ruthénium.

##### 2.1.1.1. Synthèse de terpyridine-Ph-NO<sub>2</sub> et terpyridine-Ph-NH<sub>2</sub>

La synthèse des ligands terpyridine-Ph-NO<sub>2</sub> et terpyridine-Ph-NH<sub>2</sub> a été présentée dans la partie 2.3 du deuxième chapitre. Nous ne rappelons donc que les étapes clés de cette synthèse dans le schéma III.2.



**Schéma III.2 Synthèse des ligands terpyridine-Ph-NO<sub>2</sub> et terpyridine-Ph-NH<sub>2</sub>**

L'agrafe [Ru(terpy')(N-N)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> peut être greffée directement sur les nanotubes de carbone par la fonction NH<sub>2</sub> de la terpyridine. Alternativement, nous pouvons envisager le greffage de la terpyridine sur les nanotubes de carbone via des interactions π-π entre un motif aromatique,

tel que le pyrène, et la surface des nanotubes. Ces deux méthodes de fonctionnalisation du support, seront détaillées dans la partie 4 de ce chapitre.

### 2.1.1.2 Synthèse d'un ligand de type terpyridine-pyrène

Pour greffer l'agrafe sur les nanotubes de carbone via des interactions  $\pi$ - $\pi$ , nous avons proposé de synthétiser un ligand de type terpyridine-pyrène (schéma III.3). Nous avons choisi l'acide 1-pyrène butyrique qui réagit avec le chlorure d'oxalyle pour former le chlorure d'acyle **III.5**. La réaction de **III.5** avec la terpyridine-Ph-NH<sub>2</sub> **III.4** conduit au ligand **III.6**.

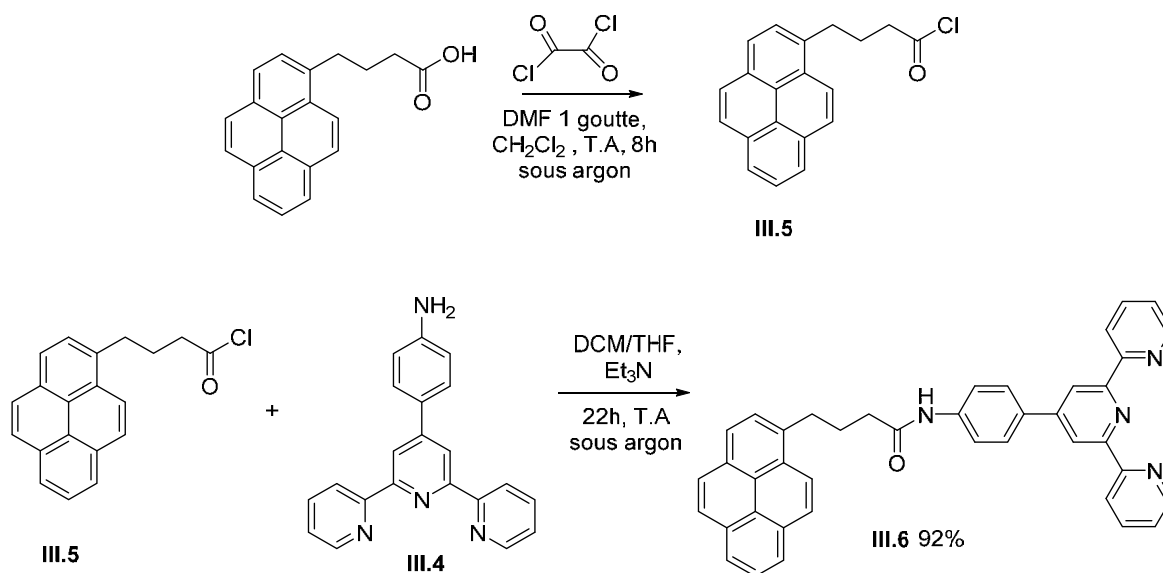


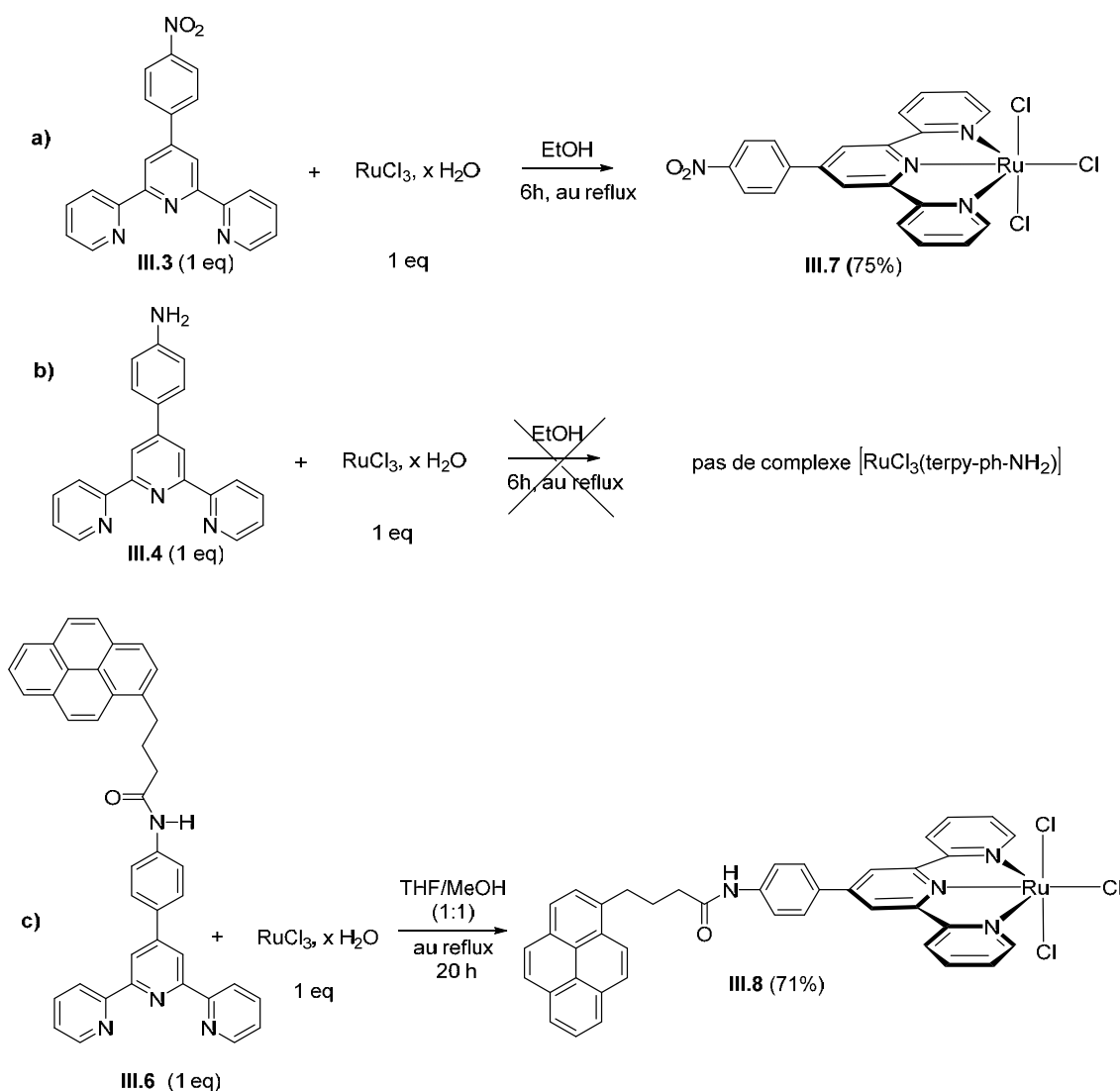
Schéma III.3 Synthèse du ligand terpyridine-pyrène

Le pyrène est lié avec la terpyridine via une liaison amide. Un espace de quatre carbones entre les deux entités (pyrène et terpyridine) a été choisi afin de minimiser le contact de l'agrafe  $[\text{Ru}(\text{terpy}')(\text{N}-\text{N})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  avec le support. Les composés synthétisés ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et par spectrométrie de masse. Ayant accédé à trois types de ligands terpyridine (terpy-Ph-NO<sub>2</sub>, terpy-Ph-NH<sub>2</sub> et terpy-pyrène), nous avons pu nous intéresser à la synthèse des complexes de ruthénium correspondants.

## 2.1.2 Synthèses des complexes du ruthénium

2.1.2.1  $RuCl_3$  comme précurseur

Pour synthétiser des complexes hétéroleptiques de type  $[Ru(terpy')(N-N)Z]^{n+}$ , nous avons commencé par effectuer la complexation des ligands de type terpyridine avec le précurseur du ruthénium (III)  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ .<sup>1</sup> La réaction se fait dans un solvant polaire et les complexes formés sont non solubles dans la solution, formant un précipité marron à la fin de la réaction (schéma III.4).

Schéma III.4 Synthèse des complexes  $[RuCl_3(terpy')]$ 

La réaction entre la terpyridine-Ph-NO<sub>2</sub> **III.3** ou la terpyridine-pyrène **III.6** avec le chlorure du ruthénium (III) conduit aux deux complexes de type  $[RuCl_3(terpy')]$  **III.7** et **III.8** (schéma III.4 a et c). Puisque ces complexes sont très peu solubles dans les solvants de réaction, leur simple précipitation a permis de les utiliser sans purification supplémentaire dans l'étape



suivante. La structure des complexes **III.7** et **III.8** a été vérifiée par spectrométrie de masse. Malheureusement, en utilisant la même méthode de synthèse, nous n'avons pas pu complexer le ligand terpyridine-Ph-NH<sub>2</sub> (schéma III.4 **b**) avec le chlorure du ruthénium. Nous n'avons pas observé en spectrométrie de masse les pics caractéristiques du produit. Une explication potentielle serait la compétition de coordination du ruthénium entre l'azote du groupe amine et l'azote de la pyridine qui sont présents dans le même ligand terpyridine. Nous avons continué la synthèse de complexe l'agrafe modèle sans la fonction de greffage (ph-NH<sub>2</sub>) pour tester la faisabilité du switch photochimique dans la solution, en commençant tout d'abord par la synthèse des complexes hétéroleptiques type [RuCl(terpy')(N-N)]<sup>+</sup>. Les résultats de synthèse sont présentés dans le paragraphe ci-dessous avec la bipyridine comme ligand (N-N). Des résultats similaires obtenus avec la phénantroline comme ligand (N-N) sont décrits dans la partie expérimentale.

## 2.2 Synthèse des complexes [RuCl(terpy')(bipy)][PF<sub>6</sub>]

Les deux complexes [RuCl(terpy-Ph-NO<sub>2</sub>)(bipy)][PF<sub>6</sub>] **III.11** et [RuCl(terpy-pyrene)(bipy)][PF<sub>6</sub>] **III.12** ont été synthétisés en utilisant la méthode classique de Calvert (schéma III.5).<sup>7</sup>

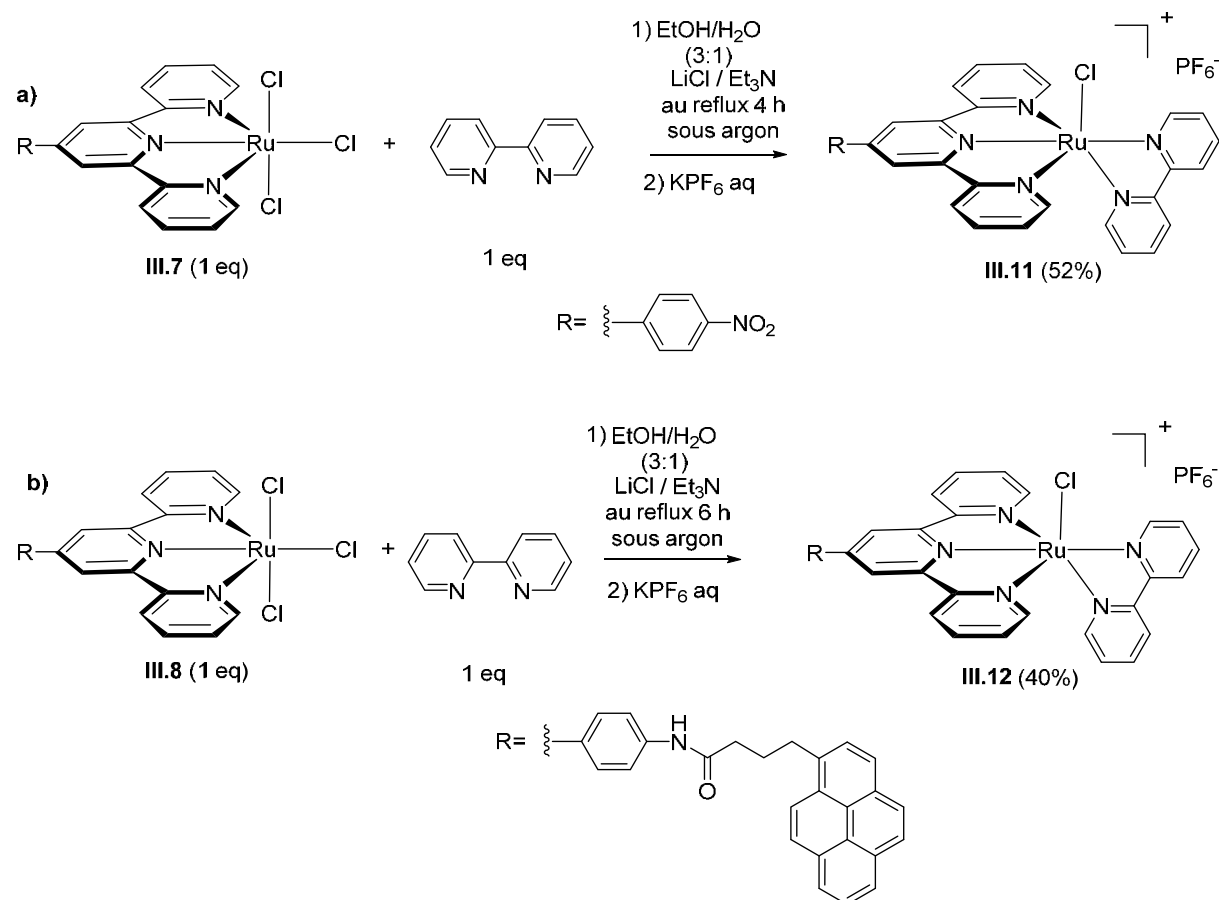


Schéma III.5 Synthèse des complexes [RuCl(terpy')(bipy)][PF<sub>6</sub>] **III.11** et **III.12**.

Les deux complexes **III.7** et **III.8** réagissent avec un équivalent de bipyridine dans un mélange éthanol/eau (3:1) en présence de LiCl et de triéthylamine qui joue le rôle de réducteur. Pendant la réaction, nous avons observé la formation de ruthénium(0) et du complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy}')_2]^{2+}$ . Les deux complexes **III.11** et **III.12** ont été isolés après purification par chromatographie sur colonne d'alumine basique avec les rendements de 52% et 40% et ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , spectrométrie de masse et spectroscopie UV-visible.

- Spectre RMN  $^1\text{H}$  des complexes **III.11** et **III.12**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{RuCl}(\text{terpy}-\text{Ph}-\text{NO}_2)(\text{bipy})][\text{PF}_6] (\mathbf{III.11})$  dans l'acétonitrile est présenté ci-dessous (figure III.3).

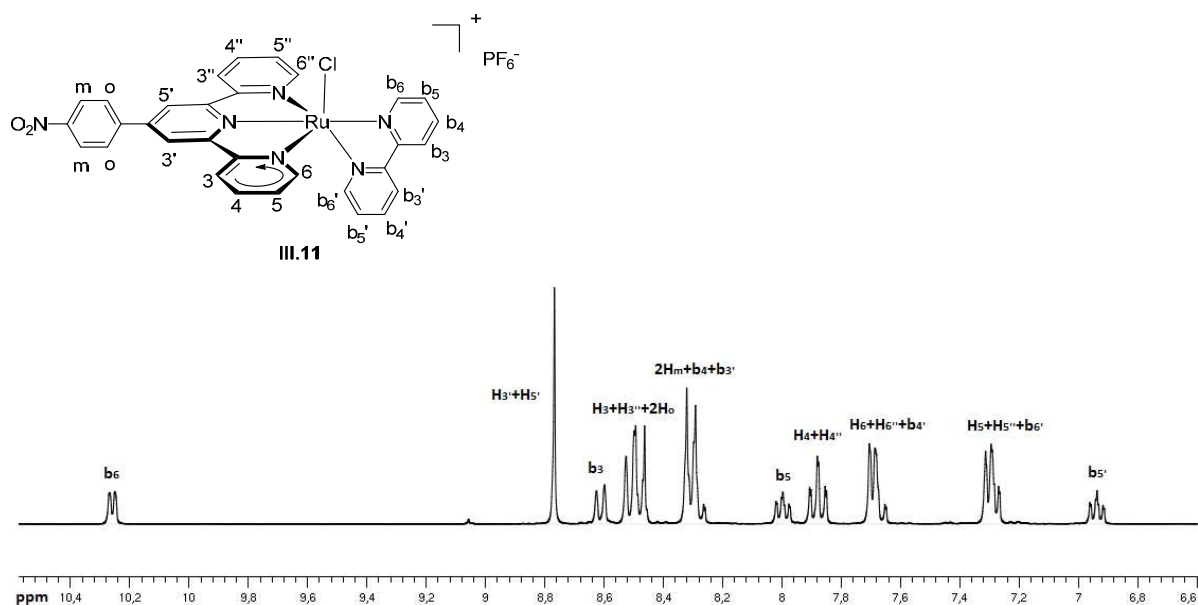


Figure III.3 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe **III.11** dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

D'après le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe **III.11**, les protons  $\mathbf{b}_6$  et  $\mathbf{b}_6'$ , qui sont en position *ortho* des atomes d'azote de la bipyridine, ont des déplacements chimiques différents. Ces protons sont proches des ligands différents ce qui peut expliquer le grand écart entre les déplacements chimiques de  $\mathbf{b}_6$  (10.27 ppm) et de  $\mathbf{b}_6'$  (7.26 ppm). Le déplacement chimique à champ fort de  $\mathbf{b}_6'$  peut être expliqué par l'effet de blindage de la terpyridine, par contre le proton  $\mathbf{b}_6$  se trouve dans le cône de déblindage de la terpyridine et en position *cis* par rapport au ligand chlorure ce qui explique son déplacement à champ faible. De plus, en RMN  $^1\text{H}$  nous avons 22 protons aromatiques qui correspondent au complexe  $[\text{RuCl}(\text{terpy}-\text{Ph}-\text{NO}_2)(\text{bipy})]^+$  avec les ligands bipyridine et terpyridine autour du ruthénium.

La zone aromatique du spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe **III.12** est également présentée ci-dessous (figure III.4). Comme pour le complexe précédent les deux protons de la bipyridine **b<sub>6</sub>** et **b<sub>6'</sub>** sortent à 10.28 ppm et 7.37 ppm. De plus nous avons 31H aromatiques avec un proton de NH qui est à 8.56 ppm sous la forme d'un singulet. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  est cohérent avec la structure du complexe  $[\text{RuCl}(\text{terpy-pyrene})(\text{bipy})]^+$ .

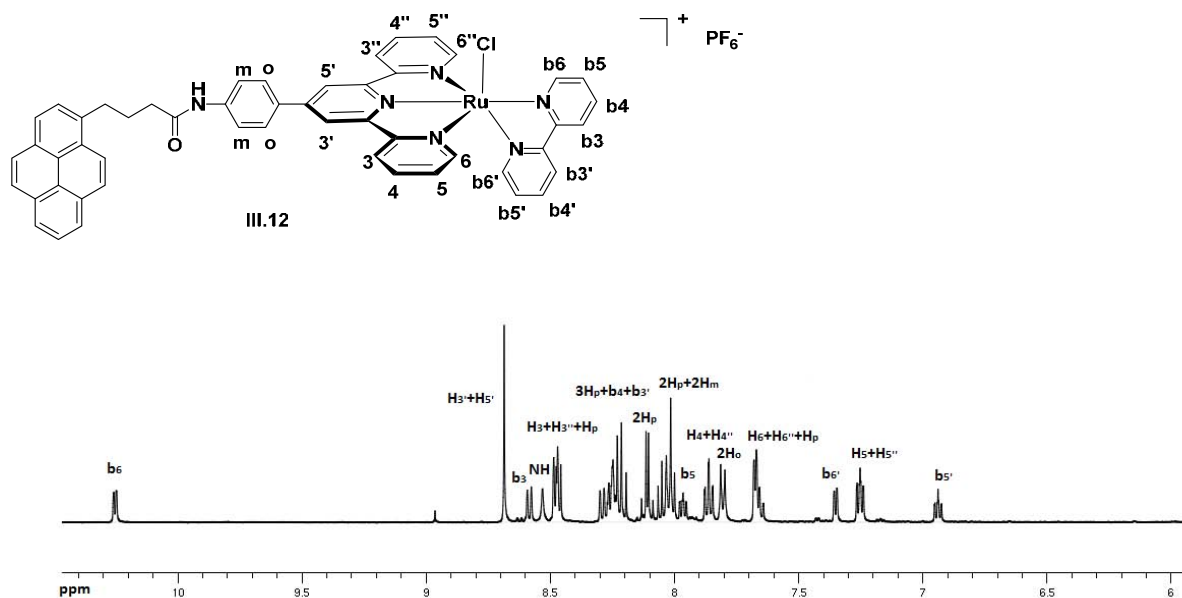


Figure III.4 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe **III.12** dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Ayant caractérisé par RMN les deux complexes **III.12** et **III.13**, nous avons poursuivi l'étude de leurs propriétés électroniques par spectroscopie UV-visible.

- *Spectres UV-visible des complexes **III.11** et **III.12***

Les spectres d'absorption des deux complexes **III.11** et **III.12** dans l'acétonitrile sont présentés sur la figure III.5 et les valeurs des bandes d'absorption dans le tableau III.1.

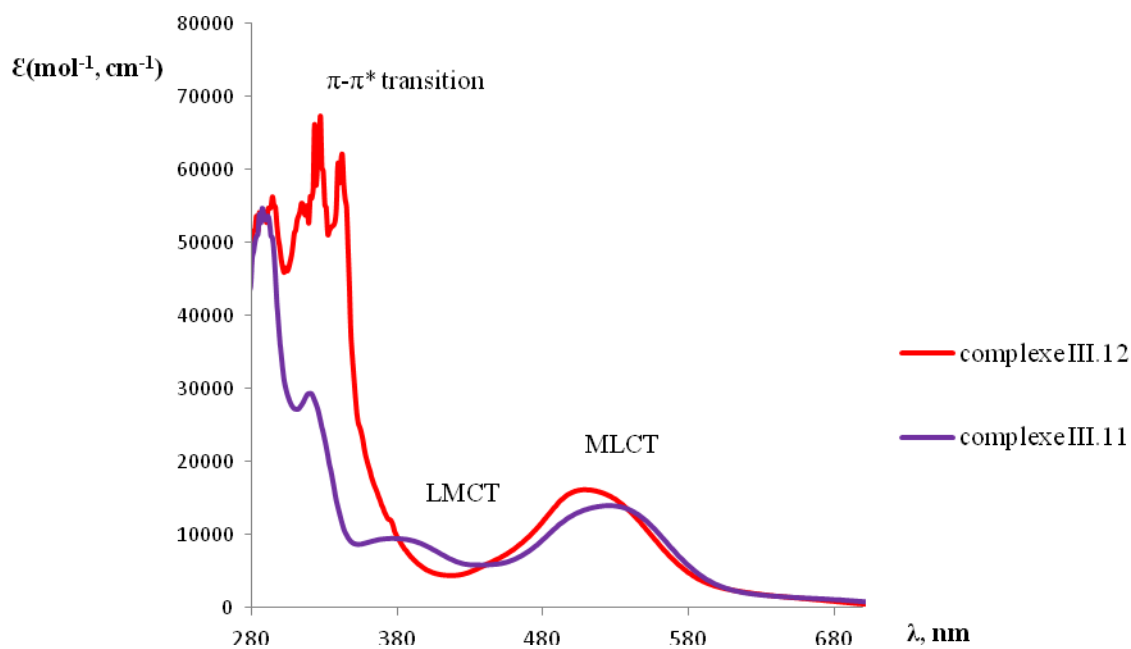


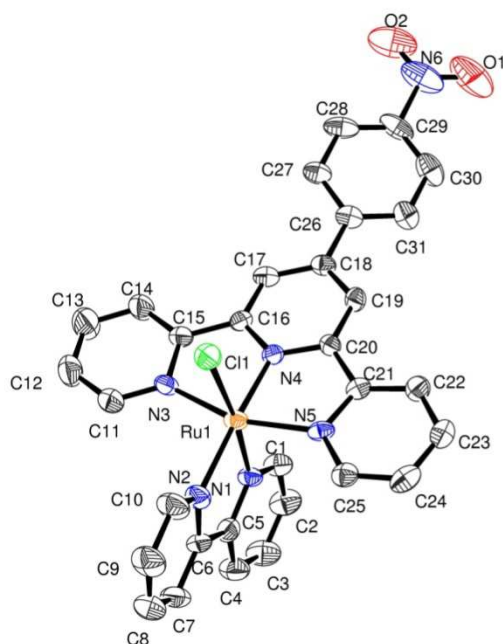
Figure III.5 Spectres UV-visible des complexes III.11 et III.12 dans l'acétonitrile

Complexe	$\pi$ - $\pi^*$ transition	LMCT ( $\pi_L$ - $d\sigma_M^*$ )	MLCT( $d\pi_M$ - $\pi_L^*$ )
	$\lambda$ nm, ( $\epsilon$ , mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ nm, ( $\epsilon$ , mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ nm, ( $\epsilon$ , mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
<b>III.11</b>	284 (53906)	387 (9254)	525 (13911)
	318 (29180)		
<b>III.12</b>	294 (56227)	non observé	506 (16032)
	327 (67231)		
	342 (62015)		

Tableau III.1 Données UV-visible des complexes III.11 et III.12

Les bandes intenses dans la région ultra-violette du spectre d'absorption correspondent aux transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  des ligands terpyridine et bipyridine entre 200-350 nm. Pour le complexe **III.11** nous avons observé une bande à 387 nm qui correspond à la transition ( $\pi\text{-d}\sigma_{\text{M}}^*$ ) du chlore vers le ruthénium. Dans la région visible, nous avons une bande intense à 525 nm et 506 nm pour **III.11** et **III.12** respectivement, qui correspond à la transition MLCT. Ces  $\lambda_{\text{max}}$  sont caractéristiques des complexes du type  $[\text{Ru}(\text{terpy}')(\text{bipy})\mathcal{L}]$  et sont proches de celles de la littérature.<sup>8</sup> Le déplacement hypsochrome de 19 nm du complexe **III.12** par rapport au complexe **III.11** est dû à la terpyridine, qui n'a pas le même substituant sur le noyau central.

Par diffusion lente d'éther dans une solution du complexe  $[\text{RuCl}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})][\text{PF}_6]$  **III.11** dans l'acétonitrile nous avons obtenu des cristaux qui ont été étudiés par diffraction des rayons X (figure III.6).



**Figure III.6** ORTEP de la structure du cation **III.11**.

*Les atomes d'hydrogène ont été omis.*

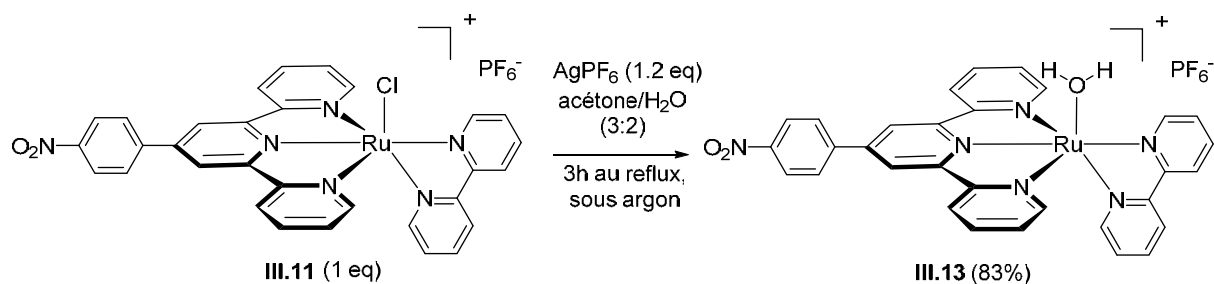
D'après la structure DRX, le complexe possède une géométrie octaédrique déformée où le ligand terpyridine occupe trois sites de coordination méridionale, le ligand bipyridine est perpendiculaire au plan de la terpyridine et l'atome du chlore est en position *trans* par rapport à un atome d'azote de la bipyridine N(1).

En raison de contraintes géométriques imposées par le ligand tridenté, l'angle N(3)-Ru-N(5), où N(3) et N(5) sont les deux azotes terminaux de la terpyridine, est de  $159.88^\circ$ , ce qui est loin d'être  $180^\circ$  pour la géométrie octaédrique idéale. De plus, la longueur de liaison entre l'atome d'azote central de la terpyridine N(4) et le ruthénium N(4)-Ru est plus petite ( $0.113 \text{ \AA}$ ) que les deux autres distances N(3)-Ru et N(5)-Ru dans la terpyridine. Ce phénomène a été également observé pour d'autres complexes  $[\text{Ru(II)(terpy)}]$ .<sup>9,10</sup> De même, à cause de contraintes stériques de la bipyridine après coordination, la longueur de la liaison Ru-N(2) est plus longue que Ru-N(1).<sup>11</sup>

La suite de notre approche consiste en la synthèse de l'agrafe : le complexe  $[\text{Ru(terpy)(bipy)(H}_2\text{O)}]^{2+}$  qui sera le lien entre le support et le catalyseur dans le cadre de notre projet.

### 2.3 Synthèse de l'agrafe $[\text{Ru(terpy-Ph-NO}_2\text{)(bipy)(H}_2\text{O)}]^{2+}$

Le complexe  $[\text{Ru(terpy-Ph-NO}_2\text{)(bipy)(H}_2\text{O)}]^{2+}$  a été préparé d'après la méthode décrite dans la littérature avec quelques changements.<sup>12</sup> La synthèse du complexe est présentée ci-dessous (schéma III.6).



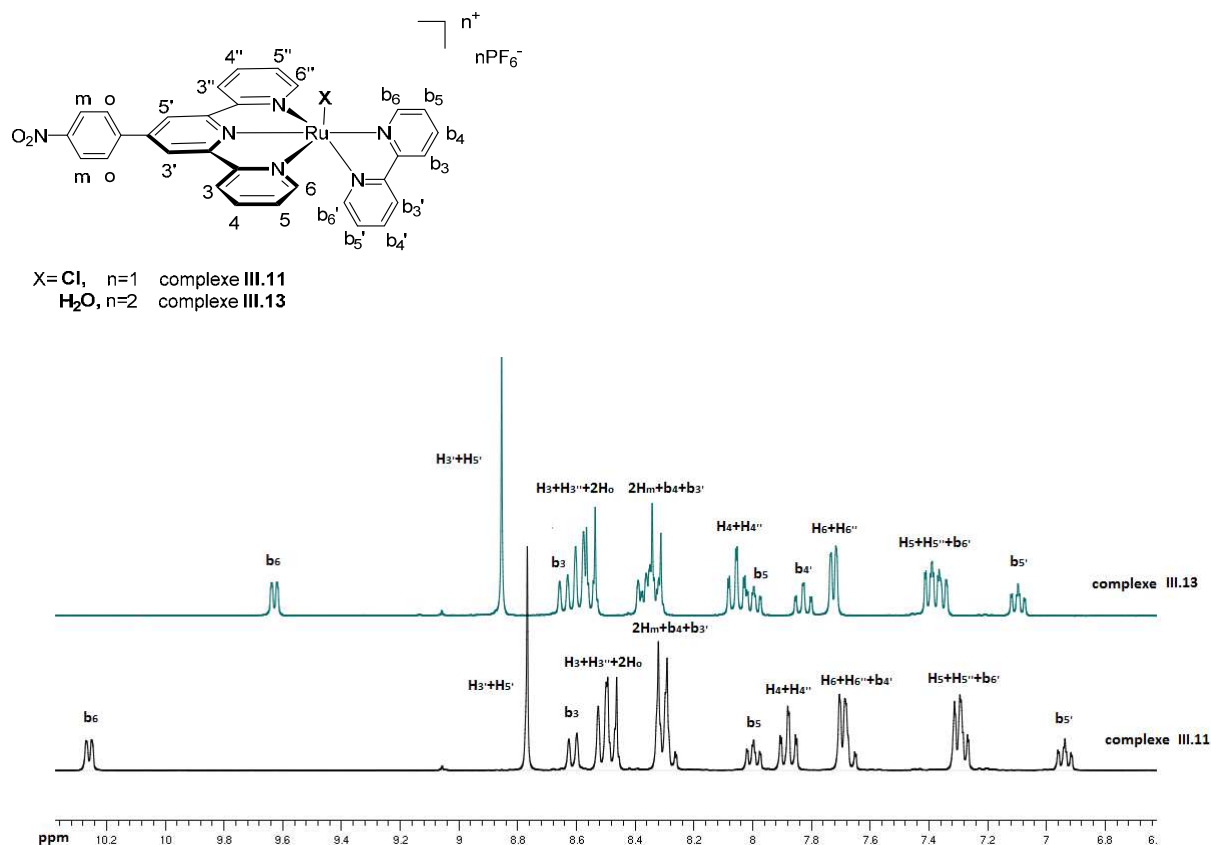
**Schéma III.6 Synthèse du complexe  $[\text{Ru(terpy)(bipy)(H}_2\text{O)}]^{2+}$  III.13**

La réaction entre le complexe **III.11** et le sel d'argent  $\text{AgPF}_6$  dans un mélange acétone/ $\text{H}_2\text{O}$  fournit le complexe  $[\text{Ru(terpy-Ph-NO}_2\text{)(bipy)(H}_2\text{O)}]^{2+}$  avec 83% de rendement. Le rendement élevé et la purification plus simple du précurseur **III.11** par rapport à son analogue **III.12**, portant une fonction pyrène, nous ont conduits à utiliser ce complexe précurseur pour la synthèse de l'agrafe modèle. De plus, les premières études de faisabilité du switch photochimique ont été réalisées dans la solution sans support.

Le complexe **III.13** a été caractérisé par RMN, spectrométrie de masse et spectroscopie UV-visible.

- *Spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe III.13*

Le spectre RMN du complexe [Ru(terpy-Ph-NO<sub>2</sub>)(bipy)(H<sub>2</sub>O)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> **III.13** a été comparé avec celui du complexe [RuCl(terpy-Ph-NO<sub>2</sub>)(bipy)][PF<sub>6</sub>] **III.11** et les deux spectres sont présentés ci-dessous. (figure III.7).

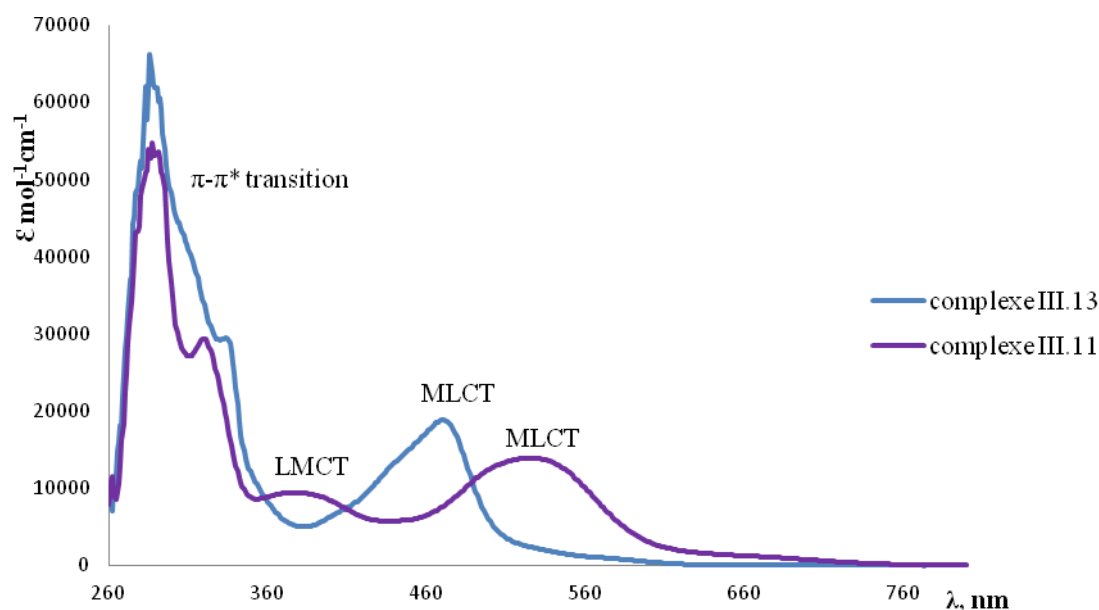


**Figure III.7** RMN <sup>1</sup>H des deux complexes **III.11** et **III.13** dans CD<sub>3</sub>CN

D'après le spectre RMN <sup>1</sup>H des deux complexes, le déplacement chimique du proton **b**<sub>6</sub> qui est en *ortho* de l'atome azote, dépend fortement du ligand monodente  $\mathcal{L}$  du complexe [Ru(terpy-Ph-NO<sub>2</sub>)(bipy) $\mathcal{L}$ ]<sup>n+</sup>. Ce proton est à champ plus fort dans **III.13** (9.64 ppm) que dans **III.11** (10.27 ppm). L'atome d'oxygène est moins électronégatif que le chlore donc attire les électrons moins fortement, ce qu'explique le déplacement chimique plus faible du proton **b**<sub>6</sub>. Pour les autres protons du complexe **III.13** nous n'avons pas observé de changements de déplacement significatifs.

- *Spectre UV-visible du complexe III.13*

Les spectres d'absorption des complexes **III.11** et **III.13** dans l'acétonitrile sont présentés ci-dessous (figure III.8).



**Figure III.8 Spectres UV-visible des complexes III.11 et III.13 dans l'acétonitrile**

D'après le spectre UV-visible, les deux complexes **III.11** et **III.13** ont les mêmes bandes d'absorption dans la région des ultra-violets qui correspondent aux transitions  $\pi-\pi^*$  des terpyridine et bipyridine. Par contre, la bande de la transition MLCT est à 469 nm pour le complexe **III.13** et à 524 nm pour le complexe **III.11**. Ce déplacement hypsochrome de 55 nm du complexe **III.13** est dû au remplacement du ligand chlorure par une molécule d'eau conduisant au changement de l'énergie de l'orbitale moléculaire  $d\pi_M$  du ruthénium.

Dans cette partie nous avons présenté la synthèse des ligands terpyridine et de leurs complexes de ruthénium (III) et (II) obtenus avec des rendements variables. Les complexes de type  $[\text{RuCl}(\text{terpy}')(\text{bipy})]^+$  ont été caractérisés par spectroscopies RMN et UV-visible. Sur les spectres d'absorption des complexes du ruthénium (II) nous observons dans la région visible la bande d'adsorption de type MLCT caractéristique pour ce type de complexes. De plus, nous avons synthétisé et caractérisé le complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy}-\text{Ph}-\text{NO}_2)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  qui est un modèle de l'agrafe entre le support et le catalyseur.

La suite de notre étude impliquait alors la synthèse du complexe modèle pour le test du switch photochimique.



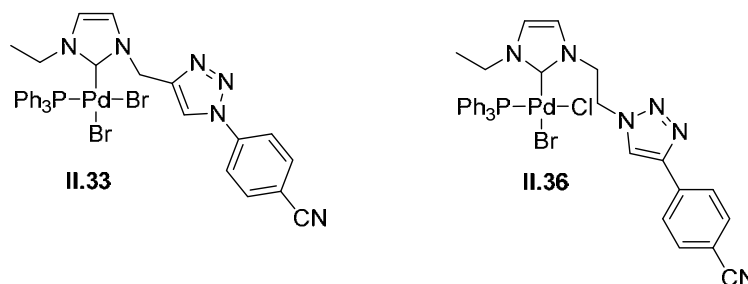
### 3. Faisabilité du switch photochimique

#### 3.1 Test du switch photochimique sur le complexe modèle $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bipy})(\text{R-CN})]^{2+}$

Au tout début de ce chapitre, nous avons indiqué que les complexes de type  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bipy})\mathcal{L}]^{2+}$  peuvent sous irradiation expulser le ligand  $\mathcal{L}$  et coordiner une molécule de solvant. Dans cette partie, nous allons décrire les premiers tests de faisabilité du switch photochimique sur un complexe modèle du ruthénium et les essais de synthèse du complexe bimétallique de type  $[\text{Ru}(\text{PhCN})\text{-Pd}(\text{NHC})]$  qui représente le catalyseur associé à l'agrafe.

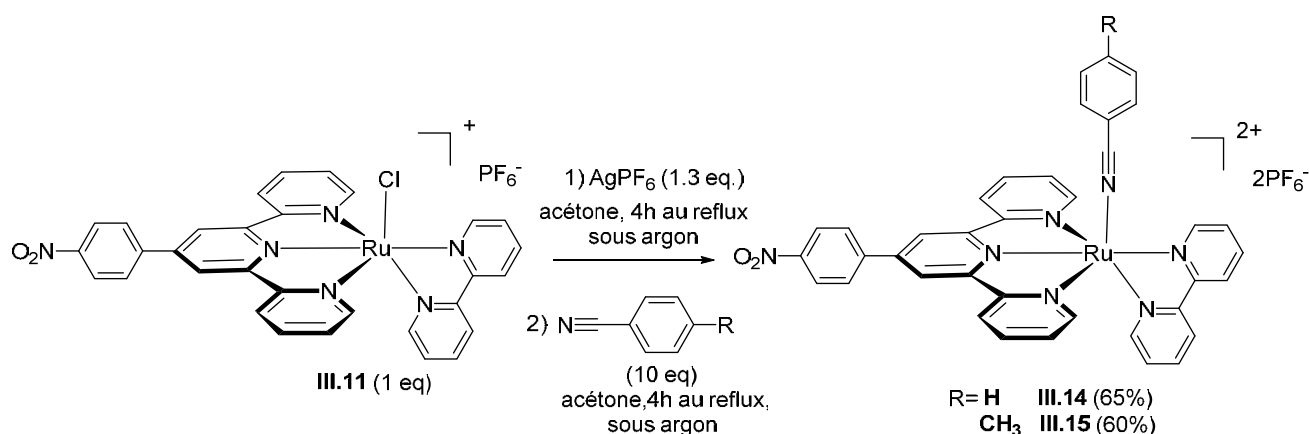
##### 3.1.1 Synthèse du complexe modèle

Dans le deuxième chapitre de la thèse nous avons synthétisé les complexes Pd-NHC-triazoles avec différentes fonctions sur le triazole, en particulier les deux complexes **II.33** et **II.36** comportant une fonction CN. Les structures des deux complexes portant une fonction nitrile sont représentées sur la figure III.9.



**Figure III.9** Structure des complexes **II.33** et **II.36** portant une fonction CN

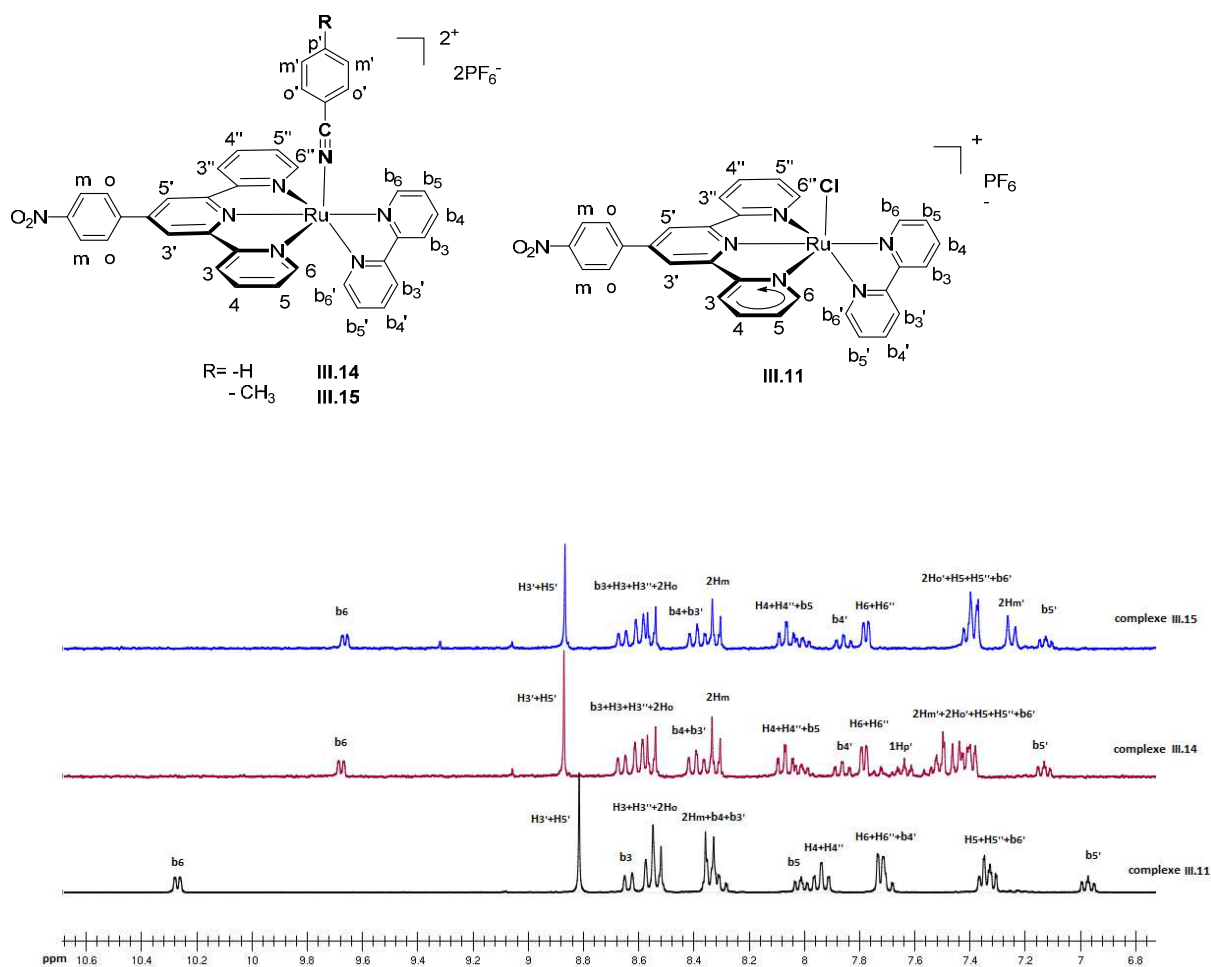
Comme détaillé sur le schéma III.1, ce type de complexe devrait pouvoir être accroché sur l'agrafe  $[\text{Ru}(\text{terpy}')(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , en chauffant, par le biais de la fonction CN à la fin de catalyse conduisant ainsi à une hétérogénéisation du catalyseur permettant de le séparer des produits. L'homogénéisation du catalyseur pourrait par la suite se faire par irradiation pour initier une nouvelle réaction catalytique. Tout d'abord, pour vérifier si le complexe du ruthénium (II) peut expulser le catalyseur de palladium sous irradiation, nous avons cherché à synthétiser le complexe modèle  $[\text{Ru}(\text{terpy}')(\text{bipy})(\text{R-CN})]^{2+}$  dans lequel le ligand R-CN comporte la fonction CN liée au ruthénium. Pour être proche de la structure des catalyseurs du palladium, nous avons choisi le benzonitrile et le p-méthyl-benzonitrile comme ligands R-CN. La synthèse de ces deux complexes modèles  $[\text{Ru}(\text{terpy}')(\text{bipy})(\text{R-CN})]^{2+}$  est présentée ci-dessous (schéma III.7)

Schéma III.7 Synthèse des complexes de type  $[\text{Ru}(\text{terpy}')(\text{bipy})(\text{R-CN})]^{2+}$ 

La réaction de **III.11** avec le sel d'argent et un excès de ligand R-CN nous a permis d'effectuer la substitution du ligand chlorure par le benzonitrile (**III.14**) ou le p-méthylbenzonitrile (**III.15**).<sup>13</sup> Les complexes obtenus ont été purifiés par chromatographie flash sur alumine et de bons rendements de 65% et 60% (pour **III.14** et **III.15** respectivement) ont été obtenus. Les deux produits ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , spectrométrie de masse et spectroscopie UV-visible.

- Spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes **III.14** et **III.15**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes  $[\text{Ru}(\text{terpy}-\text{Ph}-\text{NO}_2)(\text{bipy})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})]^{2+}$  **III.14** et  $[\text{Ru}(\text{terpy}-\text{Ph}-\text{NO}_2)(\text{bipy})(\text{p-Me}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})]^{2+}$  **III.15** ont été comparé avec celui du complexe  $[\text{RuCl}(\text{terpy}-\text{Ph}-\text{NO}_2)(\text{bipy})]^+$  **III.11** et ils sont présentés ci-dessous (figure III.10).

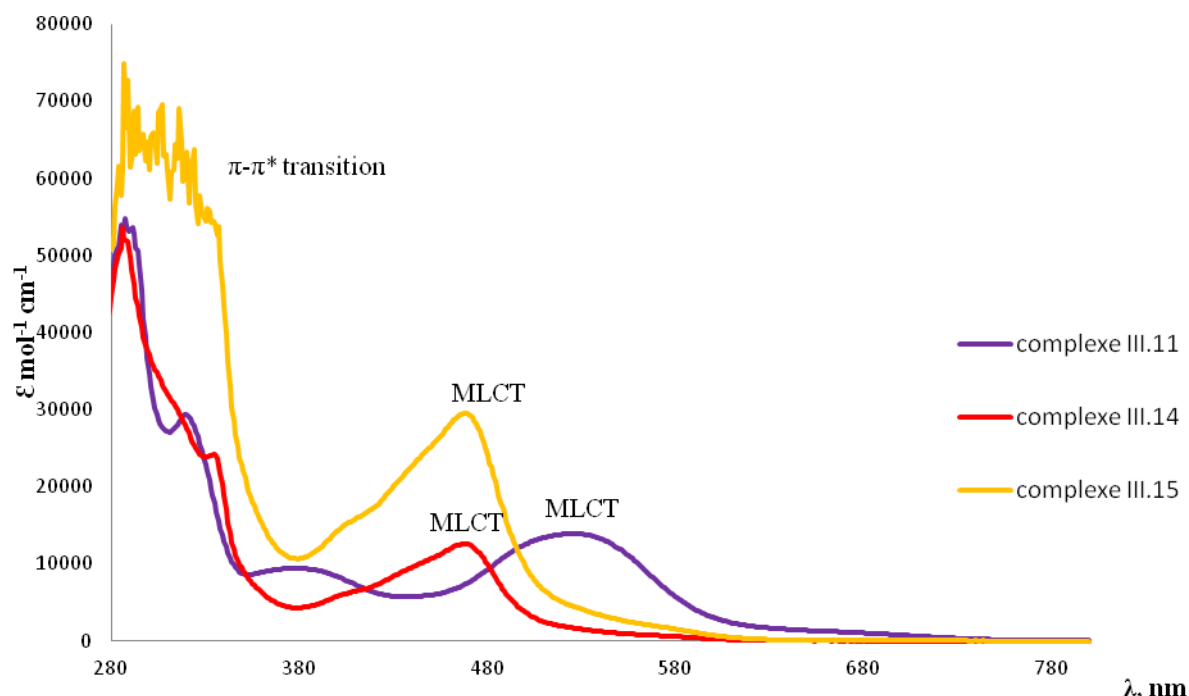


**Figure III.10** Spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes **III.11**, **III.14** et **III.15** dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Comme pour les complexes de ruthénium précédents, le déplacement chimique du proton  $\mathbf{b}_6$  dépend fortement du ligand monodente : (i) Cl pour **III.11**, (ii)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  pour **III.14** et (iii)  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CN}$  pour **III.15**. Lorsque l'atome de chlore est remplacé par un ligand benzonitrile, le déplacement chimique du proton  $\mathbf{b}_6$  se déplace vers les champs forts, de 10.27 ppm dans le complexe **III.11** à 9.68 ppm dans les complexes **III.14** et **III.15**. Le proton  $\mathbf{b}_6$  se trouve du même côté que le benzonitrile et l'effet de blindage peut être lié au noyau phényle. Pour les autres protons des complexes **III.14** et **III.15** nous n'avons pas observé de changement de déplacement chimique significatif. De plus nous avons 27 protons dans la zone aromatique pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})]^{2+}$  **III.14** et 26 protons pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CN})]^{2+}$  **III.15**.

- Spectres UV-visible des complexes **III.14** et **III.15**

Les trois spectres UV-visible sont présentés ci-dessous pour comparer les propriétés électroniques des complexes (figure III.11).



**Figure III.11** Spectres UV-visible des complexes **III.11**, **III.14** et **III.15** dans l'acétonitrile

D'après le spectre UV-visible, les trois complexes ont les mêmes bandes d'absorption dans la région des ultra-violets qui correspondent aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  des ligands terpyridine et bipyridine. Par contre, pour les complexes **III.14** et **III.15** la transition MLCT ( $d\pi_M-\pi_L^*$ ) est à 463 nm et pour **III.11** à 524 nm. Ce déplacement hypsochrome de 61 nm du  $\lambda_{\max}(\text{MLCT})$  des complexes **III.14** et **III.15** est dû au remplacement du ligand chlore par un ligand benzonitrile conduisant au changement de l'énergie de l'orbitale  $d\pi$  du ruthénium.

La longueur d'onde des bandes MLCT est déterminée par l'énergie des orbitales  $d\pi_M$  qui peut être modifiée en fonction du caractère donneur ou accepteur du ligand  $\mathcal{L}$ . Plus le ligand est  $\sigma$ -donneur, plus la bande d'absorption MLCT se décale dans la région des longueurs d'ondes plus grandes correspondant à des énergies plus faibles. Le ligand chlore est plus  $\sigma$ -donneur que le ligand benzonitrile, ce qui explique la différence observée pour la bande MLCT : 524 nm pour le complexe **III.11** et 463 nm pour les complexes **III.14** et **III.15**.

Par ailleurs, nous avons obtenu les cristaux du complexe **III.14** après diffusion lente de diisopropyl-éther dans une solution d'acétonitrile (figure III.12). Cette recrystallisation dans l'acétonitrile conduit cependant à un échange de ligand nitrile et à la formation du complexe **III.14'** (schéma III.8).

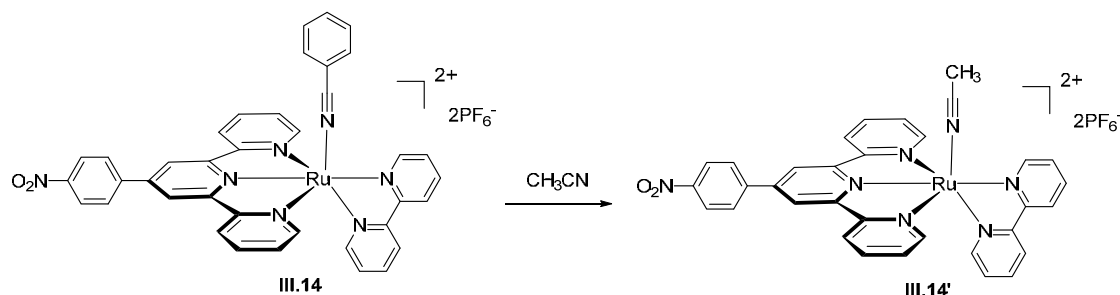


Schéma III.8 Formation du complexe III.14'

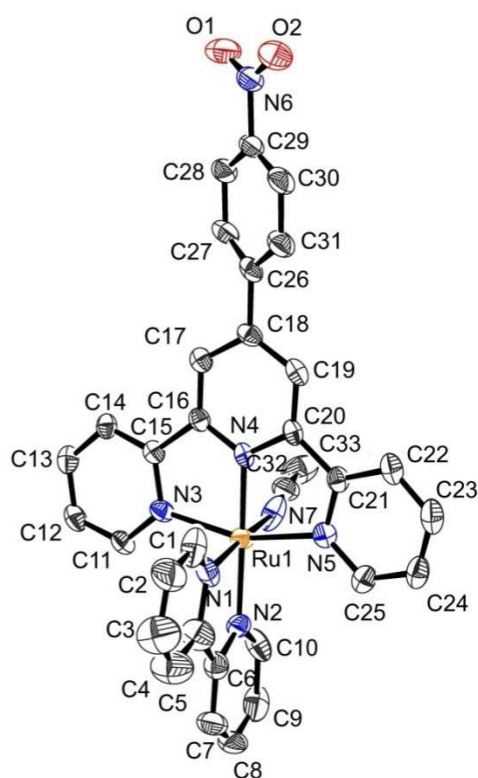


Figure III.12 Représentation ORTEP de la structure du cation III.14'

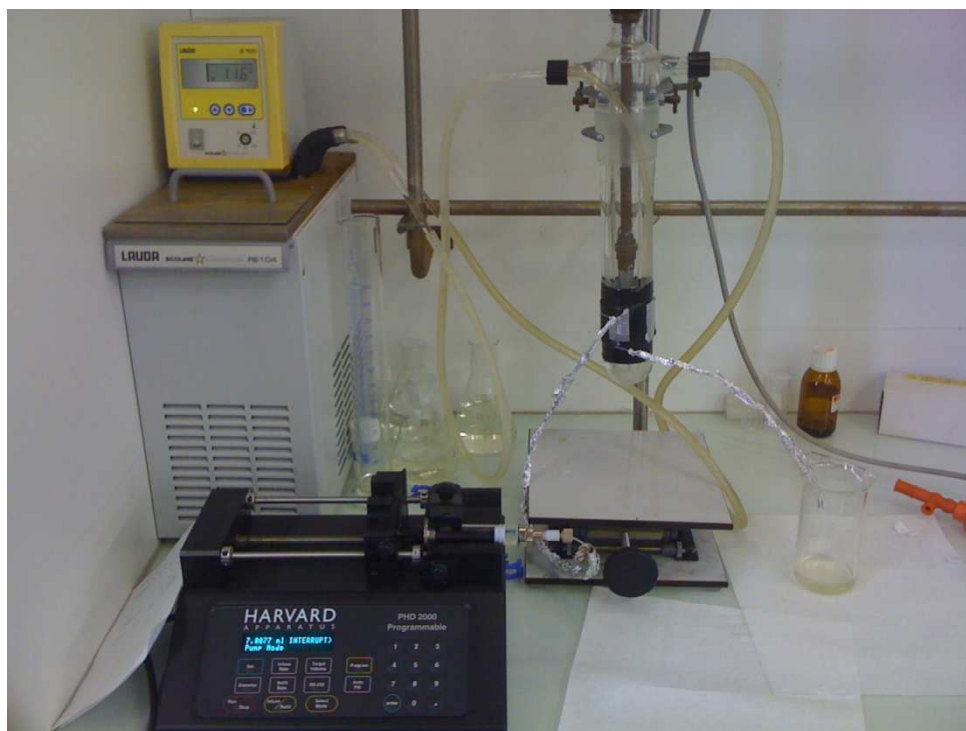
*Les atomes d'hydrogène ont été omis.*

Comme dans la structure DRX précédente (figure III.6), le complexe **III.14'** possède une géométrie octaédrique déformée avec un angle N(3)-Ru-N(5) de 159.3°, où N(3) et N(5) sont les deux azotes terminaux de la terpyridine. Les distances N-Ru entre le ruthénium et les deux atomes d'azote terminaux de la terpyridine sont presque identiques : (i) N(3)-Ru=2.069 Å et (ii) N(5)-Ru=2.077 Å. Comme pour le complexe **III.11**, la distance N-Ru entre l'atome d'azote central de la terpyridine et le ruthénium N(4)-Ru est plus petite que les deux autres N(3)-Ru et N(5)-Ru. La longueur de la liaison Ru-N(2) reste plus longue que Ru-N(1) comme observé pour le complexe **III.11** avec l'atome de chlore en position axiale. De plus, la distance entre l'atome d'azote de l'acétonitrile et le métal N(7)-Ru est 2.052 Å. Finalement, il n'y a pas de différences significatives entre les longueurs de liaison du complexe **III.14'** et les complexes analogues du type  $[\text{Ru}(\text{terpy}')(\text{bipy})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$  décrits dans la littérature.<sup>8,14</sup>

Ayant caractérisé le complexe modèle  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})]^{2+}$ , nous avons effectué le test d'irradiation de ce complexe.

### 3.1.2 Irradiation

Les tests photochimiques ont été réalisés dans un microréacteur en régime continu avec une lampe à vapeur de mercure (HPK 125W, Heraeus ®). Les caractéristiques du microréacteur sont présentées ci-dessous (figure III.13).



Tube PFE transparent aux UV

Diamètre interne : 508  $\mu\text{m}$

Longueur : 4 m

Longueur irradiée : 508  $\mu\text{m}$

Q : débit

V : volume du réacteur = 0,81 mL

$\tau$  : temps de séjour

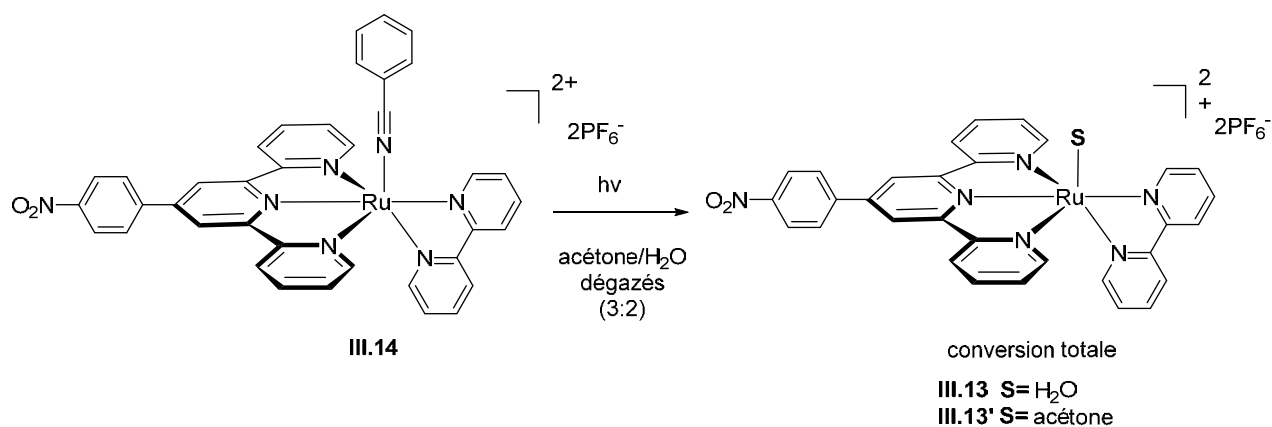
$$Q = \frac{V}{\tau}$$

### Figure III.13 Caractéristiques du microréacteur utilisé pour l'irradiation

Les avantages d'une irradiation en continu dans le microréacteur sont:

- L'efficacité du transfert radiatif via la réduction d'échelle du réacteur (longueur irradiée 508  $\mu\text{m}$ )
- La possibilité de réaliser des expériences sur de faibles quantités (volume du réacteur V = 0.8 mL)

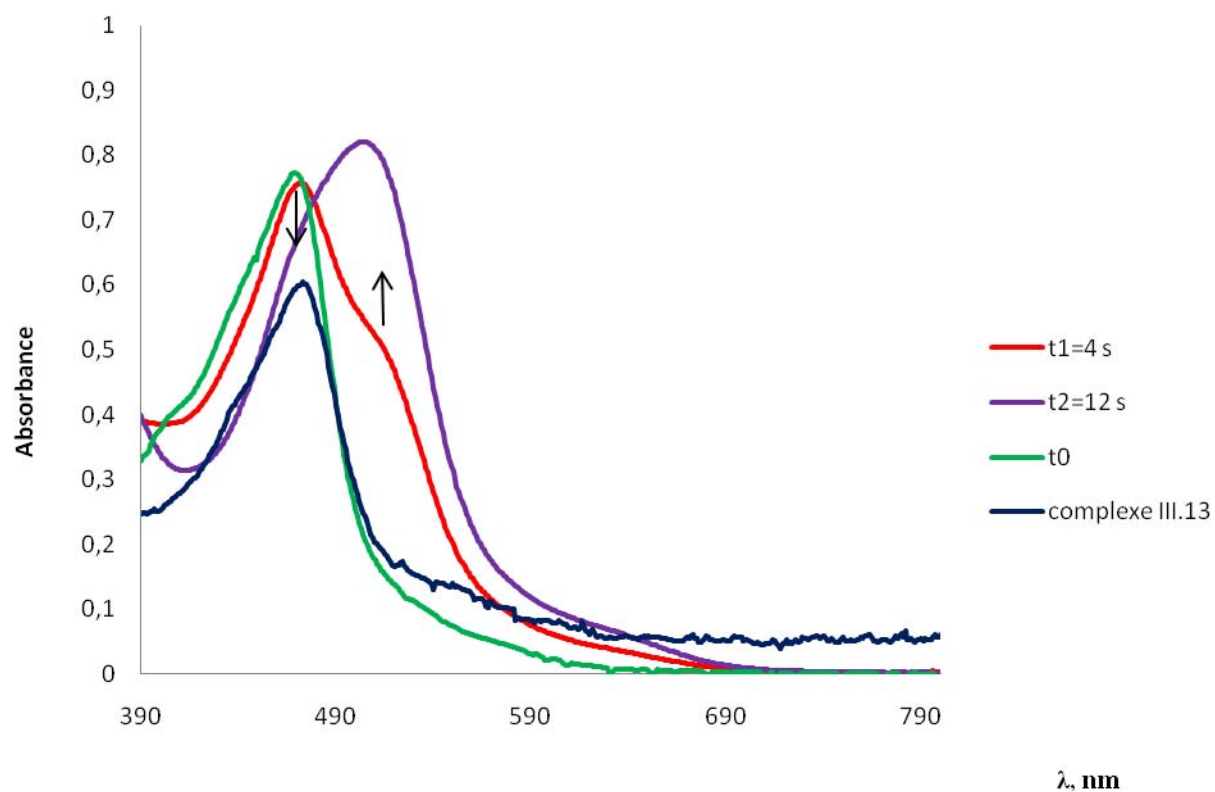
Une solution du complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bipy})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})]^{2+}$  (**III.14**) dans le mélange de solvants dégazés acétone/ $\text{H}_2\text{O}$  (3:2,7 mL) est placée dans la seringue du microréacteur. Il est ainsi possible, en réglant le débit de la solution dans le microréacteur, de faire varier le temps de séjour dans le réacteur qui correspond au temps d'irradiation de la solution. Nous avons travaillé à concentration faible ( $c = 1.65 \text{ mmol/L}$ ), car le complexe **III.14** se solubilise mal dans la solution acétone/ $\text{H}_2\text{O}$ .



### Schéma III.9 Irradiation du complexe $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})][\text{PF}_6]_2$ **III.14**

La réaction de substitution photochimique du ligand benzonitrile du complexe **III.14** a été étudiée à deux débits différents dans le microréacteur, 12 mL/min et 4 mL/min, correspondant à  $t_1 = 4$  s et  $t_2 = 12$  s de temps d'irradiation respectivement (figure III.14). Après 4 s d'irradiation de la solution, nous avons enregistré le spectre d'absorption noté  $t_1$  (spectre rouge). Sur ce spectre, nous observons deux bandes d'absorption : la première à  $\lambda_{\text{max}} = 463$  nm correspond au complexe initial  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})]^{2+}$  **III.14** et une deuxième apparaît à  $\lambda_{\text{max}} = 503$  nm. Après 12 s d'irradiation (spectre violet noté  $t_2$ ), nous observons toujours deux bandes d'absorption : une à  $\lambda_{\text{max}} = 469$  nm qui correspond au complexe du ruthénium aqua  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  **III.13** et une autre à  $\lambda_{\text{max}} = 503$  nm que nous attribuons au complexe du ruthénium avec l'acétone  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{acétone})]^{2+}$  **III.13'** (schéma III.9). Finalement, la réaction de photo-substitution du ligand benzonitrile par une molécule de solvant est totale et conduit à la formation du mélange des deux complexes (i)  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  **III.13** et (ii)  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{acétone})]^{2+}$  **III.13'**.



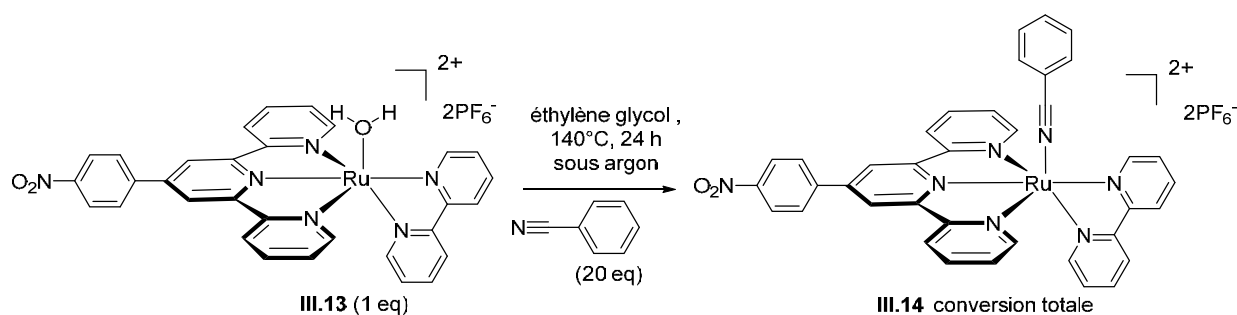


**Figure III.14 Spectre UV-visible de la solution de III.14 à différents temps d'irradiation.**

Encouragés par ces résultats, nous avons testé la recoordination du ligand expulsé (benzonitrile) en chauffant le complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  en présence de benzonitrile.

### 3.1.3 Recomplexation par chauffage

Le principe du switch photochimique consiste en l'expulsion du ligand sous irradiation puis à sa recoordination sous chauffage. Pour valider ce principe, nous avons chauffé le complexe du ruthénium  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  **III.13** en présence de benzonitrile (schéma III.10).<sup>15</sup>



**Schéma III.10 Synthèse du complexe III.14 par recoordination du benzonitrile sur le complexe III.13**

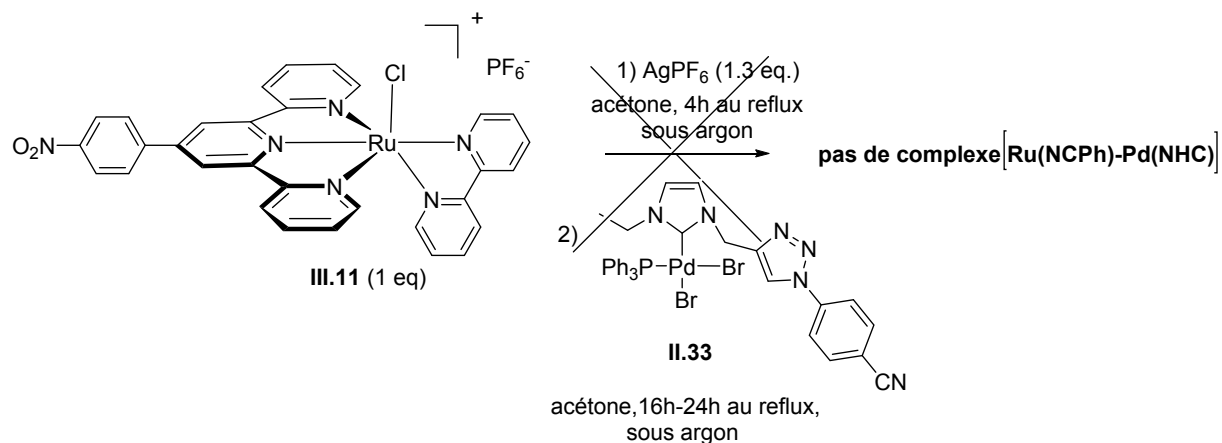
Une solution du complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  **III.13** initialement rose dans l'éthylène glycol devient orange par chauffage en présence de benzonitrile. Au bout de 24 heures, nous avons observé la substitution totale de la molécule d'eau par le ligand benzonitrile. Cette réaction nécessite néanmoins une température élevée, un temps long et un excès de ligand.

Après cette validation partielle de la faisabilité du switch (expulsion du ligand sous irradiation et recoordination du ligand en chauffant) nous avons tenté le greffage du catalyseur sur l'agrafe modèle  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .

### 3.2 Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{NCPH})\text{-Pd}(\text{NHC})]^{2+}$

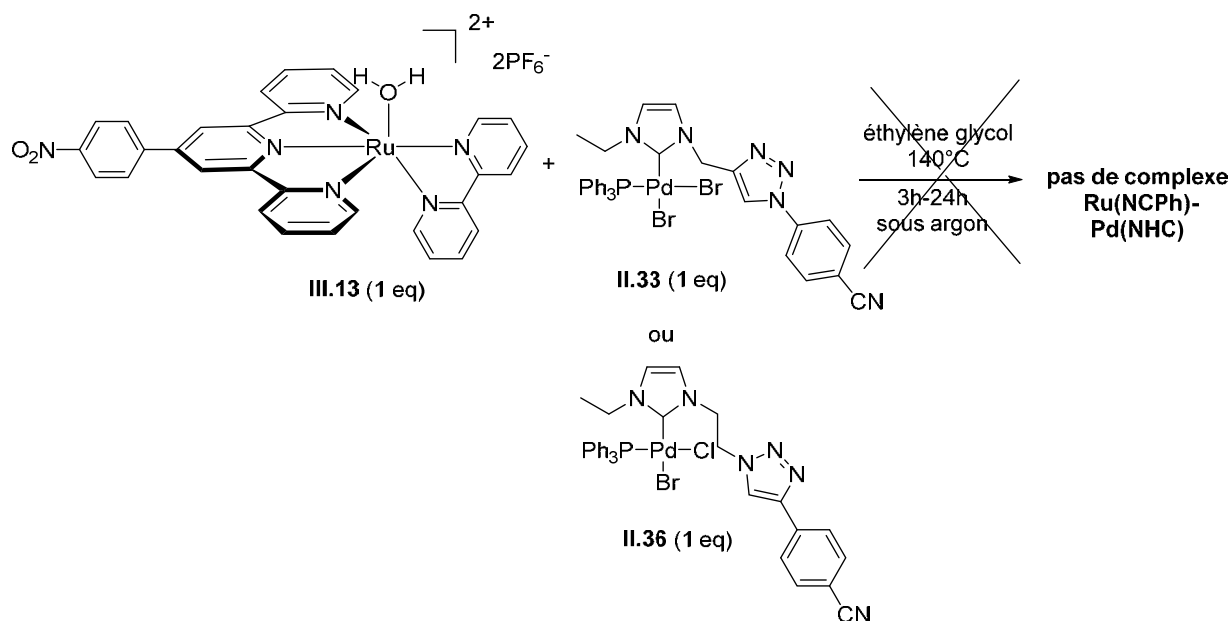
Deux stratégies différentes ont été utilisées pour greffer les catalyseurs de type  $[(\text{NCPH})\text{-Pd}(\text{NHC})]$  **II.33** et **II.36** (figure III.1) sur le complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})\text{X}]^{n+}$  où le X est un ligand monodente.

Premièrement, nous avons utilisé la méthode que nous avons appliquée pour la synthèse du complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})]^{2+}$  **III.14** (schéma III.11).<sup>13</sup>



**Schéma III.11 Première méthode utilisée pour la synthèse du complexe  
[Ru(NCPh)-Pd(NHC)]**

La réaction du complexe  $[\text{RuCl}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})]^+$  **III.11** avec un excès de sel d'argent puis avec 1 éq. du catalyseur **II.33** ne permet pas de former le complexe bimétallique désiré  $[\text{Ru}(\text{NCPh})\text{-Pd}(\text{NHC})]$ , même après 16 heures ou 24 heures au reflux de l'acétone. Sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  à la fin de la réaction, nous avons observé 22H aromatiques qui correspondent au complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})\mathcal{L}]^{2+}$  où  $\mathcal{L}$  est une molécule du solvant (acétone). Ceci peut s'expliquer par la solubilité partielle du complexe de palladium même à température élevée dans l'acétone, ce qui diminue la possibilité de substituer la molécule de solvant par la fonction nitrile du complexe (NCPh)-Pd(NHC). D'après ces résultats, nous avons changé la stratégie en utilisant le complexe agrafe  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  **III.13** pour attacher les catalyseurs du palladium **II.33** ou **II.36**. Pour cela, nous avons utilisé la méthode qui était décrite dans la littérature<sup>15</sup> et que nous avons utilisée pour effectuer la recoordination du benzonitrile sur le complexe agrafe dans la partie 3.1.3 (schéma III.10). La réaction entre les deux complexes  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  **III.13** et **II.33** ou **II.36**  $[(\text{NCPh})\text{-Pd}(\text{NHC})]$  dans l'éthylène-glycol à des temps variés (3h-24h) ne permet pas d'obtenir le complexe bimétallique attendu dans lequel le catalyseur est accroché à l'agrafe (schéma III.12). Une explication potentielle serait que la température élevée et le temps de réaction long conduisent à la dégradation partielle du catalyseur du palladium et diminuent ainsi la possibilité de substituer la molécule d'eau du complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  **III.13** par la fonction CN du catalyseur  $[(\text{NCPh})\text{-Pd}(\text{NHC})]$  **II.33** ou **II.36**.



**Schéma III.12** Deuxième méthode utilisée pour la synthèse du complexe [Ru(NCPh)-Pd(NHC)]

D'autres essais devront donc être effectués en changeant, par exemple, la fonction benzonitrile du complexe de palladium par une fonction pyridine pour le greffage sur l'agrafe [Ru(terpy-Ph-NO<sub>2</sub>)(bipy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>.

#### 4. Vers le greffage de l'agrafe métallique sur les nanotubes de carbone : résultats préliminaires

Les nanotubes de carbone (CNTs) ont des propriétés diverses telles que 1) une stabilité chimique et thermique, 2) une bonne conductivité, 3) une bonne résistance en milieu basique et acide et 4) la possibilité d'être fonctionnalisés par une large gamme de réactifs chimiques. Il existe trois méthodes principales de modification de la surface des nanotubes : (i) le greffage covalent sur la surface des nanotubes via formation de liaisons covalentes entre le support et des molécules, (ii) l'adsorption non-covalente de molécules sur la surface des nanotubes ou (iii) la fonctionnalisation à l'intérieur de la cavité des nanotubes.<sup>16</sup> Nous avons choisi d'utiliser les deux premières approches pour attacher l'agrafe sur les nanotubes de carbone.

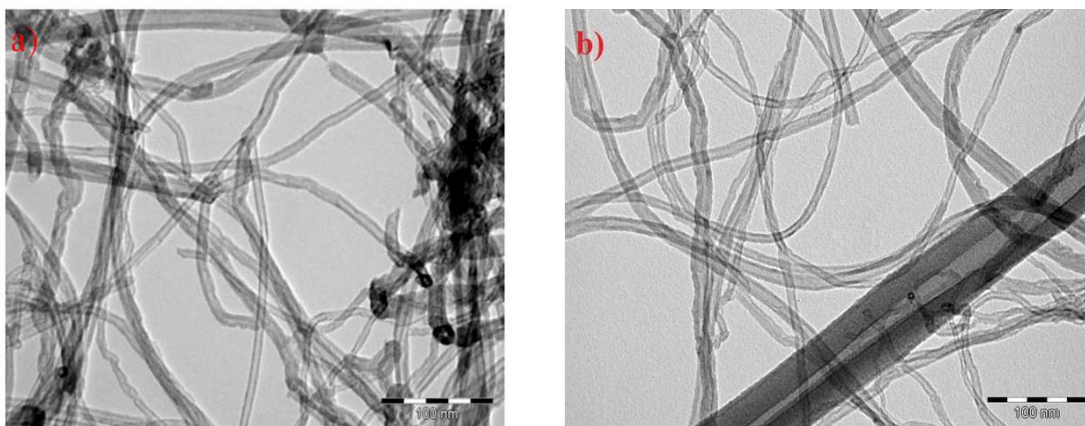
## 4.1 Greffage covalent à partir du sel de diazonium

D'après la littérature, il existe de nombreuses façons de greffer de manière covalente des réactifs chimiques sur la surface des nanotubes parmi lesquels figurent : la fonctionnalisation par des groupes carboxyliques après traitement des CNTs avec un acide fort sous des conditions oxydantes,<sup>17</sup> l'addition [2+1] de carbènes ou nitrènes sur les CNTs,<sup>18,19</sup> la cycloaddition de Diels-Alder,<sup>20</sup> l'alkylation réductrice ou des addition radicalaires.<sup>21</sup>

La fonctionnalisation des CNTs avec les sels de diazonium est une des méthodes les plus utilisées. A partir d'aniline, on forme le sel de diazonium, puis on transfère les électrons des CNTs au sel de diazonium. Cette réaction fournit finalement des radicaux aryles qui se greffent sur la surface des nanotubes de carbone par liaison covalente. Cette fonctionnalisation peut se faire électrochimiquement ou à température élevée.<sup>22,23</sup> Notre objectif était l'immobilisation de l'agrafe  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NH}_2)(\text{N-N})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  via une liaison covalente sur la surface des CNTs ; nous avons donc commencé par le greffage du ligand terpy-Ph-NH<sub>2</sub>.

### 4.1.1 Préparation des MWCNTs (nanotubes de carbone multi parois)

Les nanotubes de carbone multi parois MWCNTs ont été préparés par dépôt chimique en phase vapeur de l'éthylène sur le catalyseur Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 650°C. Après la synthèse, les nanotubes de carbone contiennent toujours le catalyseur qui est adsorbé sur la surface. La méthode classique de purification est le traitement avec l'acide fort H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> au reflux (140°C) pendant 3 heures.<sup>24</sup> A la fin du traitement, les MWCNTs sont filtrés, lavés avec de l'eau (jusqu'à pH = 6) et séchés à 120 °C pendant 2 jours. Les images des CNTs obtenus avant et après purification sont présentées ci-dessous (figure III.15)

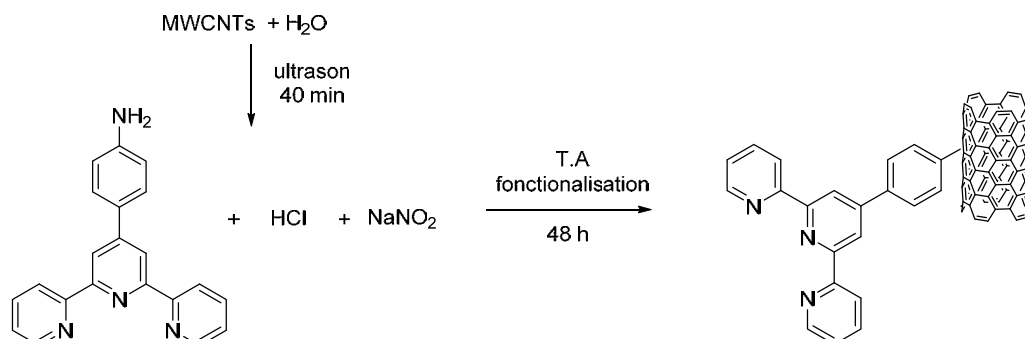


**Figure III.15** Microscopie électronique en transmission de nanotubes de carbone non purifiés (a) et purifiés (b)

Si nous comparons les deux images, les CNTs non purifiés (image a) présentent des particules qui correspondent au catalyseur de fer adsorbé sur la surface ou encapsulé à l'intérieur des CNTs. Sur l'image b, les CNTs après purification ne comportent presque plus de catalyseur ; il est à noter cependant que la purification ne permet pas d'éliminer le fer qui est encapsulé à l'intérieur des nanotubes.

#### 4.1.2 Greffage de la terpyridine sur les MWCNTs.

A partir des CNTS purifiés, nous avons commencé leur modification avec le ligand terpyridine. Le sel de diazonium est généré in situ à partir de l'aniline correspondante. La réaction de formation du sel de diazonium de la terpyridine est présentée ci-dessous (schéma III.13).



**Schéma III.13** Greffage covalent de la terpyridine sur les CNTs via le sel de diazonium

Nous avons effectué divers essais en changeant le rapport de masse entre le support et le ligand et la température de la réaction. Les résultats sont présentés ci-dessous dans le tableau III.2.

essais	température	$Q = \frac{m(\text{ligand})}{m(\text{support})}$	% N après la fonctionnalisation de CNTS <sup>a)</sup>	Valeurs attendues
<b>1</b>	T.A	80%	2.5%	5.9%
<b>2</b>	T.A	67%	2.6%	5.3%
<b>3</b>	(0°C-10°C)	40%	1.9%	3.7%

a) déterminé par analyse élémentaire.

**Tableau III.2 Essais de fonctionnalisation des MWCNTs via le sel de diazonium**

L'analyse élémentaire des CNTs non fonctionnalisés nous a montré l'absence d'azote à la surface du support. D'autre part, un test blanc a été effectué en faisant réagir les CNTs avec le nitrite de sodium (NaNO<sub>2</sub>) en présence d'acide chlorhydrique (HCl) sans ajouter de terpyridine. La réaction a été laissée sous agitation 48 heures à T.A., puis les CNTs ont été lavés et séchés. L'analyse élémentaire de ces CNTs traités sans terpyridine nous a également montré l'absence d'azote à la surface du support. Les pourcentages d'azote non nuls mesurés sur les échantillons de CNTs fonctionnalisés que nous analysons (tableau III.2) correspondent donc bien au greffage des fonctions terpyridines.

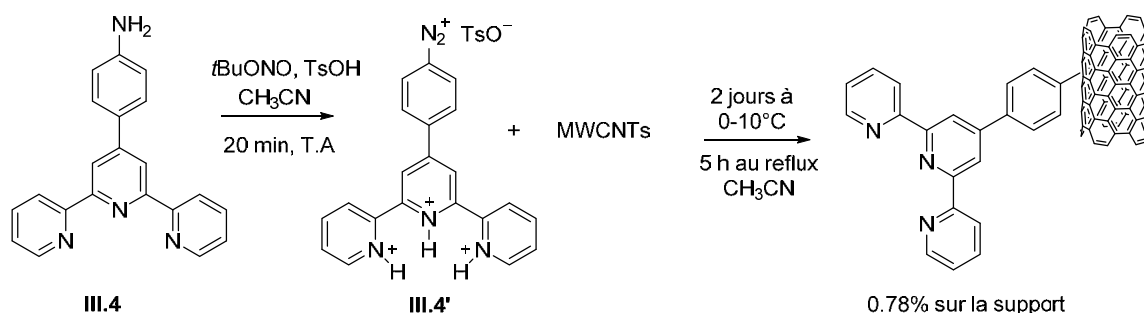
Les résultats du tableau III.2 indiquent que la méthode de fonctionnalisation choisie nous permet d'obtenir des CNTs fonctionnalisés avec des pourcentages d'azote de l'ordre de 2 à 3 %. En revanche, le changement du rapport ligand/support n'influence pas significativement le taux d'azote sur le support et dans tous les cas le taux de fixation de la terpyridine sur les CNTs ne dépasse pas 50% de la terpyridine engagée (rapport entre le taux d'azote mesuré et le pourcentage calculé).

Outre les résultats de l'analyse élémentaire, la stabilité des suspensions de nanotubes fonctionnalisés a été également étudié. Des dispersions dans l'acétonitrile de CNTs non fonctionnalisés et fonctionnalisés par la terpyridine ont été réalisées par traitement aux ultrasons pendant 40 minutes. Après une nuit (figure III.16) les CNTs non fonctionnalisés (à droite) décantent au fond du flacon. Au contraire, les CNTs fonctionnalisés par le ligand terpyridine (deux flacons à gauche) sont restés bien dispersés dans la solution confirmant la présence d'espèces organiques sur la surface des nanotubes de carbone.<sup>25,26</sup>



**Figure III.16 Suspensions de CNTs non fonctionnalisés (à droite) et fonctionnalisés par la terpyridine (deux flacons à gauche) après une nuit.**

Afin d'étudier l'influence de la stabilité du sel de diazonium sur la réaction de fonctionnalisation du support, nous avons également fait varier le contre-ion du sel de diazonium (schéma III.14).



**Schéma III.14 Fonctionnalisation des MWCNTs avec un sel de diazonium**

D'après le résultat de l'analyse élémentaire, nous avons obtenu des MWCNTs avec 0.8% d'atomes d'azote au lieu des 4,4 % attendus pour un rapport  $Q_{\text{ligand/support}} = 60\%$ . La préformation d'un sel de diazonium stabilisé ne permet donc pas d'améliorer le taux de



fonctionnalisation. Le contre-ion joue un rôle crucial : la stabilisation du sel de diazonium conduit à une diminution de sa réactivité à la surface des nanotubes.

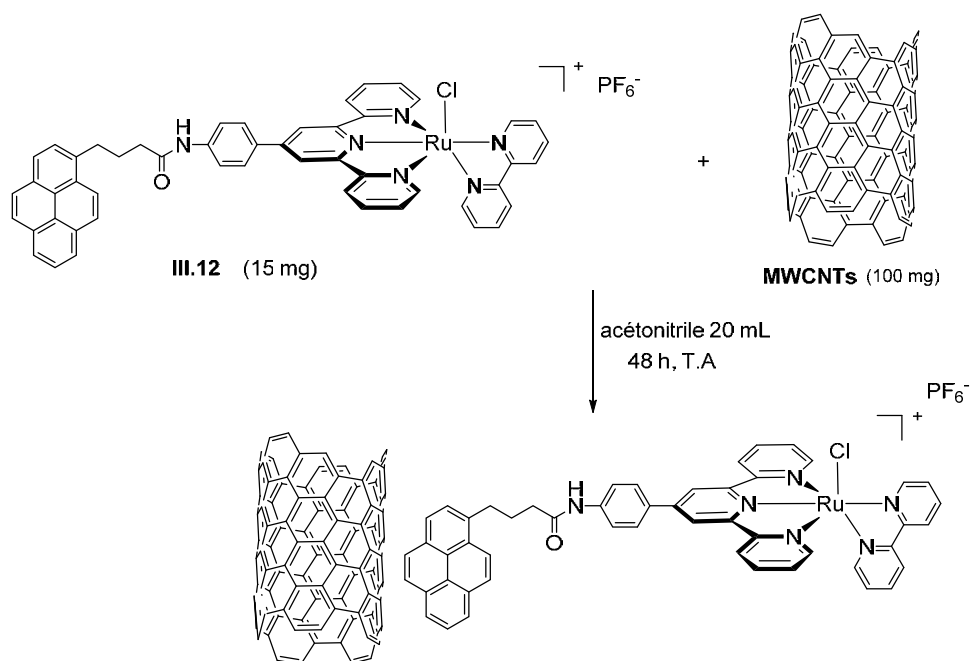
Finalement, le meilleur résultat de fonctionnalisation des CNTs avec la terpyridine a été obtenu en formant le sel de diazonium in situ en solution aqueuse. Cette voie de fonctionnalisation de la surface des CNTs via la formation de diazonium est une méthode simple et efficace.

Cependant, il nous apparaissait également attrayant de tester le greffage non covalent. Nous avons donc tenté la fonctionnalisation de CNTs par  $\pi$ -stacking.

#### 4.2 Greffage non covalent par $\pi$ -stacking du pyrène

Dans le cadre de l'approche de greffage non covalent par  $\pi$ -stacking, nous n'avons pas tenté l'immobilisation du ligand terpyridine-pyrène **III.6** sur les nanotubes de carbone préalablement à la formation du complexe. En effet, de par l'interaction faible mise en jeu et les deux étapes de synthèse du complexe (réaction avec chlorure du ruthénium, puis la complexation avec le ligand bipyridine), le risque de détachement du ligand de la surface des CNTs au cours de ces étapes semblait élevé. Pour cela, nous avons donc proposé d'immobiliser directement sur les CNTs le complexe déjà synthétisé **III.12**  $[\text{RuCl}(\text{terpy-pyrène})(\text{bipy})]^+$ . La méthode utilisée est présentée ci-dessous.

A une solution du complexe  $[\text{RuCl}(\text{terpy-pyrène})(\text{bipy})]^+$  **III.12** (15 mg dans 10 mL d'acétonitrile distillé) est ajoutée une solution de MWCNTs purifiés (100 mg dans 10 mL d'acétonitrile). Le milieu réactionnel est agité à T.A. pendant 48 heures (schéma III.15). Les CNTs fonctionnalisés sont ensuite lavés à l'acétonitrile (100 mL), séchés à l'étuve pendant 48 h et caractérisés par analyse élémentaire et XPS. Les résultats des microanalyses et XPS sont cohérents ; nous obtenons un pourcentage d'azote de 0.46% provenant du complexe  $[\text{RuCl}(\text{terpy-pyrène})(\text{bipy})]^+$  immobilisé (pour un pourcentage attendu de 1,0 %) et l'analyse XPS confirme la présence à la surface des CNTs de ruthénium au degré d'oxydation II. Ces résultats sont encourageants et confirment l'efficacité de l'approche non covalente pour l'immobilisation de l'agrafe. Cependant plus d'essais d'optimisation devraient être réalisés afin, notamment, d'augmenter la quantité du complexe sur le support, en changeant les solvants et la température qui jouent un rôle important dans le processus de greffage non covalent.<sup>27</sup>



**Schéma III.15** Fonctionnalisation des MWCNTs avec le complexe III.12 via  $\pi$ -stacking entre le pyrène et le support

## 5. Conclusion et perspectives

L'objectif de cette partie du travail était la synthèse du cœur de l'agrafe, le complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy}')(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  qui sera greffé sur le support pour récupérer le catalyseur à la fin de la catalyse et le réutiliser dans une autre réaction catalytique. L'agrafe joue un rôle de lien entre le support (nanotubes de carbone) et le catalyseur qui change sa sphère de coordination sous stimulus photochimique. Premièrement nous avons synthétisé les complexes du type  $[\text{RuCl}(\text{terpy}')(\text{bipy})]^+$  : (ii) le complexe  $[\text{RuCl}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})]^+$  (**III.11**) pour la synthèse du modèle d'agrafe contrôlable  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**III.13**) et (iii) le complexe  $[\text{RuCl}(\text{terpy-pyrene})(\text{bipy})]^+$  (**III.12**) pour le greffage non covalent sur les CNTs. Pour tester la faisabilité du switch photochimique, nous avons synthétisé le complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{R-CN})]^{2+}$  (**III.14**) qui est un modèle du système catalytique qui sera accroché sur le support (système catalytique : agrafe+catalyseur). L'irradiation du complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{R-CN})]^{2+}$  dans le microréacteur en continu, a permis d'effectuer la photo-substitution du ligand R-CN par une molécule d'eau. De plus, le chauffage du complexe obtenu  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  en présence du ligand R-CN nous permet de reformer le complexe initial  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{R-CN})]^{2+}$ .

Enfinement après la validation du concept du switch photochimique (expulsion du ligand sous irradiation et recoordination par chauffage) nous avons tenté le greffage du catalyseur sur l'agrafe  $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . Malheureusement les différents essais ne nous ont pas permis d'accrocher le catalyseur Pd-NHC-Ph-CN sur l'agrafe. D'autres essais de greffage du catalyseur devront être envisagés en changeant la fonction benzonitrile du palladium en une fonction plus coordinante, par exemple un dérivé de la pyridine, qui est plus  $\sigma$ -donneur.<sup>5</sup>

La dernière partie de ce chapitre concerne des tests préliminaires de fonctionnalisation des CNTs avec (i) le ligand terpyridine-Ph-NH<sub>2</sub> et (ii) le complexe  $[\text{Ru}(\text{terpy-pyrene})(\text{bipy})\text{Cl}]^+$ . Le meilleur résultat de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec la terpyridine de façon covalente conduit à 2,6% d'atome d'azote sur la surface du support. De plus nous avons essayé de greffer le complexe  $[\text{RuCl}(\text{terpy-pyrene})(\text{bipy})]^+$  par  $\pi$ -stacking entre le pyrène et les CNTs : un pourcentage faible d'azote provenant du complexe a été obtenu. Les taux de fonctionnalisation du support par un complexe dépendant de la polarité du solvant, plusieurs essais de greffage de  $[\text{RuCl}(\text{terpy-pyrene})(\text{bipy})]^+$  sur les CNTs devront être réalisés afin d'optimiser les conditions.

En perspective, il reste à trouver les conditions pour attacher le complexe de palladium sur l'agrafe et pour greffer l'agrafe sur les CNTs afin de pouvoir tester le switch photochimique sur le système complet support/agrafe/catalyseur dans les conditions de la catalyse.

## 6. Partie expérimentale

### Généralités

Les réactions requérant des conditions anhydres ont été réalisées sous argon dans les schlenks sous atmosphère inerte. Les solvants THF, Et<sub>2</sub>O ont été distillés sur Na/benzophénone, le DCM et le MeCN sur CaH<sub>2</sub>.

Tous les autres solvants ou réactifs commerciaux ont été utilisés tels quels. Les réactifs RuCl<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O, 1,10-phénantroline, 2,2'-bipyridine et acide 1-pyrène butyrique ont été fournis par Aldrich. L'oxyde d'alumine neutre pour la purification sur colonne a été fourni par Aldrich. Le ligand terpyridine-Ph-NH<sub>2</sub> a été synthétisé dans le laboratoire. Les températures de réaction indiquées sont les températures internes du milieu.

Les spectres RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker Advance 300 MHz ou 500 MHz. Les déplacements chimiques sont en parties par million (ppm), et sont calculés, pour la RMN en solution, par rapport au pic du solvant deutéré, avec comme référence le tétraméthylsilane pour les <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Les constantes de couplage (J) sont en hertz (Hz). Les multiplicités des pics sont données par les sigles suivants : multiplet (m), singulet (s), doublet (d), triplet (t), quartet (q). Un pic large est indiqué par le sigle « s br »(broad).

Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre Xevo G2 QTof.

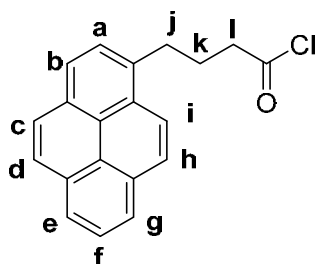
Les spectres UV-visible ont été réalisés sur un spectromètre Cary 50.

Les tests photochimiques ont été réalisés dans un microréacteur en régime continu avec une lampe à vapeur de mercure (HPK 125W, Heraeus ®).

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre GEMINI-EOS.

**Pyrène-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C(O)NH-Ph-terpyridine (III.6)**

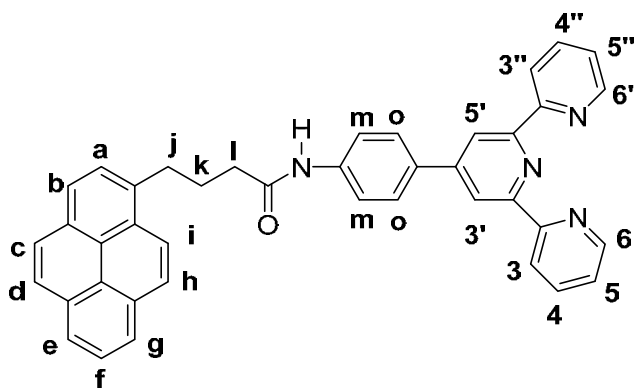
L'acide pyrène butyrique (1.04 mmol, 300mg) est solubilisé dans 15 mL de DCM distillé en présence d'une goutte de DMF. Le chlorure d'oxalyle (3.12 mmol, 0.38 mL) est ajouté goutte à goutte dans le milieu réactionnel à 18°C. Le milieu réactionnel est agité à T.A pendant 8 heures. Après évaporation des solvants sous pression réduite, les résidus obtenus sont lavés au toluène et le produit est recristallisé dans un mélange toluène/hexane (1:1), pour conduire au produit désiré sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 83% (0.86 mmol).



**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  (ppm) : 8.21 (m, 5H), 8.08 (m, 3H), 7.86 (d, J=7.9 Hz, 1H), 3.48 (t, J<sub>l-k</sub>=7.5 Hz, 2H, H<sub>l</sub>), 3.05 (t, J<sub>j-k</sub>=7.1 Hz, 2H, H<sub>j</sub>), 2.30 (p, J<sub>k-j</sub>=7.1 Hz, J<sub>k-l</sub>=7.5 Hz, 2H, H<sub>k</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  (ppm) : 173.8 (C=O), 134.4 (C<sub>q</sub>), 131.4 (C<sub>q</sub>), 130.8 (C<sub>q</sub>), 130.2 (C<sub>q</sub>), 129.0 (C<sub>q</sub>), 128.7 (C<sub>q</sub>), 128.2 (C<sub>q</sub>), 127.7 (CH), 127.4 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 126.0 (CH), 125.1 (CH), 124.9 (CH), 124.9 (CH), 122.9 (CH), 46.5 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>).

A une solution de terpyridine-Ph-NH<sub>2</sub> **III.4** (0.75 mmol, 0.24 g) dans le THF distillé, est ajoutée la solution du chlorure de 4-(1-pyrenyl)-butanoyle (0.75 mmol, 0.23 g) dans DCM distillé et un large excès de triéthylamine 1 mL. Le milieu réactionnel est agité à T.A pendant 22 heures. Le précipité est filtré, lavé au DCM froid et séché sous vide pour conduire au produit désiré sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92% (0.67 mmol).



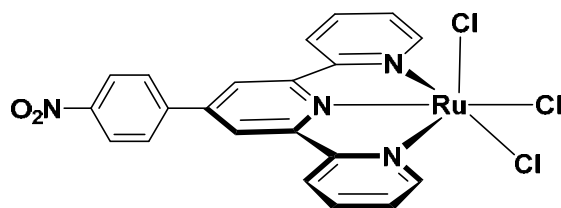
**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  (ppm) : 10.24 (s, N-H), 8.78 (dd,  $J_{6,4}=1.8$  Hz,  $J_{6,5}=5$  Hz, 2H,  $\text{H}_6+\text{H}_{6''}$ ), 8.70 (s, 2H,  $\text{H}_{3'}+\text{H}_{5'}$ ), 8.66 (dd,  $J_{3,5}=1.2$  Hz,  $J_{3,4}=7.8$  Hz, 2H,  $\text{H}_3+\text{H}_{3''}$ ), 8.43 (d,  $J=9.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{pyrene}}$ ), 8.26 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{pyrene}}$ ), 8.14 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{pyrene}}$ ), 8.04 (m, 4H,  $2\text{H}_{\text{pyrene}}$ ,  $\text{H}_4+\text{H}_{4''}$ ), 7.90 (d,  $J_{\text{orto}}=8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.80 (d,  $J_{\text{orto}}=8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.54 (dd,  $J_{5,3}=1.2$  Hz,  $J_{5,6}=5$  Hz, 2H,  $\text{H}_5+\text{H}_{5''}$ ), 3.42 (t,  $J_{l-k}=7.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_l$ ), 2.54 (t,  $J_{j-k}=7.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_j$ ), 2.15 (q,  $J_{k-j}=7.3$  Hz,  $J_{k-l}=7.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_k$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  (ppm) : 171.4 (C=O), 155.6, 155.0, 149.3, 149.0, 140.7, 137.5, 136.4, 131.6, 130.9, 130.4, 129.4, 128.2, 127.6, 127.5, 127.3, 127.3, 126.5, 126.1, 125.0, 124.8, 124.5, 124.5, 124.2, 123.5, 120.9, 119.6, 117.3, 36.0 ( $\text{CH}_2$ ), 32.2 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ).

**MS (FAB)** : 595 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$

### [Ru(terpy-Ph-NO $_2$ )Cl $_3$ ](III.7)

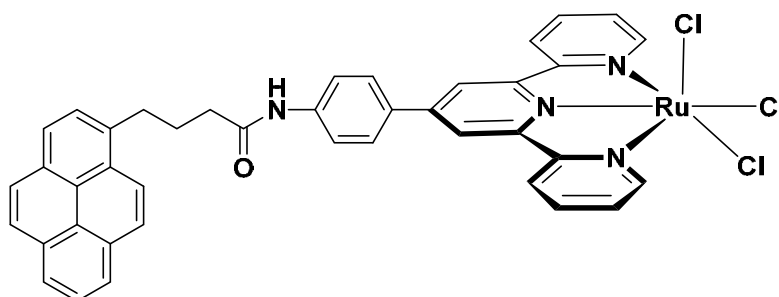
A une solution de terpy-Ph-NO $_2$  (0.85 mmol, 0.3g) dans l'éthanol (120 mL) est ajouté du RuCl $_3 \times \text{H}_2\text{O}$  (0.85 mmol, 0.18 g). Le milieu réactionnel est agité au reflux pendant 6 heures. Le précipité obtenu est filtré, lavé avec EtOH (2x20 mL), HCl 2M (1x20 mL), H $_2\text{O}$  (1x20 mL), Et $_2\text{O}$  (2x20 mL) et séché sous vide pour conduire au produit désiré sous forme d'un solide marron avec un rendement de 75% (0.64 mmol).



MS (FAB): 525.95 [M-Cl]<sup>+</sup>

**[Ru(pyrene-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C(O)NH-Ph-terpyridine)Cl<sub>3</sub>] (III.8)**

A une solution de pyrene-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C(O)NH-Ph-terpyridine (0.34 mmol, 0.2 g) dans 40 mL de THF distillé est ajoutée une solution du RuCl<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O (0.34 mmol, 0.07 g) dans 40 mL de méthanol. Le milieu réactionnel est agité au reflux pendant 20 heures. Le précipité obtenu est filtré, lavé avec EtOH (2x20 mL), HCl 2M (1x20 mL), H<sub>2</sub>O (1x20 mL), Et<sub>2</sub>O (2x20 mL) et séché sous vide pour conduire au produit désiré sous forme d'un solide marron avec un rendement de 71% (0.24 mmol).

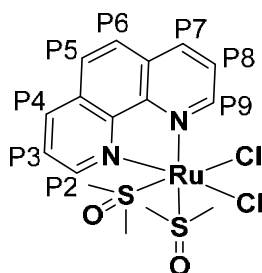


MS (FAB): 766.0826 [M-Cl]<sup>+</sup>

**[Ru(phen)(DMSO)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] (III.9)**

A une solution de *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>] (0.51 mmol, 0.25 g) dans 10 mL de toluène distillé est ajoutée la 1,10-phénantroline (0.51 mmol, 0.092 g). Le milieu réactionnel est agité au reflux pendant 2 heures sous atmosphère inerte. Le précipité obtenu est lavé au toluène et à l'éther diéthylique pour conduire au produit désiré sous forme d'un solide jaune-vert avec un rendement de 84% (0.43 mmol).



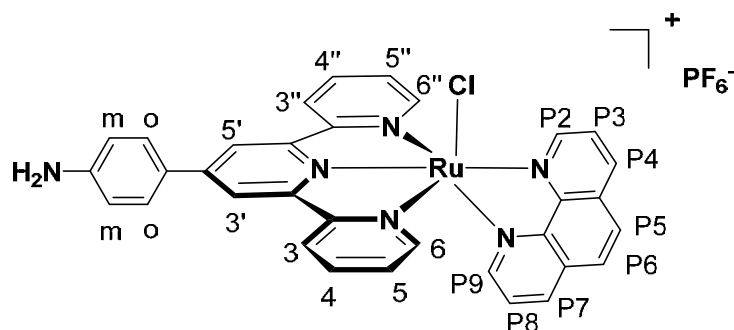


**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  (ppm) : 10.09 (dd,  $J_{\text{P}2-\text{P}4}=1.3$  Hz,  $J_{\text{P}2-\text{P}3}=5.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{P}2}$ ), 9.99 (dd,  $J_{\text{P}9-\text{P}7}=1.3$  Hz,  $J_{\text{P}9-\text{P}8}=5.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{P}9}$ ), 8.48 (dd,  $J_{\text{P}4-\text{P}2}=1.3$  Hz,  $J_{\text{P}4-\text{P}3}=8.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{P}4}$ ), 8.36 (dd,  $J_{\text{P}7-\text{P}9}=1.3$  Hz,  $J_{\text{P}7-\text{P}8}=8.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{P}7}$ ), 7.97 (d,  $J_{\text{P}5-\text{P}6}=8.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{P}5}$ ), 7.91 (d,  $J_{\text{P}6-\text{P}5}=8.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{P}6}$ ), 7.88 (dd,  $J_{\text{P}3-\text{P}2}=5.3$  Hz,  $J_{\text{P}3-\text{P}4}=8.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{P}3}$ ), 7.75 (dd,  $J_{\text{P}8-\text{P}9}=5.5$  Hz,  $J_{\text{P}8-\text{P}7}=8.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{P}8}$ ), 3.61 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.58 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.13 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.46 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN-d}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  (ppm) : 156.4, 152.9, 149.5, 147.6, 137.1, 136.1, 130.5, 130.1, 127.4, 127.3, 47.2, 46.5, 45.4, 44.2.

### **[Ru(terpy-Ph-NH $_2$ )(bipy)(Cl)] $^+$ PF $_6^-$ (III.10)**

A une solution de **III.9** (0.25 mmol, 0.127 g) dans 10 mL d'éthanol dégazé sont ajoutées la terpy-Ph-NH $_2$  (0.25 mmol, 0.081g) et une solution de LiCl dans l'eau (0.25 mmol, 0.011g). Le milieu réactionnel est agité au reflux pendant 15 heures sous argon. Après évaporation des solvants, le résidu obtenu est purifié par chromatographie flash (alumine neutre, acétonitrile/toluène 80:20). Le produit isolé après purification est solubilisé dans l'acétonitrile et reprecipité avec l'éther diéthylique pour conduire au produit désiré sous forme d'un solide violet avec un rendement de 20% (0.05 mmol).



**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz), δ (ppm) : 10.33 (dd, J<sub>P2-P4</sub>=1.2 Hz, J<sub>P2-P3</sub>=5.3 Hz, 1H, H<sub>P2</sub>), 9.08 (s, 2H, H<sub>3'</sub>+H<sub>5'</sub>), 8.97 (dd, J<sub>P4-P2</sub>=1.2 Hz, J<sub>P4-P3</sub>=8.1 Hz, 1H, H<sub>P4</sub>), 8.91 (d, J<sub>3-4</sub>=8.1 Hz, 2H, H<sub>3</sub>+H<sub>3''</sub>), 8.45 (m, 2H, H<sub>P3</sub>+H<sub>P5</sub>), 8.39 (dd, J<sub>P7-P9</sub>=1.3 Hz, J<sub>P7-P8</sub>=8.4 Hz, 1H, H<sub>P7</sub>), 8.22 (d, J<sub>P6-P5</sub>=8.9 Hz, 1H, H<sub>P6</sub>), 8.14 (d, J<sub>orto</sub>=8.7 Hz, 2H, 2H<sub>o</sub>), 7.96 (td, J<sub>4-6</sub>=1.4 Hz, J<sub>4-3</sub>=8.1 Hz, 2H, H<sub>4</sub>+H<sub>4''</sub>), 7.84 (dd, J<sub>P9-P7</sub>=1.3 Hz, J<sub>P9-P8</sub>=5.5 Hz, 1H, H<sub>P9</sub>), 7.48 (dd, J<sub>6-4</sub>=1.4 Hz, J<sub>6-5</sub>=5.4 Hz, 2H, H<sub>6</sub>+H<sub>6''</sub>), 7.45 (dd, J<sub>P8-P9</sub>=5.5 Hz, J<sub>P8-P7</sub>=8.4 Hz, 1H, H<sub>P8</sub>), 7.22 (ddd, J<sub>5-3</sub>=1.2 Hz, J<sub>5-6</sub>=5.4 Hz, J<sub>5-4</sub>=7.6 Hz, 2H, H<sub>5</sub>+H<sub>5''</sub>), 6.85 (d, J<sub>orto</sub>=8.7 Hz, 2H, 2H<sub>m</sub>), 5.77 (NH<sub>2</sub>)

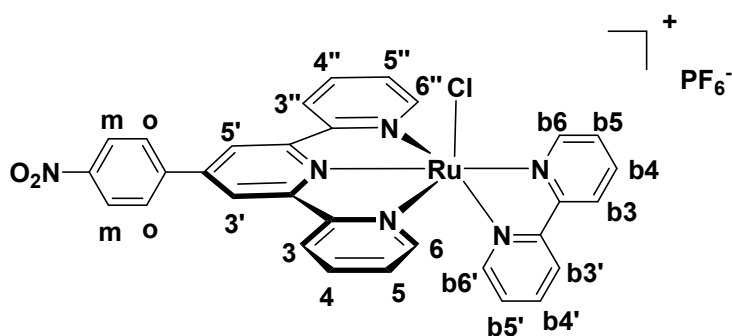
**RMN <sup>13</sup>C** (CD<sub>3</sub>CN-d<sub>3</sub>, 125.5 MHz), δ (ppm) : 158.9, 157.4, 152.9, 152.5, 152.2, 151.1, 148.7, 146.9, 146.1, 136.8, 135.2, 134.1, 130.3, 129.7, 128.5, 127.4, 127.1, 126.0, 125.2, 123.8, 122.7, 118.0, 114.0.

**HRMS** : 641.0806 (calcul. 641.080) [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>

**UV-vis**: λ<sub>max</sub> en nm (ε en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) dans l'acétonitrile : 286(36655), 316 (34683), 355 (18914), 517 (15228).

**[Ru(terpy-Ph-NO<sub>2</sub>)(bipy)(Cl)]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (III.11)**

A une solution de **III.7** ( 0.48 mmol, 0.27 g) dans les solvants dégazés EtOH (45 mL) / H<sub>2</sub>O (15 mL) sont ajoutés la bipyridine (0.48 mmol, 0.075 g), le chlorure de lithium (2.41 mmol, 0.1 g) et la triéthylamine (7.7 mmol, 1.1 mL). Le milieu réactionnel est agité au reflux pendant 4 heures sous atmosphère inerte. A la fin de la réaction, une solution saturée de KPF<sub>6</sub> dans l'eau (20 mL) est ajoutée dans le milieu réactionnel. Après évaporation de l'éthanol, le précipité obtenu est lavé à l'eau (1x30 mL) et à l'éther (2x20mL). Le résidu obtenu est purifié par chromatographie flash (alumine neutre, acétone/toluène 60:40). Le produit isolé après la purification est mis en solution dans l'acétonitrile et reprécipité à l'éther diéthylique pour conduire au produit désiré sous forme d'un solide violet avec un rendement de 52% (0.25 mmol).



**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN-d}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  (ppm) : 10.27 (dd,  $J_{\text{b}_6\text{-b}_4}=1.3$  Hz,  $J_{\text{b}_6\text{-b}_5}=6.0$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{b}_6}$ ), 8.77 (s, 2H,  $\text{H}_{3'}+\text{H}_{5'}$ ), 8.61 (dd,  $J_{\text{b}_3\text{-b}_5}=1.3$  Hz,  $J_{\text{b}_3\text{-b}_4}=8.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{b}_3}$ ), 8.50 (dd,  $J_{3\text{-}5}=1.4$  Hz,  $J_{3\text{-}4}=8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_3+\text{H}_{3''}$ ), 8.47 (d,  $J_{\text{ortho}}=9.0$  Hz, 2H,  $2\text{H}_o$ ), 8.29 (m, 4H,  $J_{\text{ortho}}=9.0$  Hz,  $2\text{H}_m+\text{H}_{\text{b}_4}+\text{H}_{\text{b}_3'}$ ), 8.00 (ddd,  $J_{\text{b}_5\text{-b}_3}=1.2$  Hz,  $J_{\text{b}_5\text{-b}_6}=6.0$  Hz,  $J_{\text{b}_5\text{-b}_4}=7.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{b}_5}$ ), 7.88 (td,  $J_{4\text{-}6}=1.3$  Hz,  $J_{4\text{-}3}=8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_4+\text{H}_{4''}$ ), 7.69 (dd,  $J_{6\text{-}4}=1.3$  Hz,  $J_{6\text{-}5}=5.8$  Hz, 2H,  $\text{H}_6+\text{H}_{6''}$ ), 7.65 (dd,  $J_{\text{b}_4'\text{-b}_6'}=1.4$  Hz,  $J_{\text{b}_4'\text{-b}_5'}=7.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{b}_4'}$ ), 7.30 (dd,  $J_{5\text{-}3}=1.4$  Hz,  $J_{5\text{-}6}=5.8$  Hz, 2H,  $\text{H}_5+\text{H}_{5''}$ ), 7.26 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{b}_6'}$ ), 6.94 (ddd,  $J_{\text{b}_5'\text{-b}_3'}=1.4$  Hz,  $J_{\text{b}_5'\text{-b}_6'}=5.8$  Hz,  $J_{\text{b}_5'\text{-b}_4'}=7.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{b}_5'}$ ).

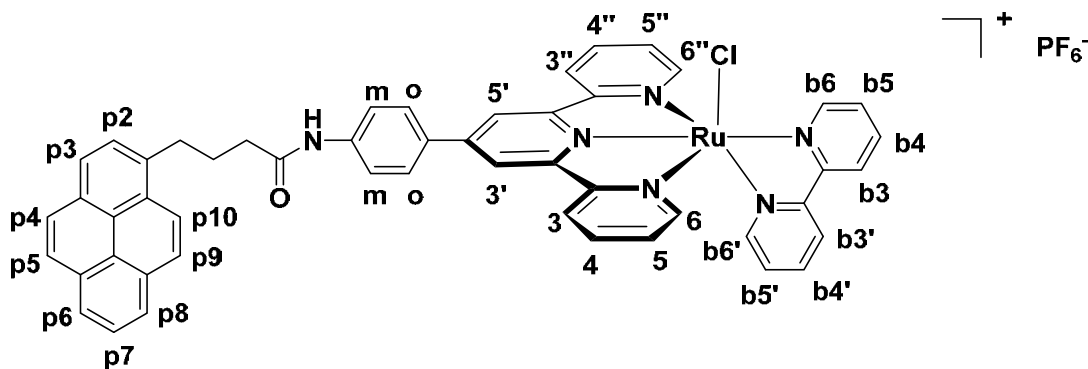
**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN-d}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  (ppm) : 160.0, 159.8, 157.0, 153.8, 153.6, 153.3, 144.38, 138.4, 138.1, 137.1, 130.2, 128.8, 128.4, 127.4, 125.8, 125.2, 124.9, 124.6, 122.1.

**HRMS** : 647.0548 (calcul 647.0541)  $[\text{M-PF}_6]^+$

**UV-vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  en nm ( $\epsilon$  en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) dans l'acétonitrile : 284(53906), 318(29180), 387(9254), 525 (13911).

**$[\text{Ru}(\text{pyrene}-(\text{CH}_2)_3\text{-C(O)NH-ph-terpyridine})(\text{bipy})(\text{Cl})]^+ \text{PF}_6^-$  (III.12)**

A une solution de **III.8** (0.125 mmol, 0.1 g) dans les solvants dégazés EtOH (15mL) /  $\text{H}_2\text{O}$  (5mL) sont ajoutés la bipyridine (0.125 mmol, 0.02 g), le chlorure de lithium (0.625 mmol, 0.03 g) et la triéthylamine (2.0 mmol, 0.28 mL). Le milieu réactionnel est agité pendant 6 heures au reflux sous atmosphère inerte. A la fin de la réaction, une solution saturée de  $\text{KPF}_6$  dans l'eau (10 mL) a été ajoutée dans le milieu réactionnel. Après évaporation de l'éthanol, le précipité obtenu est lavé à l'eau (1x15 mL) et à l'éther (2x10mL). Le résidu obtenu est purifié par chromatographie flash (alumine neutre, acétone/toluène 80:20). Le produit isolé après la purification est mis en solution dans l'acétonitrile et reprecipité à l'éther diéthylique pour conduire au produit désiré sous forme d'un solide violet avec un rendement de 40% (0.05 mmol).



**RMN <sup>1</sup>H** (CD<sub>3</sub>CN-d<sub>3</sub>, 500 MHz), δ (ppm) : 10.26 (dd, J<sub>b6-b4</sub>=1.3 Hz, J<sub>b6-b5</sub>=5.6 Hz, 1H, H<sub>b6</sub>), 8.69 (s, 2H, H<sub>3'</sub>+H<sub>5'</sub>), 8.60 (dd, J<sub>b3-b5</sub>=1.0 Hz, J<sub>b3-b4</sub>=8.0 Hz, 1H, H<sub>b3</sub>), 8.54 (s, NH), 8.48 (m, 3H, H<sub>3</sub>+H<sub>3''</sub>, H<sub>p</sub>), 8.25 (m, 5H, H<sub>b4</sub>+H<sub>b3'</sub> et 3H<sub>p</sub>), 8.11 (d, 2H, 2H<sub>p</sub>), 8.02 (m, J<sub>orto</sub>=9.0 Hz, 4H, 2H<sub>p</sub>+2H<sub>m</sub>), 7.96 (ddd, J<sub>b5-b3</sub>=1.3 Hz, J<sub>b5-b4</sub>=7.4 Hz, 1H, H<sub>b5</sub>), 7.87 (td, J<sub>4-6</sub>=1.3 Hz, J<sub>4-5</sub>=8.0 Hz, 2H, H<sub>4</sub>+H<sub>4''</sub>), 7.79 (d, J<sub>orto</sub>=9.0 Hz, 2H, 2H<sub>o</sub>), 7.69 (dd, J<sub>6-4</sub>=1.3 Hz, J<sub>6-5</sub>=5.8 Hz, 3H, H<sub>6</sub>+H<sub>6''</sub>+H<sub>p</sub>), 7.63 (dd, J<sub>b4'-b6'</sub>=1.4 Hz, J<sub>b4'-b5'</sub>=7.3 Hz, 1H, H<sub>b4'</sub>), 7.35 (dd, J<sub>b6'-b4'</sub>=1.4 Hz, J<sub>b6'-b5'</sub>=7.0 Hz, 1H, H<sub>b6'</sub>), 7.25 (dd, J<sub>5-3</sub>=1.4 Hz, J<sub>5-6</sub>=5.9 Hz, 2H, H<sub>5</sub>+H<sub>5''</sub>), 6.94 (ddd, J<sub>b5'-b3'</sub>=1.4 Hz, J<sub>b5'-b6'</sub>=5.8 Hz, J<sub>b5'-b4'</sub>=7.3 Hz, 1H, H<sub>b5'</sub>), 3.48 (t, J=7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.55 (t, J=7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.26 (q, J=7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

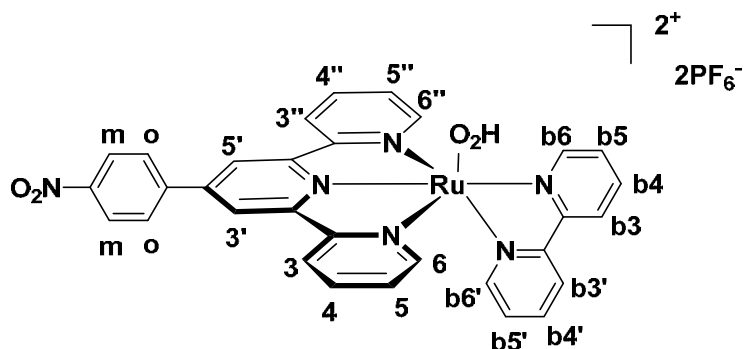
**RMN <sup>13</sup>C** (CD<sub>3</sub>CN-d<sub>3</sub>, 125.5 MHz), δ (ppm) : 159.7, 158.8, 153.4, 153.2, 152.9, 146.5, 141.8, 141.2, 137.8, 137.6, 137.3, 136.3, 132.5, 132.3, 131.2, 130.8, 129.7, 129.0, 128.6, 128.4, 128.2, 128.0, 127.8, 127.0, 126.9, 125.9, 125.9, 125.7, 124.6, 124.5, 124.3, 124.0, 120.8, 120.7, 37.2, 33.2, 28.1.

**HRMS** : 887.1869 (calcul. 881.1872) [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>

**UV-vis**: λ<sub>max</sub> en nm (ε en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) dans l'acétonitrile : 294 (56227), 327 (67321), 342(62015), 506(16032).

**[Ru(terpy-Ph-NO<sub>2</sub>)(bipy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (III.13)** (préparation thermique)

A une solution de **III.11** (30mg, 0.038 mmol) dans un solvant acétone/eau (3:2, 30 mL) est ajouté AgPF<sub>6</sub> (96 mg, 0.39 mmol). Le milieu réactionnel est agité au reflux pendant 3 heures sous atmosphère inerte. La solution obtenue est filtrée sur célite pour enlever AgCl et puis un excès de KPF<sub>6</sub> est ajouté dans le filtrat. Après concentration de la moitié des solvants, de l'éther diéthylique est ajouté pour faire précipiter le produit désiré sous forme d'un solide rose avec un rendement de 83% (0.032 mmol).



**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN-d}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  (ppm) : 9.64 (dd,  $J_{b_6-b_4}=1.4$  Hz,  $J_{b_6-b_5}=5.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_6}$ ), 8.85 (s, 2H,  $\text{H}_{3'}+\text{H}_{5'}$ ), 8.66 (dd,  $J_{b_3-b_5}=1.4$  Hz,  $J_{b_3-b_4}=8.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_3}$ ), 8.57 (m,  $J_{\text{orto}}=9.0$  Hz, 4H,  $\text{H}_3+\text{H}_{3''}$ , 2 $\text{H}_o$ ), 8.37 (m, 2H,  $\text{H}_{b_3'}+\text{H}_{b_4}$ ), 8.30 (d,  $J_{\text{orto}}=9.0$  Hz, 2H, 2 $\text{H}_m$ ), 8.06 (td,  $J_{4-6}=1.3$  Hz,  $J_{4-3}=7.9$  Hz, 2H,  $\text{H}_4+\text{H}_{4''}$ ), 8.00 (ddd,  $J_{b_5-b_3}=1.4$  Hz,  $J_{b_5-b_6}=5.4$  Hz,  $J_{b_5-b_4}=7.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_5}$ ), 7.82 (td,  $J_{b_4'-b_6'}=1.4$  Hz,  $J_{b_4'-b_5'}=7.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_4'}$ ), 7.73 (dd,  $J_{6-4}=1.3$  Hz,  $J_{6-5}=5.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_6+\text{H}_{6''}$ ), 7.38 (ddd,  $J_{5-3}=1.3$  Hz,  $J_{5-6}=5.6$  Hz,  $J_{5-4}=7.9$  Hz, 2H,  $\text{H}_5+\text{H}_{5''}$ ), 7.35 (dd,  $J_{b_6'-b_4'}=1.4$  Hz,  $J_{b_6'-b_5'}=5.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_6'}$ ), 7.09 (ddd,  $J_{b_5'-b_3'}=1.2$  Hz,  $J_{b_5'-b_6'}=5.8$  Hz,  $J_{b_5'-b_4'}=7.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_5'}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN-d}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  (ppm) : 159.3, 159.1, 158.7, 156.9, 154.3, 153.5, 152.2, 150.1, 147.9, 143.9, 139.7, 138.9, 138.6, 130.2, 129.1, 128.7, 127.8, 126.3, 125.7, 125.3, 124.7, 123.0.

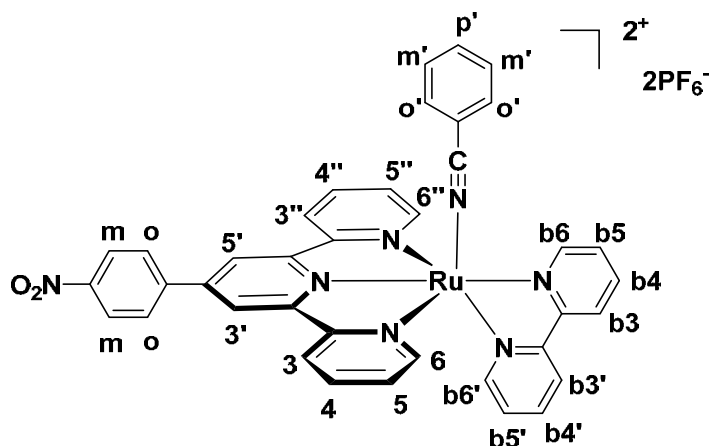
**MS** (ESI) : 629  $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}-2\text{PF}_6]^+$ , 652  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-2\text{PF}_6+\text{CH}_3\text{CN}]^+$ , 798  $[\text{M}+\text{PF}_6+\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}]^+$

**UV-vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  en nm ( $\epsilon$  en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) dans l'acétonitrile : 286 (66281), 330 (29193), 435 (12352), 469 (18791).

#### **$[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN})]^{2+} 2\text{PF}_6^-$ (III.14)**

A une solution de **III.11** (50mg, 0.063 mmol) dans 8 mL d'acétone dégazée est ajouté le sel d'argent  $\text{AgPF}_6$  (21 mg, 0.082 mmol). Le milieu réactionnel est agité au reflux pendant 4 heures sous atmosphère inerte. La réaction est protégée de la lumière par du papier d'aluminium, puis le p-méthyl-benzonitrile (0.08 mL, 0.63 mmol) est ajouté dans le milieu réactionnel. La réaction est laissée sous agitation encore 4 heures au reflux sous atmosphère inerte. La solution obtenue est filtrée sur célite pour enlever  $\text{AgCl}$  et puis une solution saturée du  $\text{KPF}_6$  dans l'eau (10mL) est ajoutée dans le filtrat. Après concentration de la moitié des solvants, l'éther diéthylique a été ajouté pour faire précipiter le résidu. Le précipité obtenu est purifié par chromatographie flash (alumine neutre, acétone/toluène 60:40). Le produit isolé

après la purification est solubilisé dans l'acétonitrile et précipité à l'éther diéthylique pour conduire au produit désiré sous forme d'un solide orange avec un rendement de 65% (0.041 mmol).



**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN-d}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  (ppm) : 9.68 (dd,  $J_{b_6-b_4}=1.4$  Hz,  $J_{b_6-b_5}=5.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_6}$ ), 8.87 (s, 2H,  $\text{H}_{3'+\text{H}_5'}$ ), 8.67 (dd,  $J_{b_3-b_5}=1.3$  Hz,  $J_{b_3-b_4}=8.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_3}$ ), 8.61 (dd,  $J_{3-5}=1.1$  Hz,  $J_{3-4}=8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_3+\text{H}_3'$ ), 8.57 (d,  $J_{\text{orto}}=9.0$  Hz, 2H $_o$ ), 8.39 (m, 2H,  $\text{H}_{b_4+\text{H}_{b_3'}}$ ), 8.33 (d,  $J_{\text{orto}}=9.0$  Hz, 2H, 2H $_m$ ), 8.07 (td,  $J_{4-6}=1.5$  Hz,  $J_{4-3}=8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_4+\text{H}_4'$ ), 8.03 (ddd,  $J_{b_5-b_3}=1.3$  Hz,  $J_{b_5-b_6}=5.9$  Hz,  $J_{b_5-b_4}=7.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_5}$ ), 7.86 (td,  $J_{b_4'-b_6'}=1.4$  Hz,  $J_{b_4'-b_5'}=8.1$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_4'}$ ), 7.79 (dd,  $J_{6-4}=1.6$  Hz,  $J_{6-5}=5.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_6+\text{H}_6'$ ), 7.64 (m, 1H $_p$ ), 7.52 (m, 2H, 2H $_m'$ ), 7.47 (dd,  $J_{o'-m'}=0.6$  Hz,  $J_{o'-m''}=7.3$  Hz, 2H, 2H $_o'$ ), 7.40 (m, 3H,  $\text{H}_5+\text{H}_5'$ ,  $\text{H}_{b_6'}$ ), 7.13 (ddd,  $J_{b_5'-b_3'}=1.3$  Hz,  $J_{b_5'-b_6'}=5.5$  Hz,  $J_{b_5'-b_4'}=8.1$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_5'}$ ).

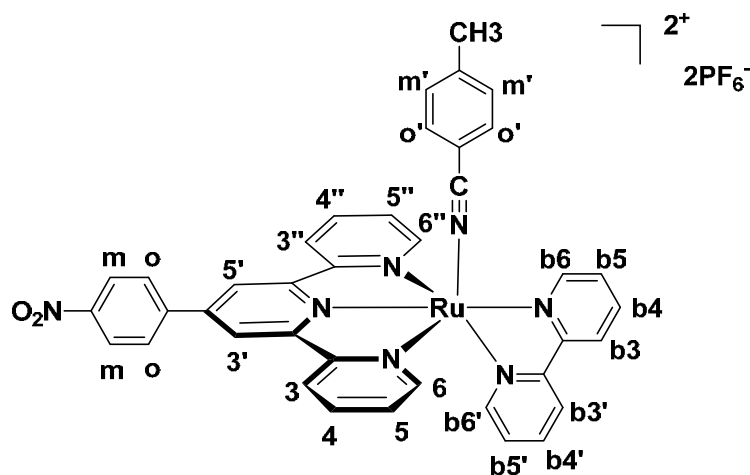
**RMN  $^{13}\text{C}$**  : problème de la solubilité donc tous les carbones ne sont pas visibles.

**HRMS** : 860.0922 (calcul. 890.0916)  $[\text{M-PF}_6]^+$

**UV-vis** :  $\lambda_{\text{max}}$  en nm ( $\epsilon$  nm L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ) dans l'acétonitrile : 286 (53685), 332 (24087), 398 (5686), 439(9596), 463 (12332).

**$[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN})]^{2+} 2\text{PF}_6^-$  (III.15)**

La même procédure que pour III.14 a été utilisée pour la synthèse du complexe III.15. Le produit isolé après purification sur colonne est solubilisé dans l'acétonitrile et précipité à l'éther diéthylique pour conduire au produit désiré sous forme d'un solide orange avec un rendement de 60% (0.038 mmol).



**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN-d}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  (ppm) : 9.67 (dd,  $J_{b_6-b_4}=1.5$  Hz,  $J_{b_6-b_5}=5.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_6}$ ), 8.87 (s, 2H,  $\text{H}_{3'}+\text{H}_{5'}$ ), 8.66 (dd,  $J_{b_3-b_5}=1.3$  Hz,  $J_{b_3-b_4}=8.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_3}$ ), 8.61 (dd,  $J_{3-5}=1.1$  Hz,  $J_{3-4}=8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_3+\text{H}_{3''}$ ), 8.57 (d,  $J_{\text{orto}}=9.0$  Hz, 2H,  $2\text{H}_o$ ), 8.39 (m, 2H,  $\text{H}_{b_4}+\text{H}_{b_3'}$ ), 8.32 (d,  $J_{\text{orto}}=9.0$  Hz, 2H,  $2\text{H}_m$ ), 8.06 (td,  $J_{4-6}=1.6$  Hz,  $J_{4-3}=8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_4+\text{H}_{4''}$ ), 8.01 (ddd,  $J_{b_5-b_3}=1.3$  Hz,  $J_{b_5-b_6}=5.9$  Hz,  $J_{b_5-b_4}=7.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_5}$ ), 7.86 (td,  $J_{b_4'-b_6'}=1.4$  Hz,  $J_{b_4'-b_5'}=7.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_4'}$ ), 7.78 (dd,  $J_{6-4}=1.3$  Hz,  $J_{6-5}=5.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_6+\text{H}_{6''}$ ), 7.39 (m, 5H,  $\text{H}_5+\text{H}_{5''}$ ,  $\text{H}_{b_6'}$ ,  $2\text{H}_o'$ ), 7.25 (d,  $J_{\text{orto}}=8.4$  Hz, 2H,  $2\text{H}_{m'}$ ), 7.13 (ddd,  $J_{b_5'-b_3'}=1.3$  Hz,  $J_{b_5'-b_6'}=5.9$  Hz,  $J_{b_5'-b_4'}=7.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_{b_5'}$ ), 2.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN-d}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  (ppm) : 159.5, 159.4, 154.8, 154.6, 154.0, 152.4, 147.5, 144.2, 140.2, 139.3, 139.1, 134.6, 131.2, 130.5, 129.5, 129.2, 128.2, 126.1, 125.9, 125.7, 125.0, 123.5, 22.3.

**MS (ESI)** : 874.1  $[\text{M-PF}_6]^+$

**UV-vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  en nm ( $\epsilon$  en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) dans l'acétonitrile : 287 (74992), 327 (55353), 403 (14831), 463 (29102).

### Fonctionnalisation les MWCNTs avec la terpyridine

Dans le ballon avec la terpyridine-Ph-NH<sub>2</sub> (1.0 eq), nous avons ajouté l'acide HCl aq. (4 eq), puis la solution de la NaNO<sub>2</sub> dans l'eau (1.1 eq). Les nanotubes de carbone ont été ajoutés dans cette solution et la suspension a été agitée à température ambiante pendant 48 heures. Ensuite la suspension a été mit au reflux pendant 5 heures, puis les nanotubes de carbone fonctionnalisés ont été filtrés et caractérisés par l'analyse élémentaire, ATG, UV-visible.

### **Fonctionnalisation les MWCNTs avec le complexe III.12**

A une solution du complexe  $[\text{RuCl}(\text{terpy-pyrène})(\text{bipy})]^+$  **III.12** (15 mg dans 10 mL d'acétonitrile distillé) est ajoutée une solution de MWCNTs purifiés (100 mg dans 10 mL d'acétonitrile). Le milieu réactionnel est agité à T.A. pendant 48 heures. Les CNTs fonctionnalisés sont ensuite lavés à l'acétonitrile (100 mL), séchés à l'étuve pendant 48 h et caractérisés par analyse élémentaire et XPS.



## Annexes

Les mesures des structures cristallines des complexes du ruthénium **III.11** et **III.14'** ont été réalisées sur le diffractomètre GEMINI EOS.

### Complexe $[\text{Ru}(\text{terpy-Ph-NO}_2)(\text{bipy})(\text{Cl})]^+\text{PF}_6^-$ (**III.11**)

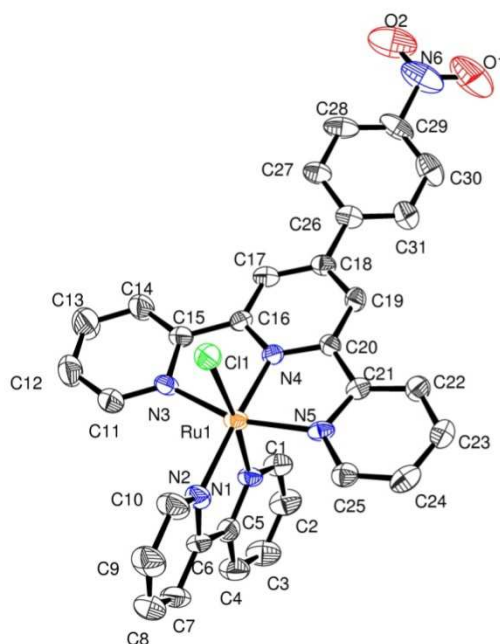


Figure 1 : Molecular structure

Table 1. Crystal data and structure refinement for III.11

Identification code	III.11	
Empirical formula	2(C <sub>31</sub> H <sub>22</sub> Cl N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Ru), 2(F <sub>6</sub> P), 4.5(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)	
Formula weight	1768.82	
Temperature	180(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.3078(6) Å	alpha = 88.833(3) deg.
	b = 17.0469(8) Å	beta = 75.429(3) deg.
	c = 18.1068(8) Å	gamma = 87.137(3) deg.
Volume	3672.1(3) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 1.600 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.620 mm <sup>-1</sup>	

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

F(000)	1782
Crystal size	0.22 x 0.16 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.16 to 20.95 deg.
Limiting indices	-12<=h<=12, -16<=k<=17, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	37421 / 7618 [R(int) = 0.0475]
Completeness to theta = 20.95	97.1 %
Max. and min. transmission	0.9638 and 0.8757
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7618 / 96 / 1032
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.079
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0919
R indices (all data)	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1035
Largest diff. peak and hole	0.474 and -0.408 e.A <sup>-3</sup>

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for III.11

---

C(1)-N(1)	1.344(7)
C(1)-C(2)	1.366(8)
C(1)-H(1)	0.9500
C(2)-C(3)	1.347(8)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.379(8)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.388(8)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-N(1)	1.348(7)
C(5)-C(6)	1.480(8)
C(6)-N(2)	1.356(7)
C(6)-C(7)	1.370(8)
C(7)-C(8)	1.376(9)
C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.352(9)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.374(8)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-N(2)	1.337(7)
C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-N(3)	1.341(7)
C(11)-C(12)	1.366(8)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.376(9)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.377(9)
C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.367(8)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-N(3)	1.393(7)
C(15)-C(16)	1.468(8)
C(16)-N(4)	1.347(7)
C(16)-C(17)	1.387(7)
C(17)-C(18)	1.395(8)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.393(8)
C(18)-C(26)	1.482(8)
C(19)-C(20)	1.383(7)
C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-N(4)	1.359(7)
C(20)-C(21)	1.487(7)
C(21)-N(5)	1.368(7)
C(21)-C(22)	1.374(8)
C(22)-C(23)	1.373(8)
C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.379(8)
C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.374(8)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-N(5)	1.334(7)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.384(8)

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

C(26)-C(31)	1.392(8)
C(27)-C(28)	1.384(8)
C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.363(9)
C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.365(9)
C(29)-N(6)	1.511(9)
C(30)-C(31)	1.381(8)
C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500
C(32)-N(7)	1.339(7)
C(32)-C(33)	1.379(8)
C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.373(9)
C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.366(9)
C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.384(8)
C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-N(7)	1.359(7)
C(36)-C(37)	1.470(8)
C(37)-N(8)	1.363(7)
C(37)-C(38)	1.384(8)
C(38)-C(39)	1.366(8)
C(38)-H(38)	0.9500
C(39)-C(40)	1.364(8)
C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.366(8)
C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-N(8)	1.348(7)
C(41)-H(41)	0.9500
C(42)-N(9)	1.346(6)
C(42)-C(43)	1.387(8)
C(42)-H(42)	0.9500
C(43)-C(44)	1.366(8)
C(43)-H(43)	0.9500
C(44)-C(45)	1.378(7)
C(44)-H(44)	0.9500
C(45)-C(46)	1.374(7)
C(45)-H(45)	0.9500
C(46)-N(9)	1.366(7)
C(46)-C(47)	1.475(7)
C(47)-N(10)	1.356(7)
C(47)-C(48)	1.380(7)
C(48)-C(49)	1.410(8)
C(48)-H(48)	0.9500
C(49)-C(50)	1.390(8)
C(49)-C(57)	1.494(8)
C(50)-C(51)	1.377(7)
C(50)-H(50)	0.9500
C(51)-N(10)	1.355(7)
C(51)-C(52)	1.476(8)
C(52)-N(11)	1.375(7)
C(52)-C(53)	1.382(8)
C(53)-C(54)	1.374(8)
C(53)-H(53)	0.9500
C(54)-C(55)	1.371(8)
C(54)-H(54)	0.9500

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

C(55)-C(56)	1.369(8)
C(55)-H(55)	0.9500
C(56)-N(11)	1.329(7)
C(56)-H(56)	0.9500
C(57)-C(58)	1.387(8)
C(57)-C(62)	1.398(8)
C(58)-C(59)	1.381(8)
C(58)-H(58)	0.9500
C(59)-C(60)	1.375(9)
C(59)-H(59)	0.9500
C(60)-C(61)	1.363(9)
C(60)-N(12)	1.489(8)
C(61)-C(62)	1.376(8)
C(61)-H(61)	0.9500
C(62)-H(62)	0.9500
C(63)-C(64)	1.446(16)
C(63)-H(63A)	0.9800
C(63)-H(63B)	0.9800
C(63)-H(63C)	0.9800
C(64)-N(13)	1.167(16)
C(65)-C(66)	1.512(18)
C(65)-H(65A)	0.9800
C(65)-H(65B)	0.9800
C(65)-H(65C)	0.9800
C(66)-N(14)	1.103(15)
C(67)-C(68)	1.456(11)
C(67)-H(67A)	0.9800
C(67)-H(67B)	0.9800
C(67)-H(67C)	0.9800
C(68)-N(15)	1.113(9)
N(1)-Ru(1)	2.035(4)
N(2)-Ru(1)	2.080(4)
N(3)-Ru(1)	2.061(5)
N(4)-Ru(1)	1.947(4)
N(5)-Ru(1)	2.060(4)
N(6)-O(2)	1.205(9)
N(6)-O(1)	1.221(9)
N(7)-Ru(2)	2.078(4)
N(8)-Ru(2)	2.032(4)
N(9)-Ru(2)	2.058(4)
N(10)-Ru(2)	1.946(4)
N(11)-Ru(2)	2.061(4)
N(12)-O(4)	1.208(8)
N(12)-O(3)	1.220(8)
Cl(1)-Ru(1)	2.4206(15)
Cl(2)-Ru(2)	2.4096(15)
P(1)-F(3)	1.584(4)
P(1)-F(5)	1.585(4)
P(1)-F(2)	1.585(4)
P(1)-F(1)	1.591(4)
P(1)-F(6)	1.591(4)
P(1)-F(4)	1.597(4)
P(2)-F(12)	1.565(4)
P(2)-F(7)	1.569(5)
P(2)-F(9)	1.577(4)
P(2)-F(8)	1.577(4)
P(2)-F(11)	1.588(4)
P(2)-F(10)	1.589(4)

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

N(17)-C(73)	1.07(2)
C(73)-C(74)	1.47(3)
C(74)-H(74A)	0.9800
C(74)-H(74B)	0.9800
C(74)-H(74C)	0.9800
N(16)-C(71)	1.12(2)
C(71)-C(72)	1.38(2)
C(72)-H(72A)	0.9800
C(72)-H(72B)	0.9800
C(72)-H(72C)	0.9800
N(16')-C(71')	1.11(2)
C(71')-C(72')	1.36(2)
C(72')-H(72D)	0.9800
C(72')-H(72E)	0.9800
C(72')-H(72F)	0.9800
N(1)-C(1)-C(2)	123.0(6)
N(1)-C(1)-H(1)	118.5
C(2)-C(1)-H(1)	118.5
C(3)-C(2)-C(1)	119.5(6)
C(3)-C(2)-H(2)	120.3
C(1)-C(2)-H(2)	120.3
C(2)-C(3)-C(4)	119.6(6)
C(2)-C(3)-H(3)	120.2
C(4)-C(3)-H(3)	120.2
C(3)-C(4)-C(5)	118.6(6)
C(3)-C(4)-H(4)	120.7
C(5)-C(4)-H(4)	120.7
N(1)-C(5)-C(4)	121.9(5)
N(1)-C(5)-C(6)	114.4(5)
C(4)-C(5)-C(6)	123.7(5)
N(2)-C(6)-C(7)	121.7(5)
N(2)-C(6)-C(5)	114.0(5)
C(7)-C(6)-C(5)	124.2(6)
C(6)-C(7)-C(8)	119.7(6)
C(6)-C(7)-H(7)	120.2
C(8)-C(7)-H(7)	120.2
C(9)-C(8)-C(7)	119.1(6)
C(9)-C(8)-H(8)	120.5
C(7)-C(8)-H(8)	120.5
C(8)-C(9)-C(10)	119.0(6)
C(8)-C(9)-H(9)	120.5
C(10)-C(9)-H(9)	120.5
N(2)-C(10)-C(9)	123.2(6)
N(2)-C(10)-H(10)	118.4
C(9)-C(10)-H(10)	118.4
N(3)-C(11)-C(12)	122.7(6)
N(3)-C(11)-H(11)	118.6
C(12)-C(11)-H(11)	118.6
C(11)-C(12)-C(13)	119.7(6)
C(11)-C(12)-H(12)	120.1
C(13)-C(12)-H(12)	120.1
C(12)-C(13)-C(14)	119.0(6)
C(12)-C(13)-H(13)	120.5
C(14)-C(13)-H(13)	120.5
C(15)-C(14)-C(13)	119.8(6)
C(15)-C(14)-H(14)	120.1
C(13)-C(14)-H(14)	120.1

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

C(14)-C(15)-N(3)	121.2(5)
C(14)-C(15)-C(16)	124.5(5)
N(3)-C(15)-C(16)	114.3(5)
N(4)-C(16)-C(17)	119.6(5)
N(4)-C(16)-C(15)	113.6(5)
C(17)-C(16)-C(15)	126.8(5)
C(16)-C(17)-C(18)	120.7(5)
C(16)-C(17)-H(17)	119.7
C(18)-C(17)-H(17)	119.7
C(19)-C(18)-C(17)	117.8(5)
C(19)-C(18)-C(26)	120.4(5)
C(17)-C(18)-C(26)	121.7(5)
C(20)-C(19)-C(18)	120.5(5)
C(20)-C(19)-H(19)	119.8
C(18)-C(19)-H(19)	119.8
N(4)-C(20)-C(19)	119.8(5)
N(4)-C(20)-C(21)	112.5(5)
C(19)-C(20)-C(21)	127.7(5)
N(5)-C(21)-C(22)	122.1(5)
N(5)-C(21)-C(20)	114.3(5)
C(22)-C(21)-C(20)	123.5(5)
C(23)-C(22)-C(21)	119.5(5)
C(23)-C(22)-H(22)	120.3
C(21)-C(22)-H(22)	120.3
C(22)-C(23)-C(24)	119.0(6)
C(22)-C(23)-H(23)	120.5
C(24)-C(23)-H(23)	120.5
C(25)-C(24)-C(23)	118.8(6)
C(25)-C(24)-H(24)	120.6
C(23)-C(24)-H(24)	120.6
N(5)-C(25)-C(24)	123.6(5)
N(5)-C(25)-H(25)	118.2
C(24)-C(25)-H(25)	118.2
C(27)-C(26)-C(31)	118.9(5)
C(27)-C(26)-C(18)	120.3(5)
C(31)-C(26)-C(18)	120.8(5)
C(28)-C(27)-C(26)	120.7(6)
C(28)-C(27)-H(27)	119.6
C(26)-C(27)-H(27)	119.6
C(29)-C(28)-C(27)	118.1(6)
C(29)-C(28)-H(28)	120.9
C(27)-C(28)-H(28)	120.9
C(28)-C(29)-C(30)	123.4(6)
C(28)-C(29)-N(6)	118.1(7)
C(30)-C(29)-N(6)	118.4(7)
C(29)-C(30)-C(31)	118.0(6)
C(29)-C(30)-H(30)	121.0
C(31)-C(30)-H(30)	121.0
C(30)-C(31)-C(26)	120.7(6)
C(30)-C(31)-H(31)	119.6
C(26)-C(31)-H(31)	119.6
N(7)-C(32)-C(33)	123.2(6)
N(7)-C(32)-H(32)	118.4
C(33)-C(32)-H(32)	118.4
C(34)-C(33)-C(32)	118.7(6)
C(34)-C(33)-H(33)	120.7
C(32)-C(33)-H(33)	120.7
C(35)-C(34)-C(33)	119.1(6)

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

C(35)-C(34)-H(34)	120.4
C(33)-C(34)-H(34)	120.4
C(34)-C(35)-C(36)	120.1(6)
C(34)-C(35)-H(35)	120.0
C(36)-C(35)-H(35)	120.0
N(7)-C(36)-C(35)	121.2(5)
N(7)-C(36)-C(37)	114.6(5)
C(35)-C(36)-C(37)	124.2(6)
N(8)-C(37)-C(38)	120.9(5)
N(8)-C(37)-C(36)	114.5(5)
C(38)-C(37)-C(36)	124.6(5)
C(39)-C(38)-C(37)	120.2(6)
C(39)-C(38)-H(38)	119.9
C(37)-C(38)-H(38)	119.9
C(40)-C(39)-C(38)	119.0(6)
C(40)-C(39)-H(39)	120.5
C(38)-C(39)-H(39)	120.5
C(39)-C(40)-C(41)	119.1(6)
C(39)-C(40)-H(40)	120.4
C(41)-C(40)-H(40)	120.4
N(8)-C(41)-C(40)	123.4(5)
N(8)-C(41)-H(41)	118.3
C(40)-C(41)-H(41)	118.3
N(9)-C(42)-C(43)	121.7(5)
N(9)-C(42)-H(42)	119.2
C(43)-C(42)-H(42)	119.2
C(44)-C(43)-C(42)	119.6(5)
C(44)-C(43)-H(43)	120.2
C(42)-C(43)-H(43)	120.2
C(43)-C(44)-C(45)	119.2(5)
C(43)-C(44)-H(44)	120.4
C(45)-C(44)-H(44)	120.4
C(46)-C(45)-C(44)	119.5(5)
C(46)-C(45)-H(45)	120.2
C(44)-C(45)-H(45)	120.2
N(9)-C(46)-C(45)	121.6(5)
N(9)-C(46)-C(47)	114.3(5)
C(45)-C(46)-C(47)	124.1(5)
N(10)-C(47)-C(48)	120.6(5)
N(10)-C(47)-C(46)	112.5(5)
C(48)-C(47)-C(46)	126.9(5)
C(47)-C(48)-C(49)	119.5(5)
C(47)-C(48)-H(48)	120.3
C(49)-C(48)-H(48)	120.3
C(50)-C(49)-C(48)	118.1(5)
C(50)-C(49)-C(57)	122.0(5)
C(48)-C(49)-C(57)	119.8(5)
C(51)-C(50)-C(49)	120.8(5)
C(51)-C(50)-H(50)	119.6
C(49)-C(50)-H(50)	119.6
N(10)-C(51)-C(50)	119.9(5)
N(10)-C(51)-C(52)	112.5(5)
C(50)-C(51)-C(52)	127.5(5)
N(11)-C(52)-C(53)	120.7(5)
N(11)-C(52)-C(51)	115.0(5)
C(53)-C(52)-C(51)	124.3(5)
C(54)-C(53)-C(52)	120.2(5)
C(54)-C(53)-H(53)	119.9



### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

C(52)-C(53)-H(53)	119.9
C(55)-C(54)-C(53)	118.7(6)
C(55)-C(54)-H(54)	120.6
C(53)-C(54)-H(54)	120.6
C(56)-C(55)-C(54)	118.9(6)
C(56)-C(55)-H(55)	120.5
C(54)-C(55)-H(55)	120.5
N(11)-C(56)-C(55)	124.0(6)
N(11)-C(56)-H(56)	118.0
C(55)-C(56)-H(56)	118.0
C(58)-C(57)-C(62)	118.0(5)
C(58)-C(57)-C(49)	121.9(5)
C(62)-C(57)-C(49)	120.2(5)
C(59)-C(58)-C(57)	121.7(6)
C(59)-C(58)-H(58)	119.1
C(57)-C(58)-H(58)	119.1
C(60)-C(59)-C(58)	118.3(6)
C(60)-C(59)-H(59)	120.9
C(58)-C(59)-H(59)	120.9
C(61)-C(60)-C(59)	121.8(5)
C(61)-C(60)-N(12)	119.6(6)
C(59)-C(60)-N(12)	118.6(7)
C(60)-C(61)-C(62)	119.7(6)
C(60)-C(61)-H(61)	120.2
C(62)-C(61)-H(61)	120.2
C(61)-C(62)-C(57)	120.5(6)
C(61)-C(62)-H(62)	119.7
C(57)-C(62)-H(62)	119.7
C(64)-C(63)-H(63A)	109.5
C(64)-C(63)-H(63B)	109.5
H(63A)-C(63)-H(63B)	109.5
C(64)-C(63)-H(63C)	109.5
H(63A)-C(63)-H(63C)	109.5
H(63B)-C(63)-H(63C)	109.5
N(13)-C(64)-C(63)	179.2(14)
C(66)-C(65)-H(65A)	109.5
C(66)-C(65)-H(65B)	109.5
H(65A)-C(65)-H(65B)	109.5
C(66)-C(65)-H(65C)	109.5
H(65A)-C(65)-H(65C)	109.5
H(65B)-C(65)-H(65C)	109.5
N(14)-C(66)-C(65)	176(2)
C(68)-C(67)-H(67A)	109.5
C(68)-C(67)-H(67B)	109.5
H(67A)-C(67)-H(67B)	109.5
C(68)-C(67)-H(67C)	109.5
H(67A)-C(67)-H(67C)	109.5
H(67B)-C(67)-H(67C)	109.5
N(15)-C(68)-C(67)	179.3(9)
C(1)-N(1)-C(5)	117.4(5)
C(1)-N(1)-Ru(1)	125.1(4)
C(5)-N(1)-Ru(1)	117.5(4)
C(10)-N(2)-C(6)	117.3(5)
C(10)-N(2)-Ru(1)	126.8(4)
C(6)-N(2)-Ru(1)	115.9(4)
C(11)-N(3)-C(15)	117.5(5)
C(11)-N(3)-Ru(1)	129.4(4)
C(15)-N(3)-Ru(1)	112.9(4)

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

C(16)-N(4)-C(20)	121.6(4)
C(16)-N(4)-Ru(1)	119.0(4)
C(20)-N(4)-Ru(1)	119.3(4)
C(25)-N(5)-C(21)	117.0(5)
C(25)-N(5)-Ru(1)	128.9(4)
C(21)-N(5)-Ru(1)	114.1(3)
O(2)-N(6)-O(1)	125.7(7)
O(2)-N(6)-C(29)	117.5(8)
O(1)-N(6)-C(29)	116.8(8)
C(32)-N(7)-C(36)	117.8(5)
C(32)-N(7)-Ru(2)	126.9(4)
C(36)-N(7)-Ru(2)	115.3(4)
C(41)-N(8)-C(37)	117.2(5)
C(41)-N(8)-Ru(2)	125.7(4)
C(37)-N(8)-Ru(2)	116.7(4)
C(42)-N(9)-C(46)	118.3(5)
C(42)-N(9)-Ru(2)	127.3(4)
C(46)-N(9)-Ru(2)	114.2(3)
C(51)-N(10)-C(47)	121.1(4)
C(51)-N(10)-Ru(2)	119.3(4)
C(47)-N(10)-Ru(2)	119.5(3)
C(56)-N(11)-C(52)	117.4(5)
C(56)-N(11)-Ru(2)	129.4(4)
C(52)-N(11)-Ru(2)	113.2(4)
O(4)-N(12)-O(3)	125.7(7)
O(4)-N(12)-C(60)	117.8(7)
O(3)-N(12)-C(60)	116.5(7)
N(4)-Ru(1)-N(1)	96.83(17)
N(4)-Ru(1)-N(5)	79.76(18)
N(1)-Ru(1)-N(5)	90.42(17)
N(4)-Ru(1)-N(3)	80.13(18)
N(1)-Ru(1)-N(3)	92.41(18)
N(5)-Ru(1)-N(3)	159.88(17)
N(4)-Ru(1)-N(2)	174.78(18)
N(1)-Ru(1)-N(2)	77.99(18)
N(5)-Ru(1)-N(2)	99.49(17)
N(3)-Ru(1)-N(2)	100.58(17)
N(4)-Ru(1)-Cl(1)	89.80(13)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	172.90(13)
N(5)-Ru(1)-Cl(1)	93.28(12)
N(3)-Ru(1)-Cl(1)	86.19(13)
N(2)-Ru(1)-Cl(1)	95.40(14)
N(10)-Ru(2)-N(8)	98.17(17)
N(10)-Ru(2)-N(9)	79.33(18)
N(8)-Ru(2)-N(9)	87.95(17)
N(10)-Ru(2)-N(11)	79.94(18)
N(8)-Ru(2)-N(11)	94.39(17)
N(9)-Ru(2)-N(11)	159.26(18)
N(10)-Ru(2)-N(7)	176.74(18)
N(8)-Ru(2)-N(7)	78.57(18)
N(9)-Ru(2)-N(7)	100.29(17)
N(11)-Ru(2)-N(7)	100.37(18)
N(10)-Ru(2)-Cl(2)	89.55(13)
N(8)-Ru(2)-Cl(2)	171.75(13)
N(9)-Ru(2)-Cl(2)	90.64(12)
N(11)-Ru(2)-Cl(2)	89.80(13)
N(7)-Ru(2)-Cl(2)	93.70(14)
F(3)-P(1)-F(5)	90.2(2)

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

F(3)-P(1)-F(2)	90.6(3)
F(5)-P(1)-F(2)	90.3(2)
F(3)-P(1)-F(1)	178.5(3)
F(5)-P(1)-F(1)	90.8(2)
F(2)-P(1)-F(1)	90.6(3)
F(3)-P(1)-F(6)	89.9(2)
F(5)-P(1)-F(6)	179.1(2)
F(2)-P(1)-F(6)	90.6(2)
F(1)-P(1)-F(6)	89.2(2)
F(3)-P(1)-F(4)	89.6(2)
F(5)-P(1)-F(4)	90.2(2)
F(2)-P(1)-F(4)	179.5(3)
F(1)-P(1)-F(4)	89.1(2)
F(6)-P(1)-F(4)	88.9(2)
F(12)-P(2)-F(7)	90.8(3)
F(12)-P(2)-F(9)	91.8(3)
F(7)-P(2)-F(9)	176.7(3)
F(12)-P(2)-F(8)	91.7(3)
F(7)-P(2)-F(8)	90.3(3)
F(9)-P(2)-F(8)	91.7(3)
F(12)-P(2)-F(11)	178.8(3)
F(7)-P(2)-F(11)	88.4(3)
F(9)-P(2)-F(11)	88.9(3)
F(8)-P(2)-F(11)	89.3(3)
F(12)-P(2)-F(10)	88.6(2)
F(7)-P(2)-F(10)	89.9(3)
F(9)-P(2)-F(10)	88.2(3)
F(8)-P(2)-F(10)	179.7(3)
F(11)-P(2)-F(10)	90.4(2)
N(17)-C(73)-C(74)	171(2)
N(16)-C(71)-C(72)	178(3)
C(71)-C(72)-H(72A)	109.5
C(71)-C(72)-H(72B)	109.5
H(72A)-C(72)-H(72B)	109.5
C(71)-C(72)-H(72C)	109.5
H(72A)-C(72)-H(72C)	109.5
H(72B)-C(72)-H(72C)	109.5
N(16')-C(71')-C(72')	172(4)
C(71')-C(72')-H(72D)	109.5
C(71')-C(72')-H(72E)	109.5
H(72D)-C(72')-H(72E)	109.5
C(71')-C(72')-H(72F)	109.5
H(72D)-C(72')-H(72F)	109.5
H(72E)-C(72')-H(72F)	109.5

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

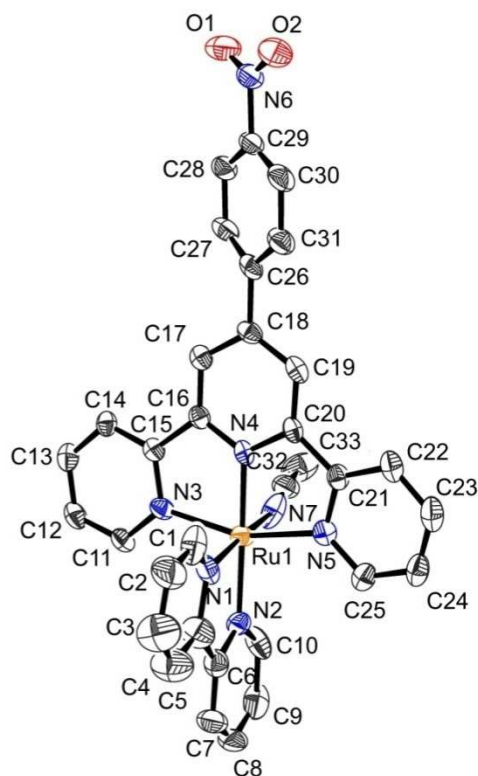
**Complexe [Ru(terpy-Ph-NO<sub>2</sub>)(bipy)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>2+</sup> 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (III.14')**

Table 1. Crystal data and structure refinement for III.14'.

Identification code	III.14'	
Empirical formula	C <sub>33</sub> H <sub>25</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Ru, 2(F <sub>6</sub> P), 1.5(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)	
Formula weight	1004.19	
Temperature	180(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system, space group	triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.5069(6) Å	alpha = 93.408(5) deg.
	b = 9.2430(8) Å	beta = 96.948(5) deg.
	c = 25.5641(12) Å	gamma = 95.422(6) deg.
Volume	1981.3(2) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 1.683 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.903 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1006	

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

Crystal size	0.18 x 0.12 x 0.02 mm
Theta range for data collection	3.49 to 60.41 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -10<=k<=10, -28<=l<=28
Reflections collected / unique	23322 / 5917 [R(int) = 0.0555]
Completeness to theta = 60.41	99.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5917 / 429 / 688
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.195
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0764, wR2 = 0.1772
R indices (all data)	R1 = 0.0784, wR2 = 0.1782
Largest diff. peak and hole	1.701 and -1.086 e.A <sup>-3</sup>

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for III.14'.

---

C(1)-N(1)	1.239(11)
C(1)-C(2)	1.394(15)
C(1)-H(1)	0.9500
C(2)-C(3)	1.310(15)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.392(15)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.414(14)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-N(1)	1.419(12)
C(5)-C(6)	1.511(13)
C(6)-N(2)	1.342(10)
C(6)-C(7)	1.352(12)
C(7)-C(8)	1.343(15)
C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.368(15)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.405(13)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-N(2)	1.363(11)
C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-N(3)	1.346(9)
C(11)-C(12)	1.384(11)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.377(11)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.379(11)
C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.383(10)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-N(3)	1.371(9)
C(15)-C(16)	1.481(10)
C(16)-N(4)	1.357(9)
C(16)-C(17)	1.371(10)
C(17)-C(18)	1.398(10)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.403(11)
C(18)-C(26)	1.481(10)
C(19)-C(20)	1.377(10)
C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-N(4)	1.364(9)
C(20)-C(21)	1.479(10)
C(21)-N(5)	1.374(10)
C(21)-C(22)	1.398(11)
C(22)-C(23)	1.382(12)
C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.377(13)
C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.377(11)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-N(5)	1.336(10)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.400(11)

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

C(26)-C(31)	1.411(11)
C(27)-C(28)	1.393(11)
C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.380(12)
C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.380(13)
C(29)-N(6)	1.478(10)
C(30)-C(31)	1.388(11)
C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500
C(32)-N(7)	1.167(12)
C(32)-C(33)	1.380(15)
C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800
C(33)-H(33C)	0.9800
C(34)-N(8)	1.140(15)
C(34)-C(35)	1.463(19)
C(35)-H(35A)	0.9800
C(35)-H(35B)	0.9800
C(35)-H(35C)	0.9800
N(1)-Ru(1)	2.009(7)
N(2)-Ru(1)	2.076(6)
N(3)-Ru(1)	2.069(6)
N(4)-Ru(1)	1.959(6)
N(5)-Ru(1)	2.077(6)
N(6)-O(2)	1.210(11)
N(6)-O(1)	1.238(10)
N(7)-Ru(1)	2.052(8)
P(1)-F(5')	1.513(17)
P(1)-F(1')	1.556(16)
P(1)-F(3)	1.578(7)
P(1)-F(6)	1.582(7)
P(1)-F(1)	1.588(7)
P(1)-F(4)	1.592(8)
P(1)-F(2')	1.598(17)
P(1)-F(5)	1.603(7)
P(1)-F(2)	1.614(8)
P(1)-F(4')	1.618(17)
P(1)-F(3')	1.637(16)
P(1)-F(6')	1.671(17)
C(37)-C(36)	1.53(4)
C(37)-H(37A)	0.9800
C(37)-H(37B)	0.9800
C(37)-H(37C)	0.9800
C(36)-N(9)	1.15(3)
P(2)-F(10)	1.536(12)
P(2)-F(9)	1.549(10)
P(2)-F(7)	1.563(10)
P(2)-F(12)	1.573(9)
P(2)-F(11)	1.580(8)
P(2)-F(8)	1.629(12)
P(2')-F(9')	1.512(17)
P(2')-F(10')	1.556(16)
P(2')-F(11')	1.575(16)
P(2')-F(12')	1.580(16)
P(2')-F(7')	1.582(16)
P(2')-F(8')	1.634(16)

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

N(1)-C(1)-C(2)	128.6(10)
N(1)-C(1)-H(1)	115.7
C(2)-C(1)-H(1)	115.7
C(3)-C(2)-C(1)	116.1(10)
C(3)-C(2)-H(2)	122.0
C(1)-C(2)-H(2)	122.0
C(2)-C(3)-C(4)	121.7(11)
C(2)-C(3)-H(3)	119.2
C(4)-C(3)-H(3)	119.2
C(3)-C(4)-C(5)	118.4(10)
C(3)-C(4)-H(4)	120.8
C(5)-C(4)-H(4)	120.8
C(4)-C(5)-N(1)	118.4(9)
C(4)-C(5)-C(6)	121.8(9)
N(1)-C(5)-C(6)	119.7(8)
N(2)-C(6)-C(7)	123.3(8)
N(2)-C(6)-C(5)	109.1(7)
C(7)-C(6)-C(5)	127.6(8)
C(8)-C(7)-C(6)	119.9(9)
C(8)-C(7)-H(7)	120.1
C(6)-C(7)-H(7)	120.1
C(7)-C(8)-C(9)	119.4(8)
C(7)-C(8)-H(8)	120.3
C(9)-C(8)-H(8)	120.3
C(8)-C(9)-C(10)	119.7(9)
C(8)-C(9)-H(9)	120.1
C(10)-C(9)-H(9)	120.1
N(2)-C(10)-C(9)	119.7(8)
N(2)-C(10)-H(10)	120.2
C(9)-C(10)-H(10)	120.2
N(3)-C(11)-C(12)	122.0(7)
N(3)-C(11)-H(11)	119.0
C(12)-C(11)-H(11)	119.0
C(13)-C(12)-C(11)	119.0(7)
C(13)-C(12)-H(12)	120.5
C(11)-C(12)-H(12)	120.5
C(12)-C(13)-C(14)	119.8(7)
C(12)-C(13)-H(13)	120.1
C(14)-C(13)-H(13)	120.1
C(13)-C(14)-C(15)	119.4(7)
C(13)-C(14)-H(14)	120.3
C(15)-C(14)-H(14)	120.3
N(3)-C(15)-C(14)	120.9(6)
N(3)-C(15)-C(16)	115.3(6)
C(14)-C(15)-C(16)	123.8(7)
N(4)-C(16)-C(17)	120.6(6)
N(4)-C(16)-C(15)	112.2(6)
C(17)-C(16)-C(15)	127.1(7)
C(16)-C(17)-C(18)	119.8(7)
C(16)-C(17)-H(17)	120.1
C(18)-C(17)-H(17)	120.1
C(17)-C(18)-C(19)	118.9(7)
C(17)-C(18)-C(26)	119.7(7)
C(19)-C(18)-C(26)	121.4(7)
C(20)-C(19)-C(18)	119.4(6)
C(20)-C(19)-H(19)	120.3
C(18)-C(19)-H(19)	120.3
N(4)-C(20)-C(19)	120.4(7)



### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

N(4)-C(20)-C(21)	111.7(6)
C(19)-C(20)-C(21)	127.9(6)
N(5)-C(21)-C(22)	121.0(7)
N(5)-C(21)-C(20)	116.0(6)
C(22)-C(21)-C(20)	123.0(7)
C(23)-C(22)-C(21)	118.8(8)
C(23)-C(22)-H(22)	120.6
C(21)-C(22)-H(22)	120.6
C(24)-C(23)-C(22)	119.8(8)
C(24)-C(23)-H(23)	120.1
C(22)-C(23)-H(23)	120.1
C(23)-C(24)-C(25)	119.1(8)
C(23)-C(24)-H(24)	120.5
C(25)-C(24)-H(24)	120.5
N(5)-C(25)-C(24)	122.8(8)
N(5)-C(25)-H(25)	118.6
C(24)-C(25)-H(25)	118.6
C(27)-C(26)-C(31)	119.6(7)
C(27)-C(26)-C(18)	119.4(7)
C(31)-C(26)-C(18)	121.0(7)
C(28)-C(27)-C(26)	120.6(8)
C(28)-C(27)-H(27)	119.7
C(26)-C(27)-H(27)	119.7
C(29)-C(28)-C(27)	118.1(8)
C(29)-C(28)-H(28)	121.0
C(27)-C(28)-H(28)	121.0
C(28)-C(29)-C(30)	123.0(7)
C(28)-C(29)-N(6)	118.6(8)
C(30)-C(29)-N(6)	118.4(8)
C(29)-C(30)-C(31)	119.0(8)
C(29)-C(30)-H(30)	120.5
C(31)-C(30)-H(30)	120.5
C(30)-C(31)-C(26)	119.6(8)
C(30)-C(31)-H(31)	120.2
C(26)-C(31)-H(31)	120.2
N(7)-C(32)-C(33)	170.4(10)
C(32)-C(33)-H(33A)	109.5
C(32)-C(33)-H(33B)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(32)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
N(8)-C(34)-C(35)	178.5(14)
C(34)-C(35)-H(35A)	109.5
C(34)-C(35)-H(35B)	109.5
H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
C(34)-C(35)-H(35C)	109.5
H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
C(1)-N(1)-C(5)	116.8(8)
C(1)-N(1)-Ru(1)	131.5(7)
C(5)-N(1)-Ru(1)	111.7(6)
C(6)-N(2)-C(10)	118.0(7)
C(6)-N(2)-Ru(1)	118.5(5)
C(10)-N(2)-Ru(1)	123.5(5)
C(11)-N(3)-C(15)	118.9(6)
C(11)-N(3)-Ru(1)	127.7(5)
C(15)-N(3)-Ru(1)	113.0(4)

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

C(16)-N(4)-C(20)	120.9(6)
C(16)-N(4)-Ru(1)	119.2(5)
C(20)-N(4)-Ru(1)	119.7(5)
C(25)-N(5)-C(21)	118.5(6)
C(25)-N(5)-Ru(1)	128.5(5)
C(21)-N(5)-Ru(1)	112.8(5)
O(2)-N(6)-O(1)	124.5(8)
O(2)-N(6)-C(29)	118.7(9)
O(1)-N(6)-C(29)	116.7(8)
C(32)-N(7)-Ru(1)	166.1(8)
F(5')-P(1)-F(1')	98.4(16)
F(5')-P(1)-F(3)	70.1(14)
F(1')-P(1)-F(3)	165.6(15)
F(5')-P(1)-F(6)	141.0(14)
F(1')-P(1)-F(6)	92.9(16)
F(3)-P(1)-F(6)	91.1(5)
F(5')-P(1)-F(1)	107.2(14)
F(1')-P(1)-F(1)	11.6(16)
F(3)-P(1)-F(1)	177.1(6)
F(6)-P(1)-F(1)	90.4(5)
F(5')-P(1)-F(4)	120.8(14)
F(1')-P(1)-F(4)	100.1(15)
F(3)-P(1)-F(4)	93.4(5)
F(6)-P(1)-F(4)	93.3(5)
F(1)-P(1)-F(4)	89.0(4)
F(5')-P(1)-F(2')	98.9(16)
F(1')-P(1)-F(2')	92.3(16)
F(3)-P(1)-F(2')	81.2(12)
F(6)-P(1)-F(2')	43.2(12)
F(1)-P(1)-F(2')	98.2(12)
F(4)-P(1)-F(2')	135.5(14)
F(5')-P(1)-F(5)	37.5(13)
F(1')-P(1)-F(5)	87.7(16)
F(3)-P(1)-F(5)	87.9(5)
F(6)-P(1)-F(5)	178.5(5)
F(1)-P(1)-F(5)	90.5(5)
F(4)-P(1)-F(5)	88.0(4)
F(2')-P(1)-F(5)	135.4(14)
F(5')-P(1)-F(2)	57.4(13)
F(1')-P(1)-F(2)	77.1(15)
F(3)-P(1)-F(2)	89.1(5)
F(6)-P(1)-F(2)	89.7(5)
F(1)-P(1)-F(2)	88.4(4)
F(4)-P(1)-F(2)	176.0(5)
F(2')-P(1)-F(2)	47.9(13)
F(5)-P(1)-F(2)	89.1(5)
F(5')-P(1)-F(4')	92.9(16)
F(1')-P(1)-F(4')	91.3(16)
F(3)-P(1)-F(4')	97.8(12)
F(6)-P(1)-F(4')	124.1(13)
F(1)-P(1)-F(4')	83.4(12)
F(4)-P(1)-F(4')	31.5(11)
F(2')-P(1)-F(4')	166.9(17)
F(5)-P(1)-F(4')	57.2(13)
F(2)-P(1)-F(4')	145.1(13)
F(5')-P(1)-F(3')	92.8(15)
F(1')-P(1)-F(3')	168.4(18)
F(3)-P(1)-F(3')	25.6(12)

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

F(6)-P(1)-F(3')	80.0(12)
F(1)-P(1)-F(3')	157.4(13)
F(4)-P(1)-F(3')	71.4(13)
F(2')-P(1)-F(3')	88.7(14)
F(5)-P(1)-F(3')	99.6(12)
F(2)-P(1)-F(3')	111.8(13)
F(4')-P(1)-F(3')	85.2(14)
F(5')-P(1)-F(6')	173.4(15)
F(1')-P(1)-F(6')	87.8(15)
F(3)-P(1)-F(6')	104.0(11)
F(6)-P(1)-F(6')	39.9(11)
F(1)-P(1)-F(6')	78.7(11)
F(4)-P(1)-F(6')	55.4(12)
F(2')-P(1)-F(6')	82.9(15)
F(5)-P(1)-F(6')	141.5(13)
F(2)-P(1)-F(6')	126.8(12)
F(4')-P(1)-F(6')	84.7(15)
F(3')-P(1)-F(6')	80.8(13)
N(4)-Ru(1)-N(1)	97.4(3)
N(4)-Ru(1)-N(7)	88.1(3)
N(1)-Ru(1)-N(7)	174.3(3)
N(4)-Ru(1)-N(3)	79.7(2)
N(1)-Ru(1)-N(3)	93.2(3)
N(7)-Ru(1)-N(3)	86.1(3)
N(4)-Ru(1)-N(2)	178.3(3)
N(1)-Ru(1)-N(2)	81.0(3)
N(7)-Ru(1)-N(2)	93.6(3)
N(3)-Ru(1)-N(2)	100.1(2)
N(4)-Ru(1)-N(5)	79.7(2)
N(1)-Ru(1)-N(5)	88.6(2)
N(7)-Ru(1)-N(5)	94.0(3)
N(3)-Ru(1)-N(5)	159.3(2)
N(2)-Ru(1)-N(5)	100.5(2)
N(9)-C(36)-C(37)	171(3)
F(10)-P(2)-F(9)	94.1(8)
F(10)-P(2)-F(7)	90.3(8)
F(9)-P(2)-F(7)	174.7(8)
F(10)-P(2)-F(12)	92.3(7)
F(9)-P(2)-F(12)	92.9(6)
F(7)-P(2)-F(12)	89.9(6)
F(10)-P(2)-F(11)	89.0(7)
F(9)-P(2)-F(11)	88.0(6)
F(7)-P(2)-F(11)	89.2(5)
F(12)-P(2)-F(11)	178.3(7)
F(10)-P(2)-F(8)	176.7(7)
F(9)-P(2)-F(8)	89.1(7)
F(7)-P(2)-F(8)	86.5(7)
F(12)-P(2)-F(8)	86.7(6)
F(11)-P(2)-F(8)	91.9(7)
F(9')-P(2')-F(10')	91.8(13)
F(9')-P(2')-F(11')	91.1(13)
F(10')-P(2')-F(11')	88.8(12)
F(9')-P(2')-F(12')	93.6(13)
F(10')-P(2')-F(12')	90.9(11)
F(11')-P(2')-F(12')	175.3(14)
F(9')-P(2')-F(7')	178.0(13)
F(10')-P(2')-F(7')	90.2(12)
F(11')-P(2')-F(7')	88.6(12)

### Chapitre III. Complexes du ruthénium et switch photochimique

F(12')-P(2')-F(7')	86.7(11)
F(9')-P(2')-F(8')	91.7(13)
F(10')-P(2')-F(8')	176.5(14)
F(11')-P(2')-F(8')	91.3(12)
F(12')-P(2')-F(8')	88.7(12)
F(7')-P(2')-F(8')	86.3(11)

---

## 7. Références bibliographiques

1. Sullivan, B. P., Calvert, J. M. & Meyer, T. J. Cis-trans isomerism in (trpy)(PPh<sub>3</sub>)RuCl<sub>2</sub>. Comparisons between the chemical and physical properties of a cis-trans isomeric pair. *Inorg. Chem.* **19**, 1404–1407 (1980).
2. Van der Drift, R. C., Sprengers, J. W., Bouwman, E., Mui, W. P., Kooijman, H., Spek, A. L. & Drert, E. Ruthenium-Catalyzed Isomerization of Allylic Alcohols: Oxidation State Determines Resistance Against Diene Inhibition. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2147–2155 (2002).
3. Odobel, F. & Zabri, H. Preparations and Characterizations of Bichromophoric Systems Composed of a Ruthenium Polypyridine Complex Connected to a Difluoroborazaindacene or a Zinc Phthalocyanine Chromophore. *Inorg. Chem.* **44**, 5600–5611 (2005).
4. Barigelletti, F., Ventura, B., Collin, J.-P., Kayhanian, R., Gaviña, P. & Sauvage, J.-P. Electrochemical and Spectroscopic Properties of Cyclometallated and Non-Cyclometallated Ruthenium(II) Complexes Containing Sterically Hindering Ligands of the Phenanthroline and Terpyridine Families. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 113–119 (2000).
5. Bonnet, S., Collin, J.-P., Gruber, N., Sauvage, J.-P. & Schofield, E. R. Photochemical and thermal synthesis and characterization of polypyridine ruthenium(II) complexes containing different monodentate ligands. *Dalton Trans.* 4654–4662 (2003). doi:10.1039/B310198C
6. Sinha, P., Raghuvanshi, D. S., Singh, K. N. & Mishra, L. Synthesis, characterization and catalytic property of ruthenium–terpyridyl complexes. *Polyhedron* **31**, 227–234 (2012).
7. Calvert, J. M., Schmehl, R. H., Sullivan, B. P., Facci, J. S., Meyer, T. J. & Murray, R. W. Synthetic and mechanistic investigations of the reductive electrochemical polymerization of vinyl-containing complexes of iron(II), ruthenium(II), and osmium(II). *Inorg. Chem.* **22**, 2151–2162 (1983).
8. Oyama, D., Kido, M., Orita, A. & Takase, T. Synthesis, structure, redox property and ligand replacement reaction of ruthenium(II) complexes containing a terpyridyl ligand with a redox active moiety. *Polyhedron* **29**, 1337–1343 (2010).
9. Adcock, P. A., Keene, F. R., Smythe, R. S. & Snow, M. R. Oxidation of isopropylamine and related amines coordinated to ruthenium. Formation of monodentate imine and alkylideneamido complexes of ruthenium. *Inorg. Chem.* **23**, 2336–2343 (1984).

10. Leising, R. A., Kubow, S. A., Churchill, M. R., Buttrey, L. A., Ziller, J. W. & Takeuchi, K. J. Synthesis, characterization, and x-ray crystal structure of nitro(terpyridine)bis(trimethylphosphine)ruthenium(1+) perchlorate. *Inorg. Chem.* **29**, 1306–1312 (1990).
11. Hecker, C. R., Fanwick, P. E. & McMillin, D. R. Evidence for dissociative photosubstitution reactions of (acetonitrile)(bipyridine)(terpyridine)ruthenium(2+). Crystal and molecular structure of [Ru(trpy)(bpy)(py)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.cnddot.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO. *Inorg. Chem.* **30**, 659–666 (1991).
12. Takeuchi, K. J., Thompson, M. S., Pipes, D. W. & Meyer, T. J. Redox and spectral properties of monooxo polypyridyl complexes of ruthenium and osmium in aqueous media. *Inorg. Chem.* **23**, 1845–1851 (1984).
13. Sondaz, E., Gourdon, A., Launay, J.-P. & Bonvoisin, J. (Bipyridine)(terpyridine)(4-iodophenylcyanamide)ruthenium(II) complex: crystallography, electronic absorption spectroscopy, cyclic voltammetry and EPR measurements. *Inorganica Chim. Acta* **316**, 79–88 (2001).
14. Rasmussen, S. C., Ronco, S. E., mlsna, D. A., Billadeau, M. A., Pennington, W., Kolis, J. W. & Petersen, J. D. Ground- and Excited-State Properties of Ruthenium(II) Complexes Containing Tridentate Azine Ligands, Ru(tpy)(bpy)L<sup>2+</sup>, Where L Is a Polymerizable Acetylene. *Inorg. Chem.* **34**, 821–829 (1995).
15. Laemmel, A.-C., Collin, J.-P., Sauvage, J.-P., Accorsi, G. & Armaroli, N. Macrocyclic Complexes of [Ru(N-N)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> Units [N-N = 1,10 Phenanthroline or 4-(p-Anisyl)-1,10-Phenanthroline]: Synthesis and Photochemical Expulsion Studies. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 467–474 (2003).
16. Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A. & Prato, M. Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **106**, 1105–1136 (2006).
17. Liu, J., Andrew G.Dai, HongjieHafner, Jason H.Bradley, R. KelleyBoul, Peter J.Lu, AdrianIverson, TerryShelimov, KonstantinHuffman, Chad B.Rodriguez-Macias, FernandoShon, Young-SeokLee, T. RandallColbert, Daniel T.Smalley, Richard E. Fullerene pipes. *Science* **280**, 1253–1256 (1998).
18. Hu, H., Zhao, B., Hamon, M. A., Kamaras, K., Itkis, M. E. & Haddon, R. C. Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Addition of Dichlorocarbene. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14893–14900 (2003).

19. Holzinger, M., Abraham, J., Whelan, P., Graupner, R., Ley, L., Hennrich, F., Kappes, M. & Hirsch, A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with (R-)Oxycarbonyl Nitrenes. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8566–8580 (2003).
20. Delgado, J. L., Cruz, P., Fernando, L., Urbina, A., Casado, J. & Navarette, J. T. L. Microwave-assisted sidewall functionalization of single-wall carbon nanotubes by Diels–Alder cycloaddition. *Chem. Commun.* 1734–1735 (2004). doi:10.1039/B402375G
21. Mylvaganam, K. & Zhang, L. C. Nanotube Functionalization and Polymer Grafting: An ab Initio Study. *J. Phys. Chem. B* **108**, 15009–15012 (2004).
22. Arias de Fuentes, O., Ferri, T., Frasconi, M., Paolini, V. & Santucci, R. Highly-Ordered Covalent Anchoring of Carbon Nanotubes on Electrode Surfaces by Diazonium Salt Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 3457–3461 (2011).
23. Dyke, C. A. & Tour, J. M. Unbundled and Highly Functionalized Carbon Nanotubes from Aqueous Reactions. *Nano Lett.* **3**, 1215–1218 (2003).
24. Solhy, A., Machado, B. F., Beausoleil, J., Kihn, Y., Gonçalves, F., Pereira, M. F. R., Ortafão, J. J. M., Figueiredo, J. L., Faria, J. L. & Serp, P. MWCNT activation and its influence on the catalytic performance of Pt/MWCNT catalysts for selective hydrogenation. *Carbon* **46**, 1194–1207 (2008).
25. Pan, Y., Tong, B., Shi, J., Zhao, W., Shen, J., Zhi, J. & Dong, Y. Fabrication, Characterization, and Optoelectronic Properties of Layer-by-Layer Films Based on Terpyridine-Modified MWCNTs and Ruthenium(III) Ions. *J. Phys. Chem. C* **114**, 8040–8047 (2010).
26. Yuan, W. Z., Mao, Y., Zhao, H., Sun, J. Z., Xu, H. P., Jin, J. K., Zheng, Q. & Tang, B. Z. Electronic Interactions and Polymer Effect in the Functionalization and Solvation of Carbon Nanotubes by Pyrene- and Ferrocene-Containing Poly(1-alkyne)s. *Macromolecules* **41**, 701–707 (2008).
27. Liu, G., Wu, B., Zhang, S., Wang, X., Shao, M. & Wang, J. Controlled Reversible Immobilization of Ru Carbene on Single-Walled Carbon Nanotubes: A New Strategy for Green Catalytic Systems Based on a Solvent Effect on  $\pi$ – $\pi$  Interaction. *Inorg. Chem.* **48**, 2383–2390 (2009).

## Chapitre IV Complexes du cuivre et switch électrochimique

---

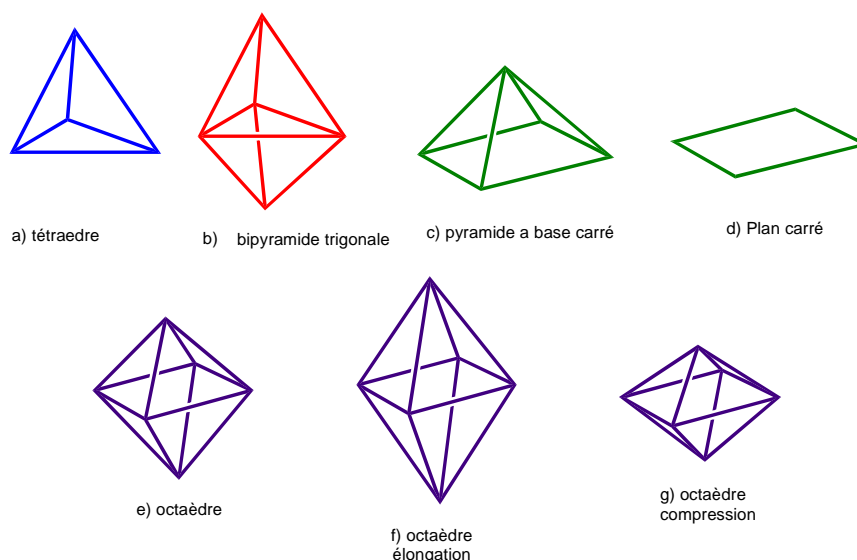


## 1 Système catalytique envisagé

Ce chapitre concerne la synthèse des complexes de cuivre polypyridine qui jouent le rôle d'agrafe entre le support et le catalyseur, dans le concept du switch électrochimique pour le recyclage du catalyseur.

Comme cela a été montré dans la partie bibliographique, les complexes de métaux de transition qui réalisent des « mouvements » sous stimulus électrochimique sont beaucoup utilisés dans les machines moléculaires. Selon le degré d'oxydation du centre métallique, on peut avoir différentes configurations électroniques et donc différents nombres de coordination du métal : la sphère de coordination du métal peut donc être contrôlée via un stimulus électrochimique (oxydation et/ou réduction).

Le cuivre peut avoir deux états d'oxydation relativement stables : Cu(I) et Cu(II). D'après la littérature, les complexes Cu<sup>I</sup> préfèrent être tétracoordonnés sous la forme d'un tétraèdre (figure IV.1.a) alors que les complexes Cu<sup>II</sup> peuvent être tétracoordonnés selon une géométrie plan carré (figure IV.1.d) mais préfèrent être pentacoordonnés, sous la forme d'une bipyramide trigonale (figure IV.1.b) ou d'une pyramide à base carrée (figure IV.1.c), ou hexacoordonnés selon un arrangement octaédrique (figure IV.1.e) avec une distorsion de type Jahn-Teller soit en élongation (figure IV.1.f) soit en compression (figure IV.1.g)

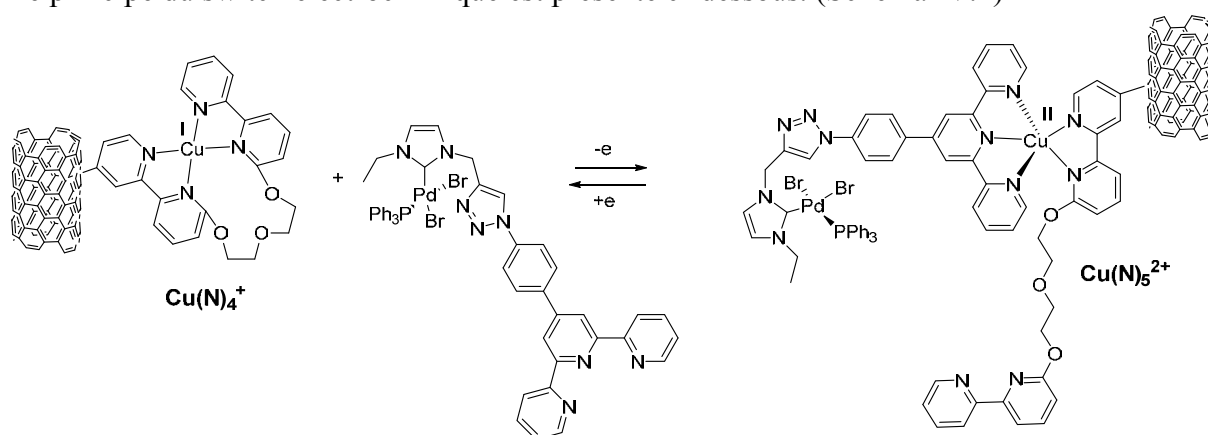


**Figure IV.1 Les différentes géométries possibles des complexes du cuivre.**

Les phénomènes de changement de la géométrie et de la sphère de coordination du cuivre sous stimulus électrochimique ont beaucoup été étudiés par le groupe de Jean-Pierre Sauvage pour la synthèse de caténanes et rotaxanes, que nous avons présentés dans le chapitre I.

Dans ce travail, nous proposons de faire la synthèse d'un nouveau complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)] jouant le rôle de l'agrafe contrôlable entre le support et notre système catalytique. Comme cela a été décrit dans le chapitre I, les nanotubes de carbone sont choisis comme support et le système catalytique est un complexe de palladium basé sur un ligand NHC-triazole portant un motif terpyridine.

Le principe du switch électrochimique est présenté ci-dessous. (Schéma IV.1)



#### Schéma IV.1 Principe du switch électrochimique sur le complexe [Cu(I)-(bis-bipyridine)]

Le complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)] est stable en forme tétraédrique avec quatre ligands dans la sphère de coordination. Après oxydation du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)] on formerait le complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)] tétracoordonné dont la géométrie évoluerait en plan-carré. En présence de terpyridine, le complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)] tétracoordonné devrait expulser un bras bipyridine et coordiner la terpyridine pour conduire au complexe [Cu(II)(bipyridine)(terpyridine)] pentacoordonné, plus stable, sous la forme d'une bipyramide trigonale. Inversement, la réduction du complexe [Cu(II)(bipyridine)(terpyridine)] pentacoordonné conduirait au complexe [Cu(I)(bipyridine)(terpyridine)] pentacoordonné instable qui se réarrangerait en redonnant le complexe initial [Cu(I)(bis-bipyridine)] après expulsion de la terpyridine.

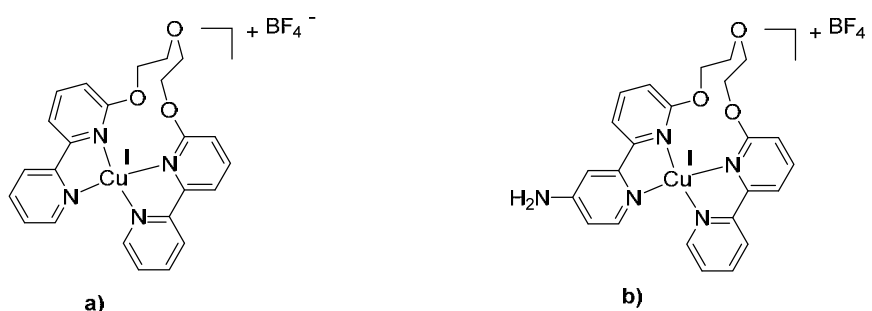
La synthèse d'un catalyseur de palladium portant un ligand NHC-triazole fonctionnalisé par un motif terpyridine a été abordé dans le chapitre II.

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse et la caractérisation de complexes de cuivre « agrafe » c'est-à-dire des complexes de type [Cu(I)(bis-bipyridine)]. Nous étudions ensuite la faisabilité du switch électrochimique sur un système modèle. Nous abordons également la question du greffage de l'agrafe sur le support.

## 2 Synthèse des complexes du cuivre

### 2.1 Complexes de Cu(I)

La structure des complexes du type [Cu(I)(bis-bipyridine)] envisagés comme agrafe est rappelée sur la figure suivante (Figure IV.2). Il s'agit de complexes de Cu(I) portant un ligand de type bis-bipyridine, construit à partir de deux motifs bipyridine reliés par une chaîne suffisamment flexible pour permettre l'expulsion d'un motif bipyridine. Une fonction amine est ajoutée sur la structure du ligand pour permettre le greffage du complexe (Figure IV.2.b) sur le support.



**Figure IV.2 Le cœur d'agrafe :**

*a) complexe modèle pour les tests électrochimiques*

*b) complexe développé pour l'immobilisation sur le support*

Nous avons tout d'abord développé la stratégie de synthèse des ligands de type bis-bipyridine avec ou sans la fonction amine sur un des noyaux des bipyridines. Ces deux synthèses sont présentées ci-dessous.

#### 2.1.1 Le ligand bis-bipyridine.

Les ligands de type 2,2'-bis-bipyridine sont beaucoup utilisés comme ligands chélatants de métaux. Ils présentent l'intérêt d'être stables dans des domaines d'oxydoréductions larges. De plus, la simple fonctionnalisation de la bipyridine permet modifier des propriétés de complexes correspondants.<sup>1</sup> Le schéma de synthèse du ligand bis-bipyridine est présenté ci-dessous (Schéma IV.2.).

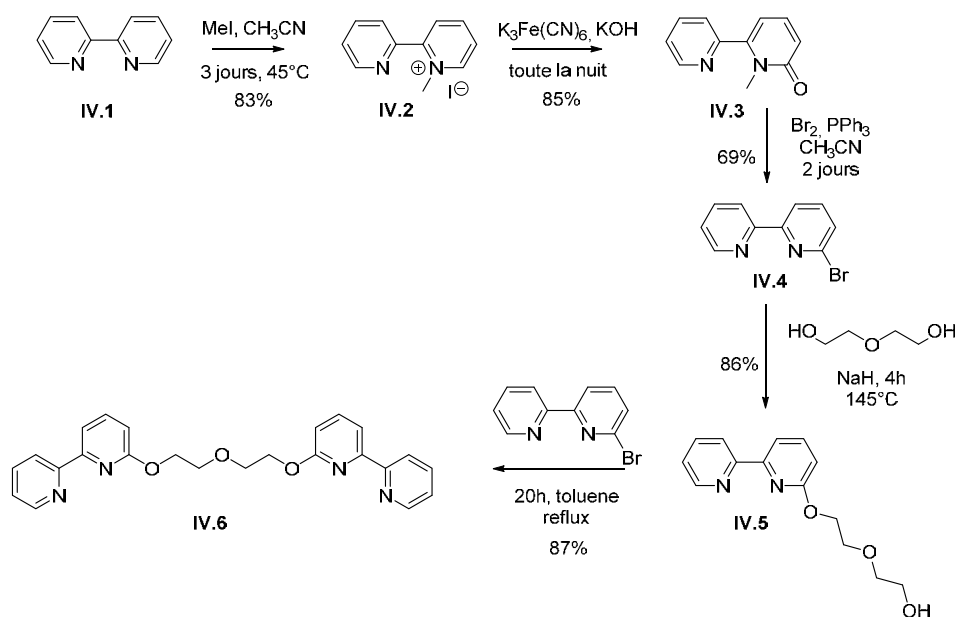
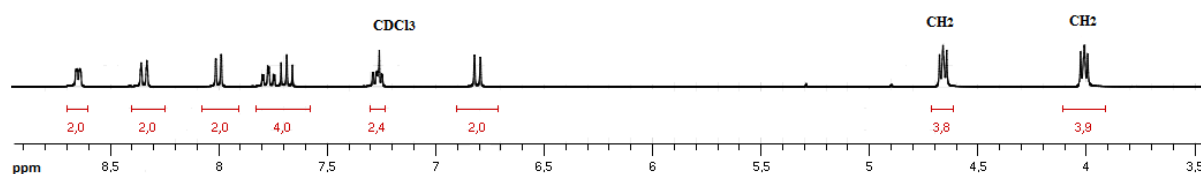


Schéma IV.2 Synthèse du ligand bis-bipyridine IV.6

La voie de synthèse du bis-bipyridine contient 5 étapes. L'étape clé est la synthèse du composé **IV.4** où le substituant brome se retrouve sélectivement en position 6, à partir duquel nous pouvons obtenir le ligand désiré. Dans la première étape, la méthylation de la bipyridine conduit à l'iodure de 1-méthyl-2,2'-bipyridinium **IV.2** avec un rendement de 83% après 3 jours de réaction. Nous avons observé la formation d'un produit secondaire provenant de la méthylation des deux noyaux pyridines. Ensuite le produit **IV.3** a été obtenu avec un rendement de 85% après réaction de l'iodure de 1-méthyl-2,2'-bipyridinium **IV.2** avec une solution du hydroxyde de potassium en présence d'un oxydant comme le ferricyanure de potassium. La 6-bromo-2,2'-bipyridine **IV.4** a été obtenue à partir du composé **IV.3** après réaction avec du dibrome en présence de triphénylphosphine. Cette réaction est effectuée au reflux de l'acétonitrile et un rendement de 69% en produit isolé est obtenu après purification par chromatographie sur colonne de silice.<sup>2</sup> Ayant le dérivé bromé, nous avons pu obtenir le bis-bipyridine. La réaction entre le diéthylène glycol et deux équivalents de 6-bromo-2,2'-bipyridine **IV.4** ne conduit malheureusement pas au produit final **IV.6** en une seule étape. En revanche, la substitution nucléophile sur un équivalent de 6-bromo-2,2'bipyridine **IV.4** nous permet d'avoir le composé **IV.5** propre avec 86 % de rendement après purification sur colonne de silice. Finalement, le ligand bis-bipyridine **IV.6** a été obtenu par la même réaction entre le composé **IV.5** et un équivalent de 6-bromo-2,2'bipyridine **IV.4** avec un rendement de 87% après purification par chromatographie sur colonne de silice. Le ligand bis-bipyridine

**IV.6** obtenu a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , spectrométrie de masse et spectroscopie UV-visible. La RMN  $^1\text{H}$  est présentée ci-dessous.

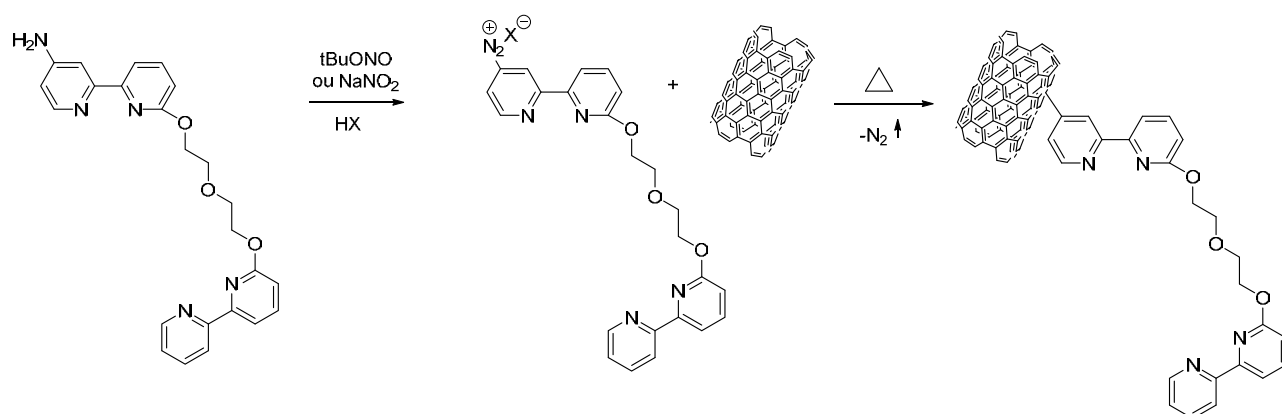


**Figure IV.3** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand bis-bipyridine IV.6 dans  $\text{CDCl}_3$

Sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  on observe que les quatre  $\text{CH}_2$  du bras entre les deux bipyridines se trouvent entre 4 et 5 ppm sous forme de triplet. Comme attendu, les protons aromatiques des 4 noyaux pyridines se trouvent entre 6.5 et 9.0 ppm.

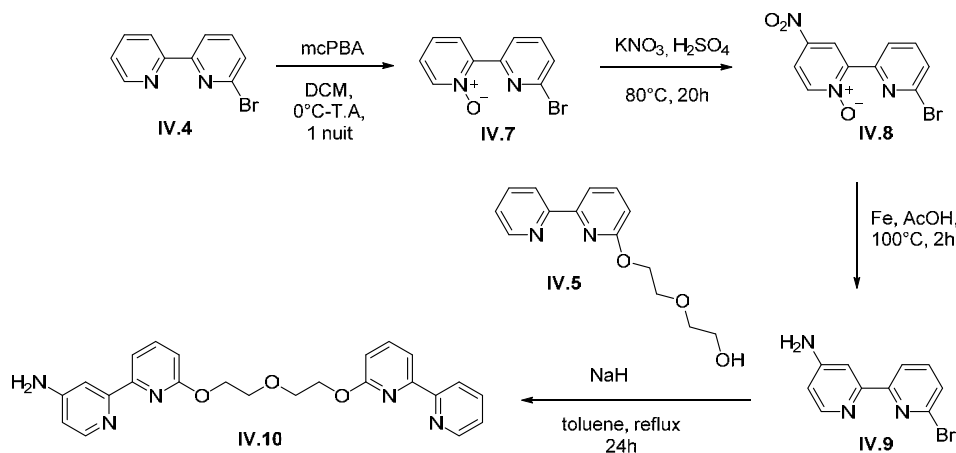
### 2.1.2 Le ligand bis-bipyridine- $\text{NH}_2$

Comme nous l'avons montré précédemment, le ligand de l'agrafe contrôlable doit comporter une fonction de type  $\text{NH}_2$  pour permettre son greffage sur le support (nanotubes de carbone multi parois). Il y a différentes façons de greffer les molécules sur le support parmi lesquels la voie « diazonium » est une méthode facile et efficace. Comme nous l'avons montré dans le chapitre III, le sel de diazonium formé à partir de l'amine correspondante réagit avec la surface des nanotubes de carbone pour former une liaison C-C covalente. Cette voie permet de maintenir la conduction électrique entre les nanotubes et le ligand, ce qui est intéressant dans le cas du stimulus électrochimique. Le schéma ci-dessous illustre cette voie « diazonium ».



**Schéma IV.3** Méthode de fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec le sel de diazonium du ligand bis-bipyridine- $\text{NH}_2$ .

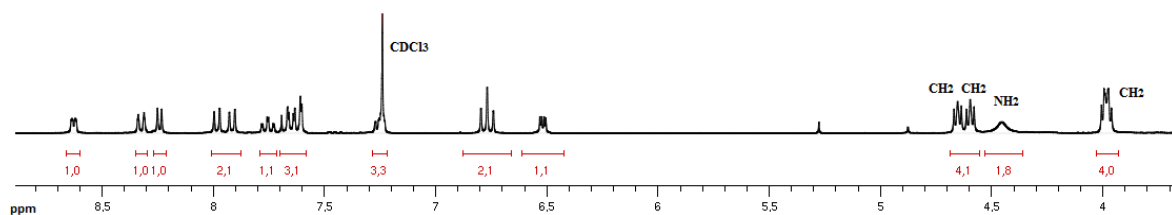
La synthèse d'un ligand bis-bipyridine portant une fonction amine est donc nécessaire. Le schéma de synthèse que nous avons développé est présenté ci-dessous (Schéma IV.4.).



#### Schème IV.4 Synthèse du ligand bis-bipyridine-NH<sub>2</sub> IV.10

La synthèse du ligand bis-bipyridine-NH<sub>2</sub> **IV.10** s'effectue à partir de la 6-bromo-2,2'-bipyridine **IV.4** mentionnée dans la synthèse du ligand bis-bipyridine **IV.6** (schéma IV.2). Elle est constituée de quatre étapes (Schéma IV.4.). Dans la première étape, l'oxydation de la bipyridine conduit au N-oxyle **IV.7**.<sup>3</sup> Cette transformation est nécessaire pour favoriser la substitution électrophile de l'étape suivante. Le fait de partir de la bipyridine bromée **IV.4** permet d'oxyder sélectivement l'azote qui n'est pas sur le cycle où se trouve le brome. La réaction marche bien et nous avons pu obtenir le composé **IV.7** avec un rendement de 87% après purification par chromatographie colonne de silice. La deuxième étape de cette suite réactionnelle est une nitration du 6-bromo-2,2'-bipyridine-N-oxyle **IV.7**. La position du N-oxyle oriente la réaction et permet d'avoir le groupement NO<sub>2</sub> à l'opposé du brome,<sup>4</sup> ce qui est intéressant pour la fonctionnalisation du ligand sur le support au niveau de l'encombrement. Le composé **IV.8** est ensuite engagé dans une réaction de réduction complète pour former la 4'-amino-6-bromo-2,2'-bipyridine **IV.9**. Dans cette réaction, les meilleurs rendements en produit **IV.9** ont été obtenus en absence d'eau (réactif KNO<sub>3</sub> sec et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neuf).

Finalement la substitution nucléophile de la 4'-amino-6-bromo-2,2'-bipyridine nous permet d'avoir le ligand bis-bipyridine-NH<sub>2</sub> **IV.10** désiré avec un rendement de 39% non optimisé. Le ligand bis-bipyridine **IV.10** obtenu a été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C et spectrométrie de masse. La RMN <sup>1</sup>H est présentée ci-dessous.



**Figure IV.4** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand bis-bipyridine- $\text{NH}_2$  **IV.10** dans  $\text{CDCl}_3$

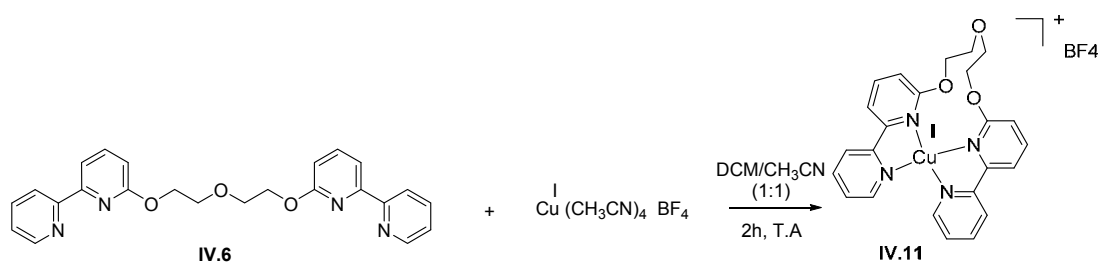
Comme attendu, le spectre du ligand bis-bipyridine- $\text{NH}_2$  **IV.10** (figure IV.4) est plus complexe que celui du ligand bis-bipyridine **IV.6** (figure IV.3), car la molécule n'est plus symétrique. De plus, les deux protons du  $\text{NH}_2$  se trouvent vers 4.5 ppm dans la zone des groupements  $\text{CH}_2$  dans le chloroforme deutéré.

Dans cette partie, nous avons décrit et validé les synthèses de deux ligands : bis-bipyridine **IV.6** et bis-bipyridine- $\text{NH}_2$  **IV.10**. La synthèse du complexe de cuivre (I) a ensuite été testée avec le ligand modèle bis-bipyridine **IV.6**.

### 2.1.3 Synthèse du Cu (I)-bisbipyridine

#### 2.1.3.1 Synthèse

Parmi les nombreux précurseurs du cuivre (I) disponibles pour la complexation avec des ligands tétradentates,<sup>5,6</sup> nous avons utilisé  $[\text{Cu}(\text{I})(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ . La synthèse du complexe qui a été réalisée sous argon est présentée ci-dessous (Schéma IV.5).



**Schéma IV.5** Synthèse du complexe  $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bis-bipyridine})][\text{BF}_4]$  **IV.11**

Nous avons observé la formation du complexe **IV.11** par changement de couleur de la solution du précurseur de cuivre (I), après ajout du ligand bis-bipyridine **IV.6**. A la fin de la réaction, nous avons obtenu le complexe  $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bis-bipyridine})][\text{BF}_4]$  **IV.11** sous la forme d'un précipité rouge avec un rendement de 90%. Le complexe  $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bis-bipyridine})][\text{BF}_4]$  **IV.11** obtenu a été caractérisé par différentes techniques : RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , spectrométrie de

masse, spectroscopie UV-visible et voltamétrie cyclique. Les résultats de ces caractérisations sont présentés ci-après.

### 2.1.3.2 Caractérisation RMN

Le complexe  $[\text{Cu(I)}(\text{bis-bipyridine})][\text{BF}_4]$  **IV.11** a été caractérisé par RMN et le spectre RMN<sup>1</sup>H obtenu a été comparé avec celui du ligand bis-bipyridine **IV.6** libre. Les spectres des composés **IV.6** et **IV.11** dans le dichlorométhane deutéré sont présentés ci-dessous (figures IV.5 et IV.6).

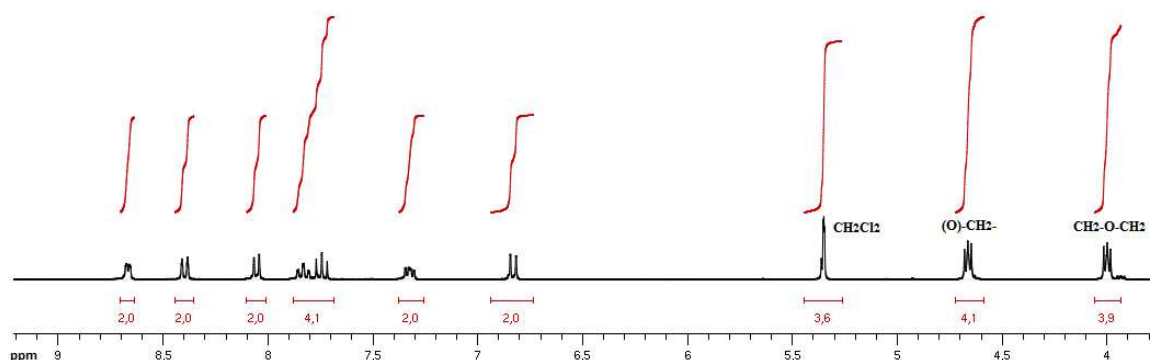


Figure IV.5 Spectre RMN <sup>1</sup>H du ligand bis-bipyridine **IV.6** dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

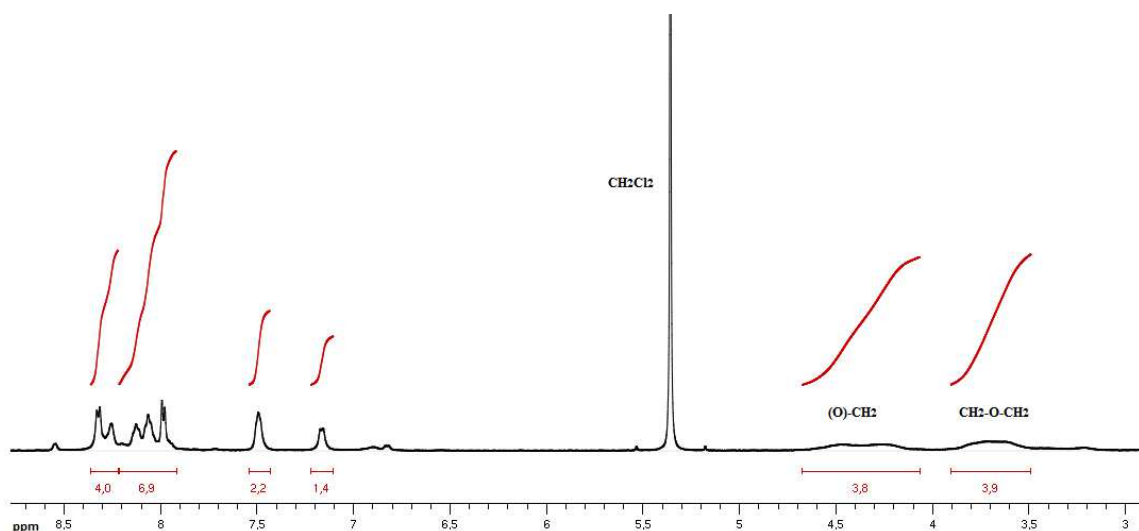
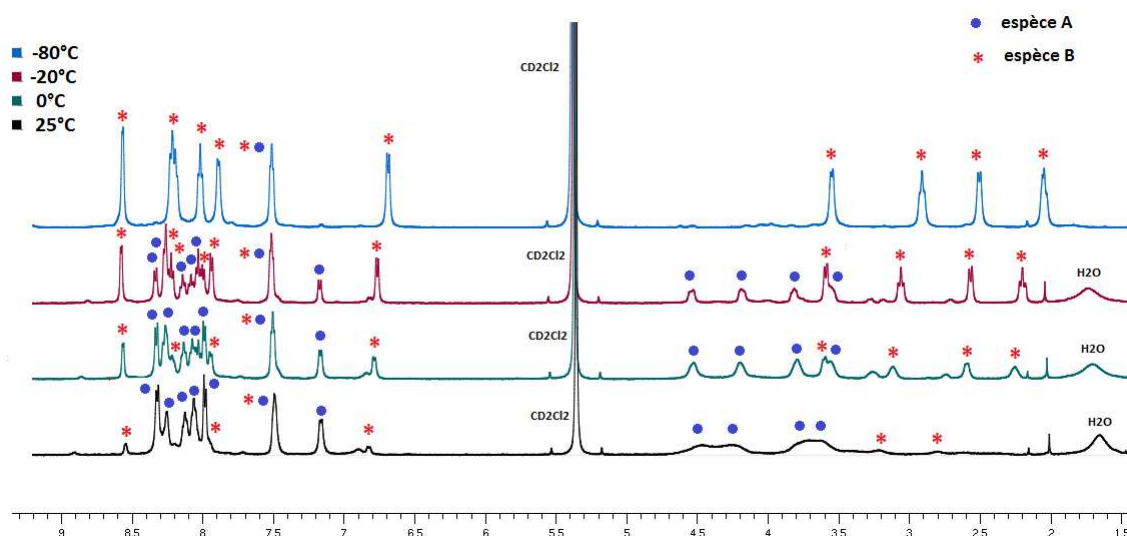


Figure IV.6 Spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe  $[\text{Cu(I)}(\text{bis-bipyridine})][\text{BF}_4]$  **IV.11** dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Comme attendu, les déplacements chimiques des protons du ligand bis-bipyridine dans le complexe de cuivre correspondant **IV.11** sont modifiés par rapport à ceux du ligand libre **IV.6**. Onze protons aromatiques du complexe sortent sous forme de multiplets entre 8.3 et 8.0



ppm et trois autres sortent sous forme de multiplets entre 7.0 et 7.5 ppm (Figure IV.6.). Mais la modification la plus importante concerne les groupements méthylènes du lien diéthylèneglycol : dans le spectre du complexe **IV.11**, ces groupements méthylènes sortent sous la forme de massifs très larges alors que dans le spectre du ligand libre **IV.6** ils sortent sous la forme de deux triplets bien résolus. Pour diminuer la largeur des massifs observés dans le spectre du complexe  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}][\text{BF}_4]$  **IV.11**, nous avons effectué des expériences RMN à basse température. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante (Figure IV.7).



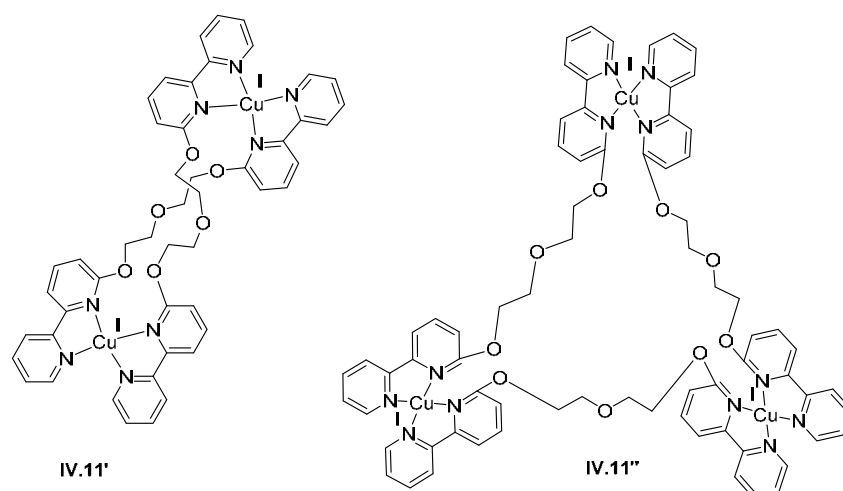
**Figure IV.7 Spectres RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}][\text{BF}_4]$  **IV.11** dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à basse température.**

Les spectres indiquent qu'à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ), nous avons un mélange de deux structures différentes **A** et **B** du complexe de cuivre. En baissant la température, l'équilibre se déplace progressivement vers la formation de la deuxième espèce (**B**). Déjà à  $-20^\circ\text{C}$  la structure **B** devient plus importante que **A** et à  $-80^\circ\text{C}$  nous observons la disparition totale de la structure **A**. La meilleure résolution des signaux des protons aliphatiques peut indiquer que les chaînes diéthylèneglycol sont plus flexibles.

Il est, en effet, connu dans la littérature que les complexes de cuivre (I) portant un ligand L tétradentate composé de deux ligands bidentates reliés par une chaîne flexible peuvent former des complexes dimères de type  $[\text{Cu}_2(\text{L})_2]^{2+}$ .<sup>7,8,9</sup> Ceux-ci comportent moins de contrainte géométrique que le complexe  $\text{CuL}$  correspondant, et donc plus de flexibilité.

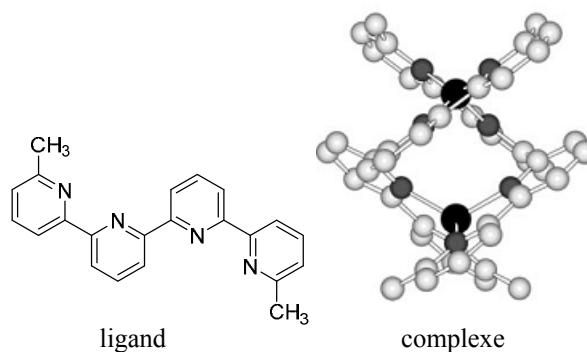
Pour vérifier si la structure **B** que l'on forme à basse température est un dimère ou plus, nous avons fait une expérience DOSY (Diffusion Order Spectroscopy). Cette expérience est en effet très utile pour séparer des pics appartenant à des molécules qui ont des vitesses de diffusion différentes.<sup>10</sup> La vitesse de diffusion d'une molécule dépend du volume hydrodynamique qu'elle occupe pendant ses mouvements dans la solution (le poids moléculaire « effectif »), de sa forme moléculaire et des interactions intermoléculaires. Il a été montré que le coefficient de diffusion de certaines molécules était étroitement lié au rayon hydrodynamique et donc à la taille de molécule par l'équation d'Einstein-Smoluchowski.<sup>11</sup> A 0°C, nous avons observé les deux espèces **A** et **B** en équilibre: cette température a été choisie pour mesurer les coefficients de diffusion dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Pour l'espèce **A**, un coefficient de diffusion  $D(A) = 5.938 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  a été mesuré et pour l'espèce **B**,  $D(B) = 3.883 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Le coefficient de diffusion le plus faible correspond à la molécule la plus grosse qui a la plus petite vitesse de diffusion. Le ratio entre les deux coefficients de diffusion  $D(A)/D(B)$  vaut 1.5. On peut en déduire qu'à basse température, nous avons tendance à former l'espèce **B** dont la taille est plus importante que celle de l'espèce **A**.

Dans notre cas, on peut penser que l'espèce **A** majoritaire à 25°C correspond à une forme monomère du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] **IV.11** alors que l'espèce **B** majoritaire à -80°C correspond à une forme oligomérique de taille supérieure, dimère ou trimère (comme suspecté dans l'analyse RX présentée par la suite). Les structures possibles pour notre système [Cu(I)(bis-bipyridine)] sont proposées sur la figure suivante (figure IV.8).



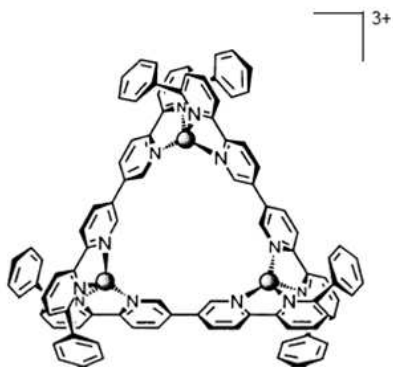
**Figure IV.8. Structures possibles du dimère [Cu<sub>2</sub>(bis-bipyridine)<sub>2</sub>][(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (IV.11') et du trimère [Cu<sub>3</sub>(bis-bipyridine)<sub>3</sub>][(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (IV.11'').**

Des structures dimères ont déjà été décrites dans la littérature pour des complexes de Cu(I) portant des ligands de type bis-bipyridine et un des exemples est présenté sur la figure IV.9 ci-dessous.<sup>12,8</sup>



**Figure IV.9 L'exemple d'un complexe du type  $[Cu^I_2L_2]$ <sup>12,8</sup>**

Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé beaucoup d'exemples de structures trimères pour les complexes de Cu(I) portant des ligands de type bis-bipyridine. Dans la publication de Baxter *et al.*, le complexe du cuivre (I) portant un ligand bis-bipyridine est en équilibre entre trois structures : dimère, trimère et tétramère.<sup>13</sup> La proportion des différentes espèces dépend de facteurs enthalpiques et entropiques. La structure du complexe trimère du cuivre(I) avec le ligand bis-bipyridine est présentée ci-dessous (figure IV.10).



**Figure IV.10 Structure trimère d'un complexe Cu(I) portant un ligand bis-bipyridine<sup>13</sup>**

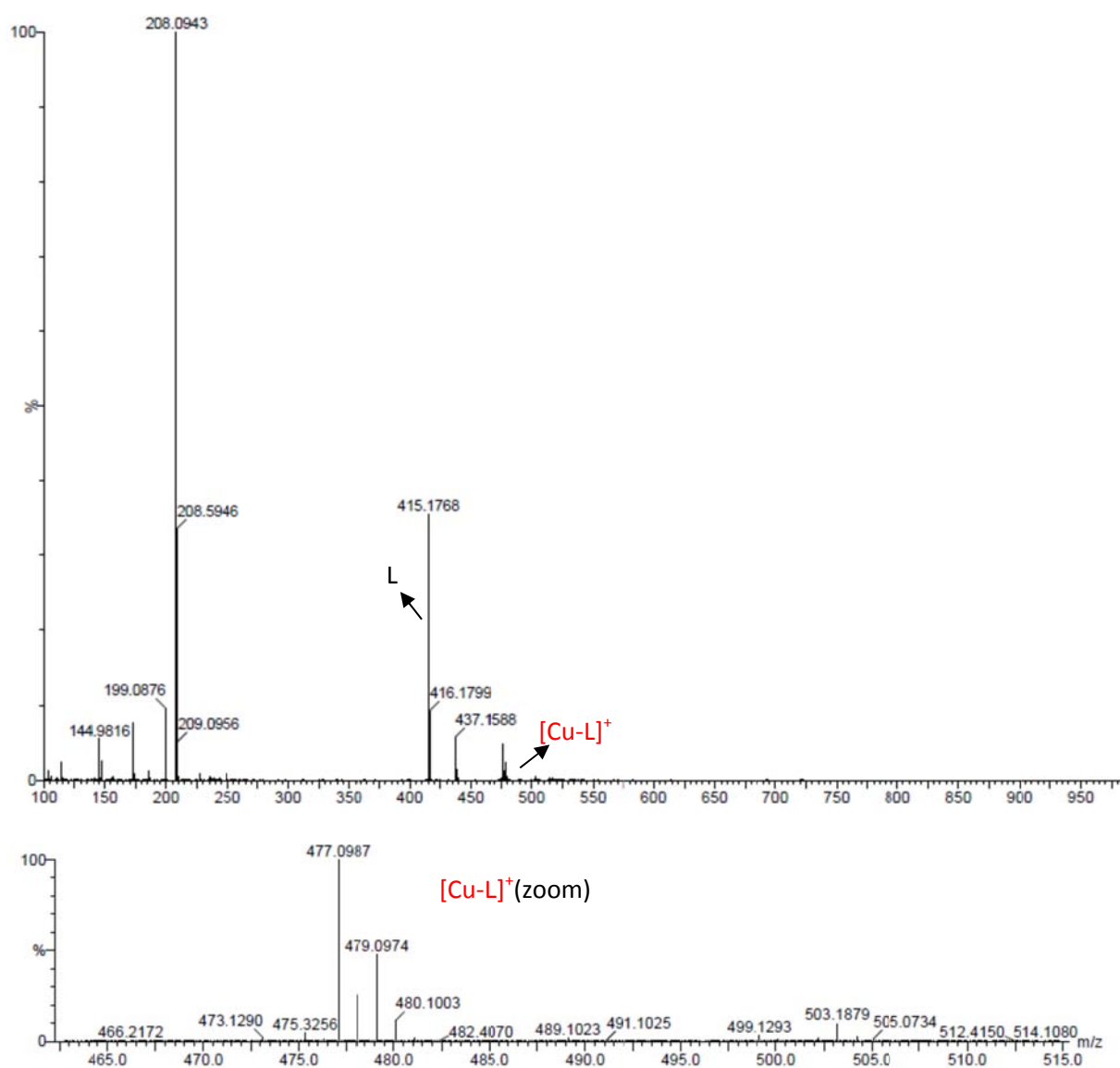
Dans notre cas, la structure du complexe synthétisé  $[Cu(I)(bis-bipyridine)][BF_4]$  **IV.11**, dépend fortement du facteur entropique et à température ambiante la forme monomère semble favorisée.

Des études plus poussées de l'influence de la concentration et des contre-ions devront être menées pour élucider la nature précise des espèces **A** et **B** et le contrôle de leur équilibre. Des

cations  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  susceptibles d'interagir avec la chaîne diéthylène glycol des ligands (à rapprocher de l'« effet template » exploité dans les réactions de macrocyclisation) et donc d'influencer la structure du complexe pourront également être ajoutés. Néanmoins, dans le cadre de ce projet, il est important de considérer que lors de l'accrochage sur le support, la formation de complexes dimériques sera fortement inhibée et que les formes monomériques seront favorisées par la contrainte géométrique de l'accrochage.

### 2.1.3.3 Caractérisation spectrométrie de masse

Le spectre de masse (ESI) du complexe  $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bis-bipyridine})][\text{BF}_4]$  **IV.11** en solution dans l'acétonitrile est présenté ci-dessous (Figure IV.11).



**Figure IV.11** Spectre de masse HR du complexe  $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bis-bipyridine})][\text{BF}_4]$  **IV.11** dans  $\text{CH}_3\text{CN}$

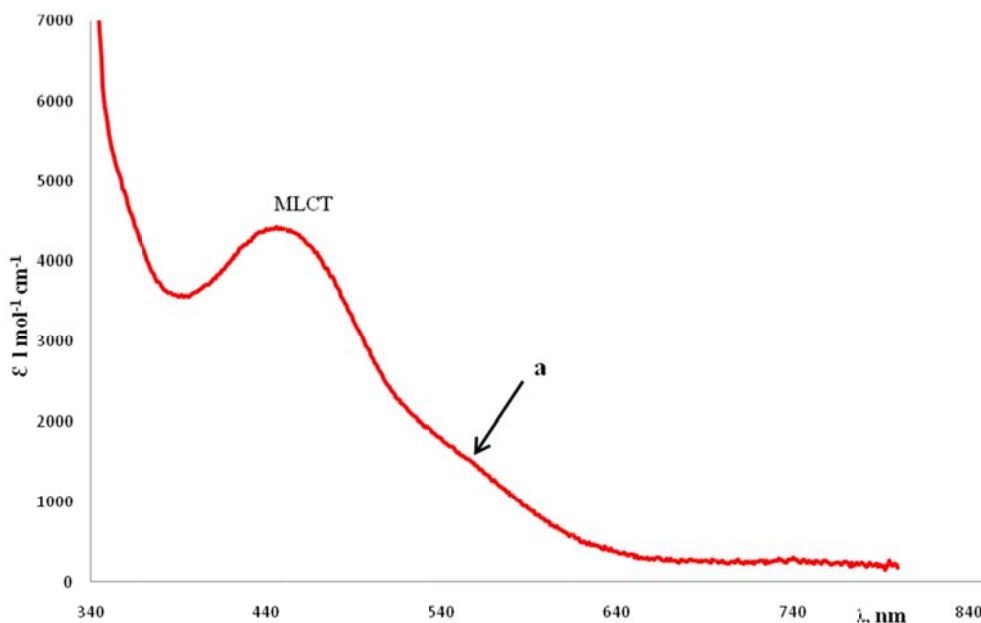
Sur le spectre de masse, nous observons à 100% le pic correspondant au ligand doublement chargé à 208 puis le pic correspondant aux adduits protique (415) et sodique (437) et enfin la forme monomérique du complexe : la distribution isotopique du pic à  $m/z$  477.0978 correspond à l'ion moléculaire  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}]^+$  avec la distribution 2/3:1/3 de  $^{63}\text{Cu}$ : $^{65}\text{Cu}$ . Les distributions isotopiques sont bien celles attendues pour les ions moléculaires des espèces monomères (+1.0 u.m.a pour chaque isotope de masse supérieure pour le complexe monomérique vs +0.5 u.m.a. pour le complexe dimérique etc).

#### 2.1.3.4 Caractérisation RX

Des cristaux du complexe  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}][\text{BF}_4]$  **IV.11** ont été obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de dichlorométhane. Même si la qualité de ces cristaux s'est révélée insuffisante pour une détermination exacte de la structure par diffraction des rayons X, il semblerait qu'une espèce trimère soit visible à l'état solide à  $-80^\circ\text{C}$ . Ces données corroborent probablement les résultats de RMN  $^1\text{H}$  obtenus à basse température (partie 2.1.3.2) : à basse température, l'espèce **A** probablement monomère disparaît au profit d'une espèce **B** de taille plus importante.

#### 2.1.3.5 Caractérisation UV-visible

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}][\text{BF}_4]$  **IV.11** dans acétonitrile est présenté ci-dessous (figure IV.12).



**Figure IV.12** Spectre UV-visible du complexe  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}][\text{BF}_4]$  **IV.11** dans  $\text{CH}_3\text{CN}$

Les maximums de longueurs d'ondes et la couleur rouge foncée de la solution sont caractéristiques d'un complexe du Cu(I) tétradente avec des ligands de type bipyridine autour du centre métallique.<sup>7</sup> Nous nous concentrerons exclusivement sur la deuxième bande à 445 nm ( $\epsilon=4400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), dans la région visible, qui correspond à la bande de transfert de charge du métal vers ligand (MLCT) et qui confère la couleur rouge à la solution (le bleu étant absorbé).

L'épaulement (a) vers la région 550-600 nm est un signe de la flexibilité du ligand. Miller *et al.* ont déterminé dans une famille de complexes portant des ligands de type phénantroline que plus le ligand est flexible dans le complexe du cuivre, plus il y a distorsion de la géométrie tétraédrique des complexes. Cela se traduit par le fait que plus l'épaulement devient significatif dans la zone entre 550-600 nm du spectre UV-visible, plus le complexe se tord et change sa géométrie de tétraédrique vers plan-carré.<sup>14</sup>

Ayant caractérisé le complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] **IV.11** en RMN, spectroscopie UV-visible et spectrométrie de masse, nous avons commencé l'étude de ses propriétés électrochimiques.

#### 2.1.3.6 Caractérisations électrochimiques

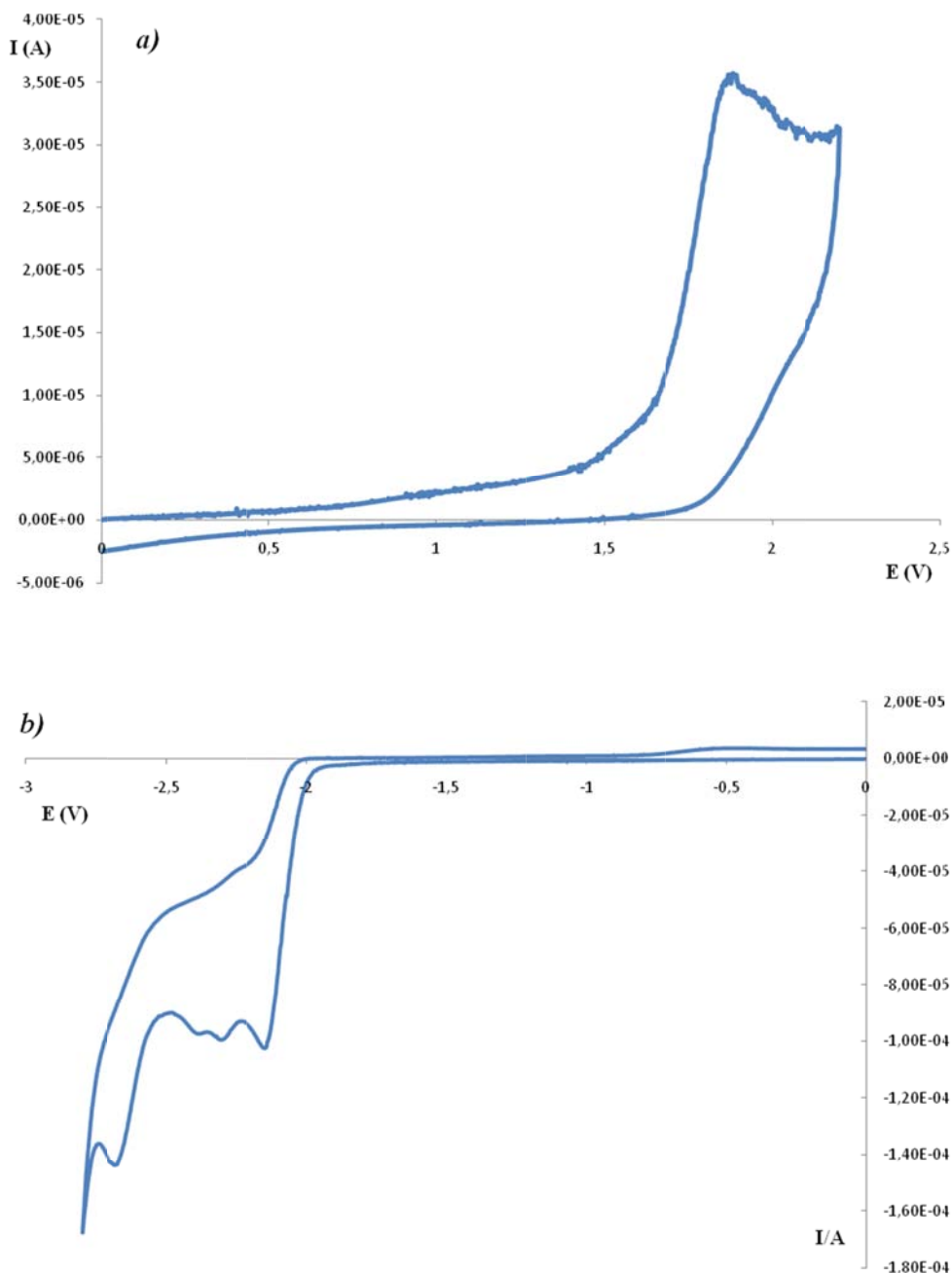
Les études électrochimiques présentées dans ce paragraphe ont été effectuées dans le cadre d'une récente collaboration avec le Dr. Christelle Hureau-Sabater au laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse.

Le complexe du cuivre [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] **IV.11** a été étudié par la technique de voltamétrie cyclique dans CH<sub>3</sub>CN en présence de Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> à 0.1 M comme électrolyte support.<sup>15</sup> Le dispositif expérimental se compose de trois électrodes : une électrode de travail en carbone vitreux, une contre-électrode de platine et une électrode au calomel saturé (SCE) munie d'un pont comme électrode de référence. Ces conditions opératoires sont celles reportées classiquement dans la littérature.

- *Caractérisation du ligand bis-bipyridine IV.6 dans CH<sub>3</sub>CN*

Les voltammogrammes du ligand bis-bipyridine **IV.6** à 1.0 mM dans l'acétonitrile sont présentés ci-dessous : en oxydation (Figure IV.13, (a)) et en réduction (Figure IV.13, (b)). Ces données indiquent que le domaine de stabilité électrochimique du ligand seul s'étend de -2.0 à + 1.5 V. L'oxydation des pyridines se fait de manière irréversible à  $E_p^a = 1.7 \text{ V vs. SCE}$ . La

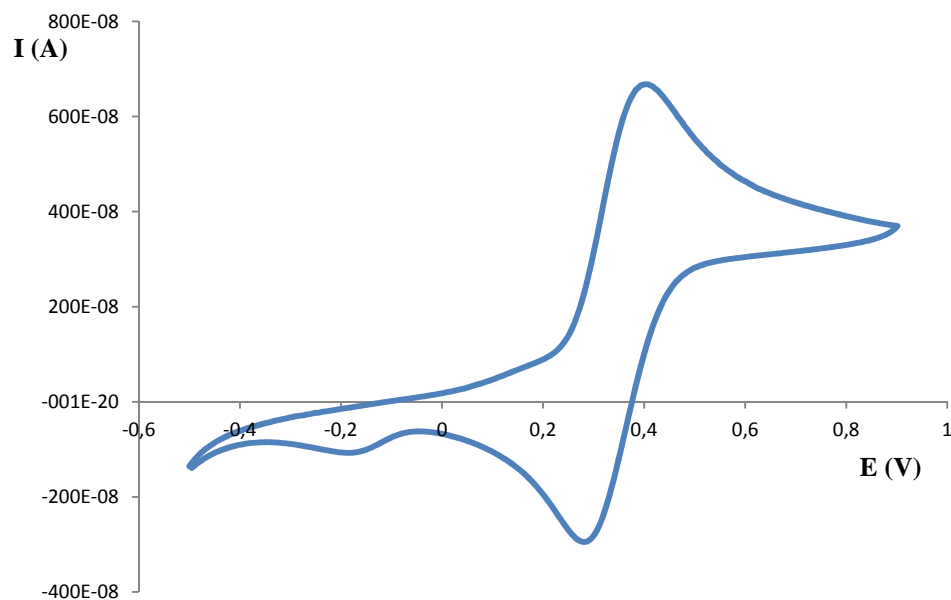
réduction des noyaux aromatiques s'effectue avec 4 vagues de réductions irréversibles de potentiels  $E_p^c = -2.0$  à  $-2.8$  V vs. SCE.



**Figure IV.13 Voltamétrie cyclique du ligand bis-bipyridine IV.6 dans l'acétonitrile : (a) en oxydation, (b) en réduction.** (1.0 mM dans  $Bu_4NBF_4$  à 0.1 M, vitesse de balayage 100 mV/s)

- *Caractérisation du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] IV.11 dans CH<sub>3</sub>CN*

Le voltammogramme du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] **IV.11** à 2.0 mM dans l'acétonitrile est présenté ci-dessous (figure IV.14) : le complexe de Cu(I) donne un couple réversible Cu<sup>II/I</sup> avec  $E^{1/2} = 0.34$  V ( $\Delta E_p = 80$  mV/SCE) où  $E^{1/2}$  est le potentiel de demi-vague qui a été déterminé comme la moyenne des potentiels sur la cathode et l'anode vs. SCE ( $E^{1/2} = (E_p^a + E_p^c)/2$ ). La nature du composé présentant un potentiel à -0.2 V en réduction n'a pas pu être identifiée. Nous avons supposé que ce potentiel correspondait à la réduction du complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)(bipyridine)] avec la troisième bipyridine provenant par exemple d'une seconde molécule de bis-bipyridine. Après oxydation du [Cu(I)(bis-bipyridine)] en Cu(II) tétracoordonné, la petite quantité du complexe de [Cu(II)(bis-bipyridine)] formée peut se réorganiser en [Cu(II)(bis-bipyridine)(bipyridine)] comportant six ligands autour du métal. Ce complexe du cuivre (II) hexacoordonné est plus stable que le cuivre (II) tétracoordonné et a un potentiel de réduction plus bas (-0.2 V). Ensuite, après la réduction du [Cu<sup>II/I</sup>(bis-bipyridine)(bipyridine)], le complexe se réorganise rapidement en [Cu(I)(bis-bipyridine)] qui est plus stable tétracoordonné. Ceci reste cependant une hypothèse et une étude plus approfondie devrait être effectuée pour déterminer la nature de l'espèce formée.



**Figure IV.14 Voltamétrie cyclique du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] IV.11 dans l'acétonitrile.** (2.0 mM dans Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> à 0.1 M, vitesse de balayage 100 mV/s)

Comparé à d'autres complexes de Cu(I) portant des ligands de types bipyridine ou phénantroline (tableau IV.I ci-dessous), le potentiel d'oxydation du complexe [Cu(I)(bis-



bipyridine)][BF<sub>4</sub>] **IV.11** n'est pas très élevé, ce qui confirme la relative flexibilité et le faible encombrement de notre ligand bis-bipyridine qui tolère de ce fait le passage à une géométrie plan carré. En effet, ce potentiel d'oxydation est d'autant plus haut que l'espèce Cu(II) est difficile à former en raison des contraintes stériques qui s'opposent à l'accès à une géométrie plan carré attendue pour l'espèce Cu(II), comme indiqué dans le tableau .<sup>16,14,7,5</sup>

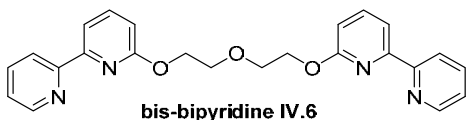
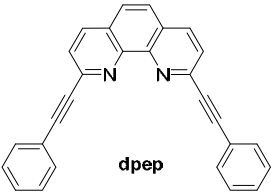
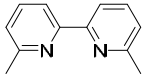
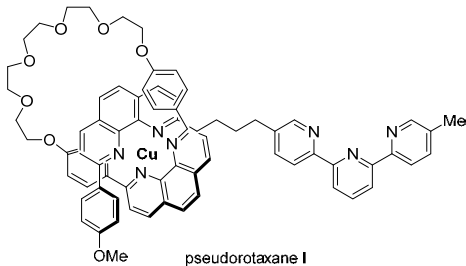
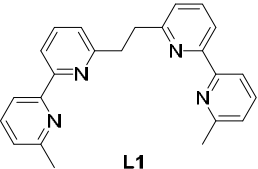
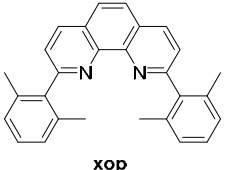
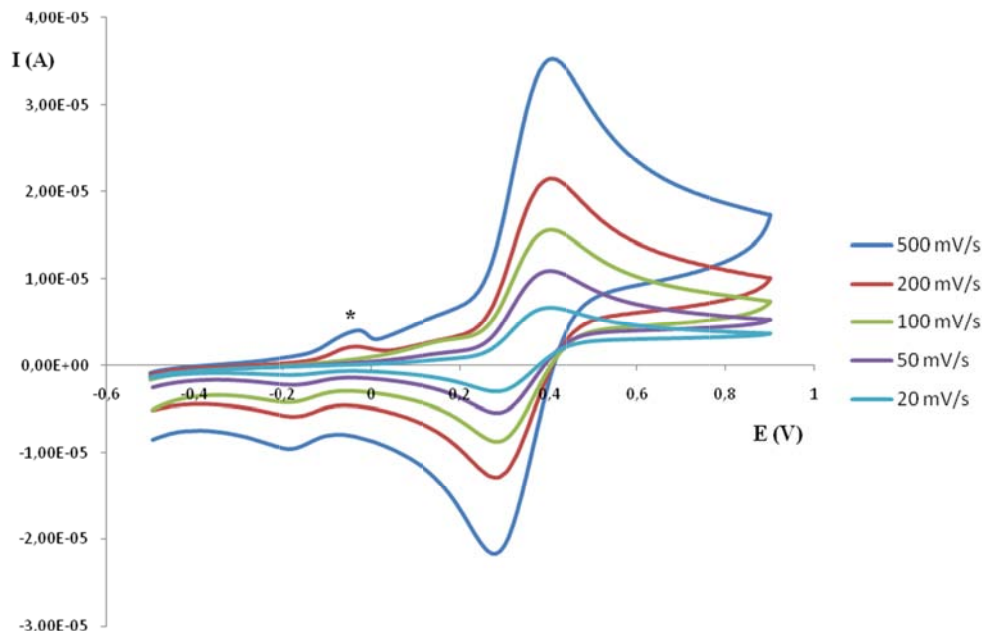
Complexe	Ligands et exemple de pseudorotaxane	E <sub>p</sub> <sup>a</sup> Cu(I)/Cu(II) (V/SCE), CH <sub>3</sub> CN
[Cu(I)-(bis-bipyridine)][BF <sub>4</sub> ]	 bis-bipyridine IV.6	0.38
[Cu( <b>dpep</b> ) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> )	 dpep	0.69 <sup>14</sup>
[Cu( <b>dmbpy</b> ) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	 dmbpy	0.72 <sup>7</sup>
Pseudorotaxane I	 pseudorotaxane I	0.84 <sup>5</sup>
[Cu <sub>2</sub> ( <b>L1</b> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	 L1	0.88 <sup>7</sup>
[Cu( <b>xop</b> ) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> )	 xop	0.90 <sup>14</sup>

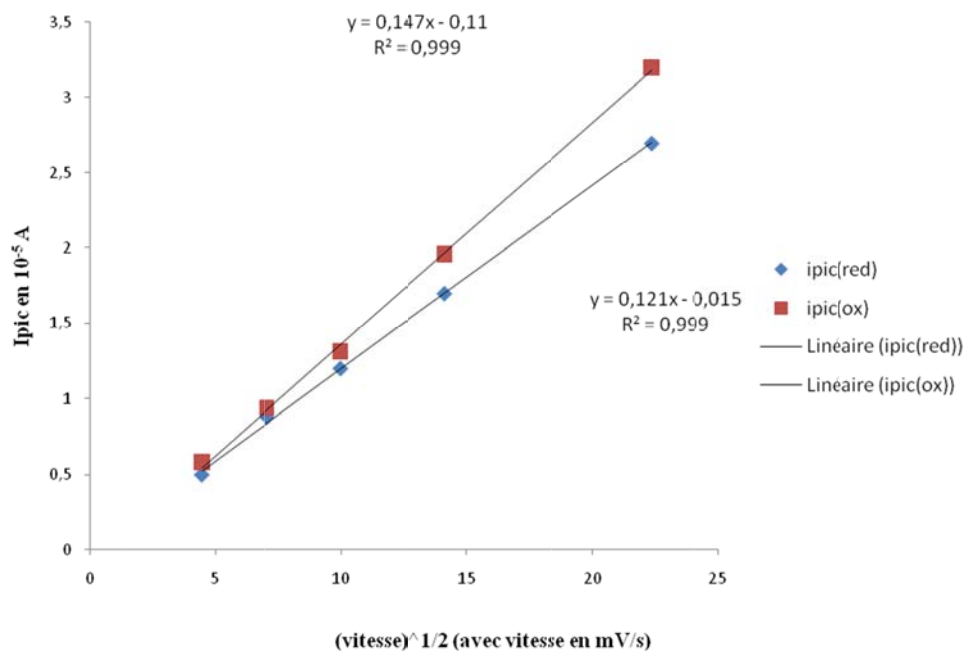
Tableau IV.1 Potentiel d'oxydation de différents complexes de Cu(I).

Pour confirmer la réversibilité du couple  $\text{Cu}^{\text{II/I}}$  du complexe  $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bis-bipyridine})][\text{BF}_4]$  **IV.11**, des expériences ont été réalisées à différentes vitesses de balayage. Les voltamogrammes obtenus pour des vitesses de balayage comprises entre 20 et 500 mV/s sont présentés sur la figure IV.15.



**Figure IV.15 Voltamétrie cyclique du complexe  $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bis-bipyridine})][\text{BF}_4]$  **IV.11** dans l'acétonitrile pour différentes vitesses de balayage.** (1.0 mM dans  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  à 0.1 M, (\*) sur le voltamogramme correspond un pic de redissolution du  $\text{Cu}^0$ )

Comme indiqué sur la figure IV.15, lorsque la vitesse de balayage augmente, les potentiels d'oxydation ( $E_{\text{ox}}=0.38$  V) et de réduction ( $E_{\text{red}}=0.30$  V) du couple  $\text{Cu}^{\text{II/I}}$  ne sont pas modifiés. De plus, avec l'augmentation de la vitesse de balayage, les hauteurs des vagues de réduction et d'oxydation augmentent et ce proportionnellement à la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) comme indiqué sur le graphique suivant donnant la variation des courants de pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse (figure IV.16). Ces deux observations valident la réversibilité du couple  $\text{Cu}^{\text{II/I}}$  du complexe  $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bis-bipyridine})][\text{BF}_4]$  **IV.11**. Notons que pendant cette étude, la formation de petites quantités de cuivre (0) a été observée (\* sur le voltamogramme).



**Figure IV.16** Dépendance des courants anodique et cathodique du couple Cu(I)/Cu(II) du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] IV.11 en fonction de la racine de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ).

## 2.2 Complexes du Cu(II)

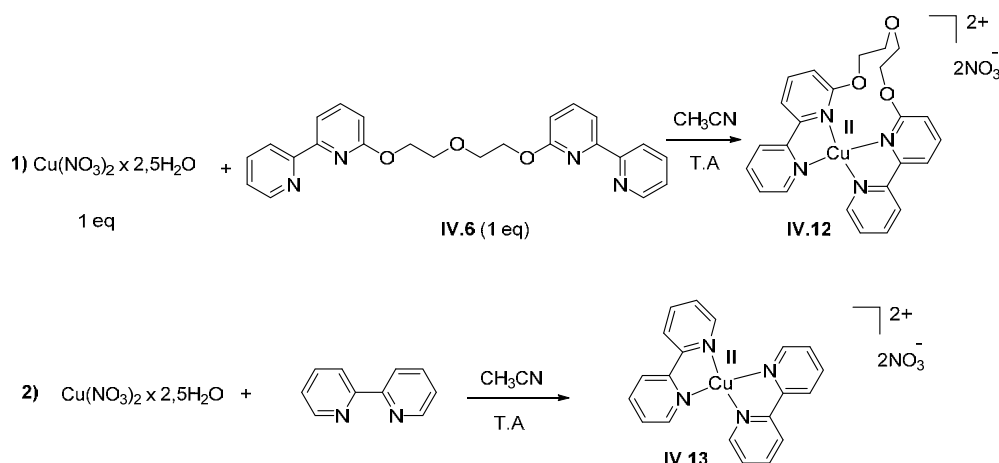
Encouragés par ces résultats qui montrent la stabilité du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] IV.11 dans les conditions du switch électrochimique, nous avons continué l'étude des espèces susceptibles d'être présentes dans le milieu. Pour cela, nous avons proposé de synthétiser les deux complexes [Cu(II)(bis-bipyridine)] et [Cu(II)(bipyridine)<sub>2</sub>] et de les caractériser par spectroscopie UV-visible, RPE et électrochimie. Le complexe [Cu(II)(bipyridine)<sub>2</sub>] ne contient pas de linker entre les deux motifs bipyridine : il représente un modèle simplifié du complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)] et un composé de référence pour comparer ses caractéristiques.

### 2.2.1 Complexes [Cu(II)-(bis-bipyridine)] et [Cu(II)(bipyridine)<sub>2</sub>]

La synthèse des deux complexes est présentée ci-dessous.

## 2.2.1.1 Synthèse

Un équivalent du précurseur du cuivre (II)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  a été mélangé avec un équivalent du ligand bis-bipyridine dans l'acétonitrile pour synthétiser le complexe  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.12**. La même méthode a été utilisée pour synthétiser le complexe  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyridine})_2][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.13** en utilisant 2 équivalents de ligand bipyridine (schéma IV.6).



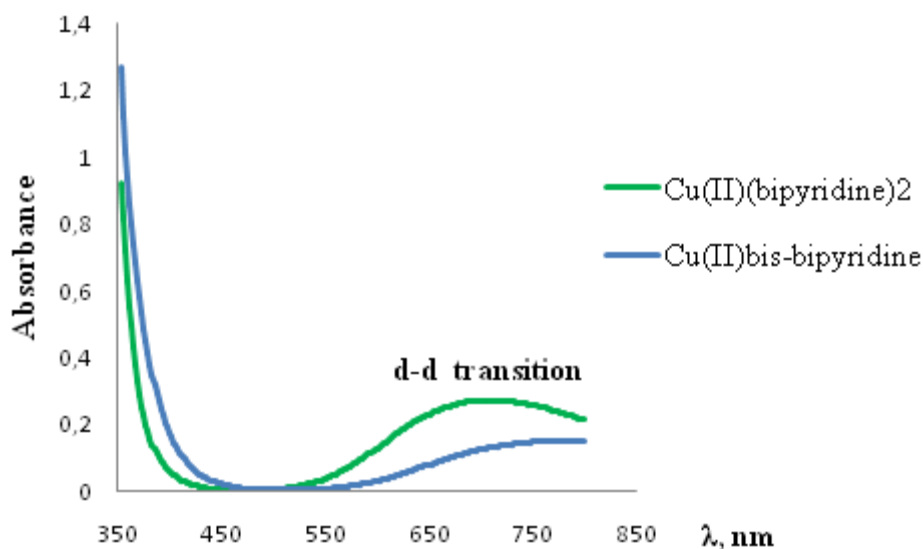
**Schéma IV.6 Synthèse des complexes  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.12** et  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyridine})_2][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.13****

Ces espèces formées en solution ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible, par RPE et en électrochimie.

## 2.2.1.2 Spectres UV-visible

Les spectres d'absorption des complexes  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.12** et  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyridine})_2][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.13** en solution dans l'acétonitrile sont présentés ci-dessous (figure IV.17).

Les spectres UV-visible indiquent une bande d'absorption de faible intensité dans la région visible à  $\lambda_{\text{max}} = 732 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 47 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) pour le complexe **IV.12** et à  $\lambda_{\text{max}} = 800 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 91 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) pour le complexe **IV.13**. Cette bande qui correspond à une transition d-d est caractéristique des complexes du cuivre(II) tétradentes en géométrie plan carré avec des ligands azotés hybridés  $\text{sp}^2$ .<sup>17</sup>

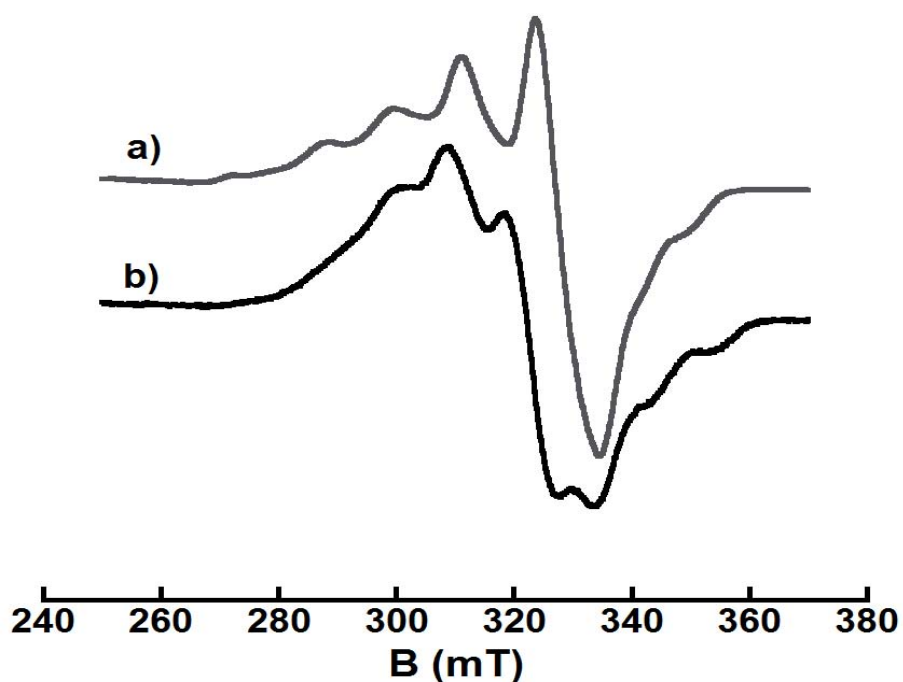


**Figure IV.17 Spectres UV-visible des complexes [Cu(II)(bis-bipyridine)][(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **IV.12** et [Cu(II)(bipyridine)<sub>2</sub>][(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **IV.13****

### 2.2.1.3 RPE

Les spectres RPE des complexes [Cu(II)(bis-bipyridine)][(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **IV.12** et [Cu(II)(bipyridine)<sub>2</sub>][(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **IV.13** en solution dans l'électrolyte support utilisé pour les analyses électrochimiques (Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M dans l'acétonitrile) sont présentés ci-dessous (figure IV.18). Ces analyses ont été réalisées en solution gelée à basse température (Lionel Rechinat, service RPE du LCC).

Les deux spectres RPE ressemblent à une structure d'un Cu(II) rhombique pour le complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)][(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **IV.12** et pour le complexe de référence [Cu(II)(bipyridine)<sub>2</sub>][(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **IV.13**. La géométrie rhombique est une structure intermédiaire entre (i) la pyramide à base carrée si on considère qu'il y a quatre ligands pyridines autour du cuivre (II) ou (ii) la bipyramide trigonale avec cinq ligands : quatre pyridines plus une molécule d'eau présente dans l'acétonitrile. Les paramètres g sont difficiles à déterminer à cause de complexité de la géométrie rhombique, une simulation des spectres est en cours pour les déterminer.

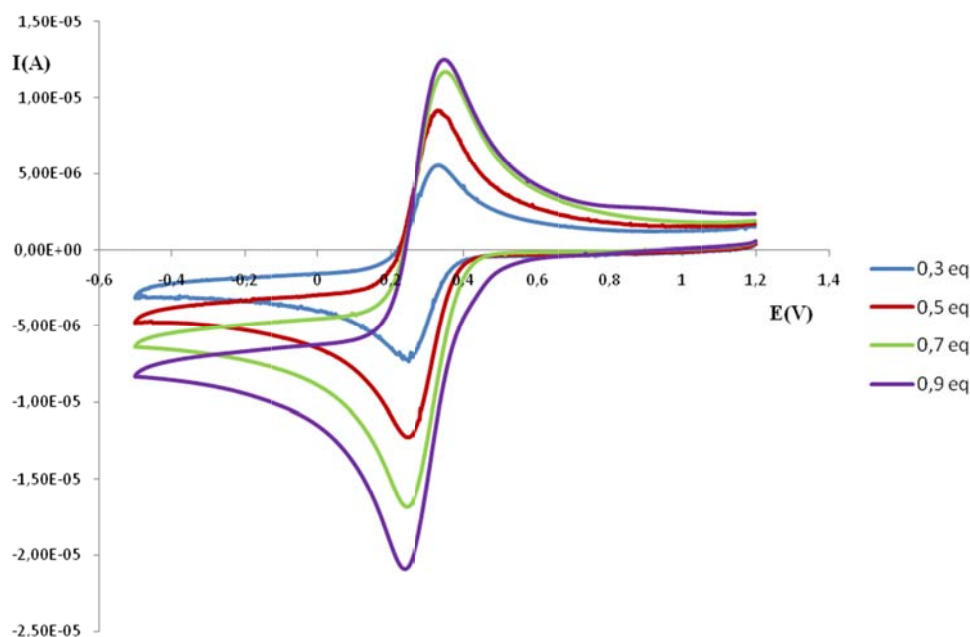


**Figure IV.18** Spectres RPE des complexes  $[\text{Cu(II)(bipyridine)}_2][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.13** (spectre a) et  $[\text{Cu(II)(bis-bipyridine)}][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.12** (spectre b)

Une telle structure rhombique a déjà été observée dans la littérature pour des complexes de Cu(II) portant des ligands de type bipyridine.<sup>18</sup>

#### 2.2.1.4 *Electrochimie*

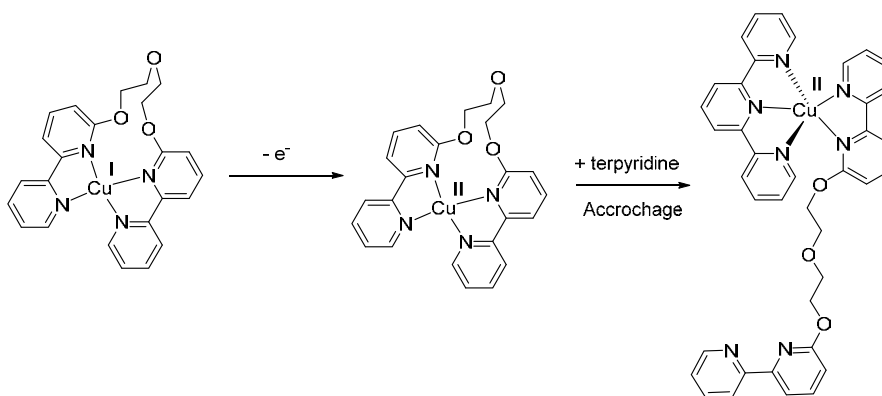
L'étude électrochimique du complexe  $[\text{Cu(II)(bis-bipyridine)}][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.12** a été effectuée par la technique de voltamétrie cyclique pour comparer les potentiels obtenus avec ceux du complexe  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}][\text{BF}_4]$  **IV.11**. Les voltamogrammes obtenus en ajoutant des quantités croissantes de précurseur de Cu(II) à une solution du ligand bis-bipyridine **IV.6** dans l'acétonitrile sont présentés ci-dessous (figure IV.19).



**Figure IV.19 Voltamétrie cyclique du complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)][(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] IV.12 généré par ajout d'un précurseur de Cu(II) à une solution du ligand bis-bipyridine IV.6 dans l'acétonitrile. (1.0 mM dans Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> à 0.1 M)**

Les voltamogrammes indiquent la formation du complexe de cuivre (II) attendu : une vague réversible est observée avec  $E^{1/2}=0.34$  V ( $\Delta E_p=80$  mV/SCE) qui correspond au couple Cu<sup>II/I</sup>. Ces mêmes valeurs ont été obtenues pour le complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] IV.11 isolé et caractérisé (figure IV.14).

Ayant fini la caractérisation du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] IV.11 modèle de l'agrafe et ayant mis en évidence la faisabilité et la réversibilité de son oxydation en complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)][(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] IV.12, nous avons étudié l'étape suivante du processus de récupération du catalyseur à savoir l'accrochage d'un motif terpyridine sur le complexe IV.12 pour aboutir à un complexe « mixte » du type [Cu(II)(bipyridine)(terpyridine)] comme rappelé sur le schéma IV.7 suivant.



**Schéma IV.7** Oxydation du complexe agrafe et accrochage du motif terpyridine.

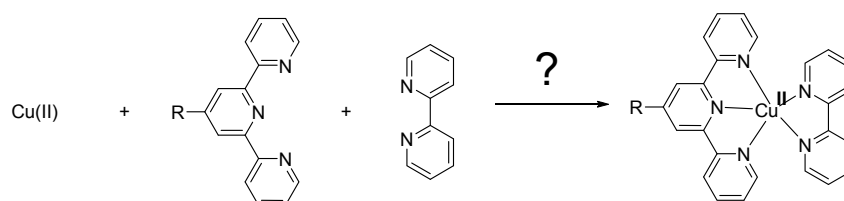
### 2.2.2 Complexes hétéroleptiques du type [Cu(II)(bipyridine)(terpyridine)]

Des essais de synthèse par voie chimique des complexes « mixtes » du type [Cu(II)(bipyridine)(terpyridine)] ont tout d'abord été entrepris afin d'obtenir et de caractériser le complexe modèle simulant l'agrafe ayant accroché le catalyseur via son motif terpyridine.

#### 2.2.2.1 Synthèse

Lors des essais de synthèse chimique des complexes de Cu(II) portant un ligand terpyridine et un ligand bipyridine (schéma IV.8), nous avons constaté l'importance de l'ordre d'introduction des ligands dans la solution du précurseur de Cu(II) et de la nature du précurseur utilisé.

Dans les différents essais de synthèse, décrits dans le tableau ci-dessous, nous avons montré par spectrométrie de masse que le solide obtenu en fin de réaction, après concentration du solvant et précipitation, était composé majoritairement du complexe de Cu(II) homoleptique portant deux ligands terpyridine et non du complexe mixte recherché.



**Schéma IV.8** Synthèse chimique des complexes hétéroleptiques du type [Cu(II)(terpyridine)(bipyridine)].



Précurseur Cu(II)	Solvant	Protocole d'ajout des ligands	Résultats
[Cu(II)(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] $\times$ H <sub>2</sub> O	nitrométhane	Bipyridine (1 éq.) + Terpy-PhNO <sub>2</sub> (1 éq.) 4h <sup>19</sup>	[Cu(II)(terpyPhNO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]
[Cu(II)(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] $\times$ H <sub>2</sub> O	méthanol	1) Terpy-PhCH <sub>3</sub> (1 éq.), 2h 2) Bipyridine (1 éq.) 2h <sup>20</sup>	[Cu(II)(terpyPhCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]
[Cu(II)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] $\times$ H <sub>2</sub> O	méthanol	1) Terpy-PhCH <sub>3</sub> (1 éq.), 2h 2) Bipyridine (1 éq.) 2h <sup>20</sup>	Mélange des deux complexes : [Cu(II)(terpyPhCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] et [Cu(II)(terpyPhCH <sub>3</sub> )(bipy)][(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]

**Tableau IV.2 Essais de synthèse chimique des complexes hétéroleptiques**
**[Cu(II)(terpyridine)(bipyridine)].**

Nous avons finalement pu caractériser les complexes hétéroleptiques du type [Cu(II)(terpyridine)(bipyridine)] en solution dans l'acétonitrile en ajoutant une solution du ligand bipyridine (1 éq.) à une solution du précurseur [Cu(II)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].2,5 H<sub>2</sub>O (10 mM dans l'acétonitrile) avant d'ajouter une solution du ligand terpyridine (1 éq.).

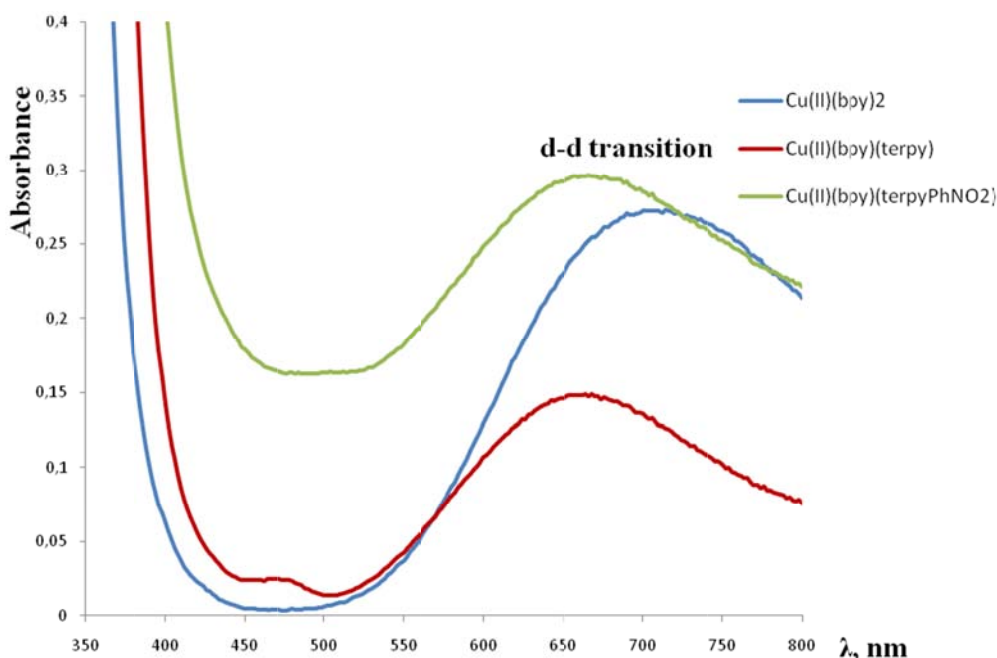
Les différents complexes hétéroleptiques décrits dans le tableau suivant ont été ainsi préparés et caractérisés par spectroscopie UV-visible et par RPE. Le ligand Terpy-PhNO<sub>2</sub> étant beaucoup moins soluble dans l'acétonitrile que le ligand terpyridine, la synthèse des complexes hétéroleptiques portant le ligand Terpy-PhNO<sub>2</sub> doit se faire à plus haute dilution pour éviter toute réprécipitation. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.3 ci-dessous.

Solution précurseur	Bipyridine	Terpyridine	Complexe obtenu
[Cu(II)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 2,5 H <sub>2</sub> O (10 mM dans l'acétonitrile)	bpy	terpyridine	[Cu(II)(terpy)(bpy)][(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>IV.14</b>
[Cu(II)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 2,5 H <sub>2</sub> O (10 mM dans l'acétonitrile)	Bis-bipyridine <b>IV.6</b>	terpyridine	[Cu(II)(terpy)(bis-bipyridine)][(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>IV.15</b>
[Cu(II)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 2,5 H <sub>2</sub> O (10 mM dans l'acétonitrile)	bpy	Terpy-PhNO <sub>2</sub>	[Cu(II)(terpy-PhNO <sub>2</sub> )(bpy)][(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>IV.16</b>
[Cu(II)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 2,5 H <sub>2</sub> O (10 mM dans l'acétonitrile)	Bis-bipyridine <b>IV.6</b>	Terpy-PhNO <sub>2</sub>	[Cu(II)(terpy-PhNO <sub>2</sub> )(bis-bipyridine)][(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>IV.17</b>

**Tableau IV.3 Synthèse des complexes hétéroleptiques [Cu(II)(terpyridine)(bipyridine)] en solution dans l'acétonitrile.**

## 2.2.2.2 Spectroscopie UV-visible

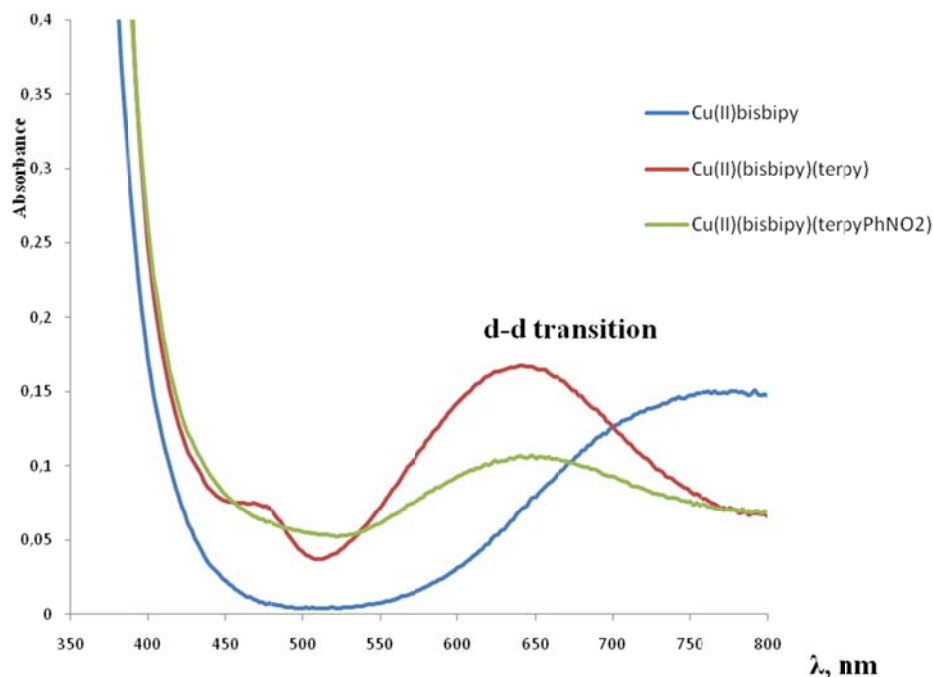
Les complexes obtenus ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible et les spectres d'absorption sont présentés sur la figure IV.20 ci-dessous. Dans la solution du complexe homoleptique  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bpy})_2][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.13** ( $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$ , spectre bleu, figure IV.20), 1 équivalent de la terpyridine a été ajouté (terpyridine ou terpy-PhNO<sub>2</sub>). Le déplacement hypsochrome de la bande d'absorption indique la formation des complexes hétéroleptiques  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy})(\text{bpy})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.14** ( $\lambda_{\text{max}} = 656 \text{ nm}$ , figure IV.20 spectre rouge) et  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy-PhNO}_2)(\text{bpy})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.16** ( $\lambda_{\text{max}} = 662 \text{ nm}$ , figure IV.20 spectre vert). Des complexes analogues du cuivre (II) avec les mêmes types de ligands (terpyridine et bipyridine) ont été décrits dans la littérature et des  $\lambda_{\text{max}}$  autour de 623 et 628 nm ont été observés sur le spectre UV-visible.<sup>21</sup>



**Figure IV.20 Spectres UV-visible des complexes  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bpy})_2][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.13**,  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy})(\text{bpy})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.14** et  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy-PhNO}_2)(\text{bpy})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.16** dans l'acétonitrile.**

La même expérience a été réalisée pour comparer les propriétés électroniques du complexe  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.12** et des deux complexes hétéroleptiques  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy})(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.15** et  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy-PhNO}_2)(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.17** (figure IV.21). Cette fois-ci, le  $\lambda_{\text{max}}$  du complexe  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.12** se trouve à 750 nm (spectre bleu) et un déplacement hypsochrome plus important de 100 nm a été observé après les ajouts de terpyridine ou de terpy-PhNO<sub>2</sub>

dans la solution du complexe. La formation des deux complexes hétéroleptiques a été observée d'après les spectres UV-visible avec  $\lambda_{\max} = 636 \text{ nm}$  pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy})(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.15** (spectre rouge, figure IV.21) et  $\lambda_{\max} = 648 \text{ nm}$  pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy-PhNO}_2)(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.17** (spectre vert, figure IV.21).



**Figure IV.21 Spectres UV-visible des complexes  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bis-bipyridine})_2][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.12**,  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy})(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.15** et  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy-PhNO}_2)(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.17** dans l'acétonitrile.**

D'après les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible, nous avons montré qu'en ajoutant le ligand terpyridine ou terpyridine-PhNO<sub>2</sub> dans une solution de complexe de cuivre (II)  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bpy})_2][(\text{NO}_3)_2]$  ou  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$ , il y a la formation des complexes hétéroleptiques.

Par la suite les spectres RPE des complexes  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy-PhNO}_2)(\text{bpy})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.16** et  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy-PhNO}_2)(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.17** ont été enregistrés.

## 2.2.2.3 Spectroscopie RPE

Les spectres RPE des deux complexes  $[\text{Cu(II)}(\text{terpy-PhNO}_2)(\text{bpy})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.16** et  $[\text{Cu(II)}(\text{terpy-PhNO}_2)(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.17** sont présentés ci-dessous (figure IV.22).

Les valeurs obtenues pour les deux spectres sont identiques :  $g_{\parallel} = 2.23$ ,  $g_{\perp} = 2.05$  et  $A_{\parallel} = 170$  G et ressemblent aux valeurs qui sont décrites pour les complexes qui peuvent être soit en géométrie bipyramide trigonale soit en pyramide à base carrée.<sup>22,21</sup>

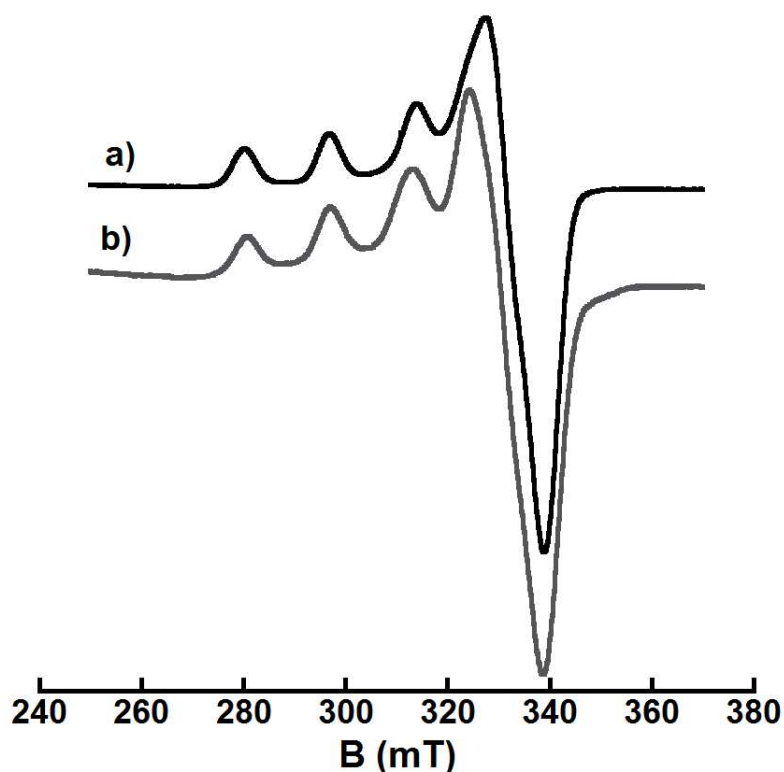


Figure IV.22 Spectres RPE de deux complexes hétéroleptiques :

a)  $[\text{Cu(II)}(\text{terpy-PhNO}_2)(\text{bis-bipyridine})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.17**

b)  $[\text{Cu(II)}(\text{terpy-PhNO}_2)(\text{bpy})][(\text{NO}_3)_2]$  **IV.16**

## 2.2.2.4 Electrochimie

Faute de temps, les complexes hétéroleptiques n'ont pu être isolés et caractérisés en électrochimie.

Dans la littérature, Collin et *al.*<sup>23</sup> ont observé la formation du complexe type  $[\text{Cu(II)}(\text{phen})(\text{terpy})][\text{BF}_4]_2$  en faisant l'oxydation du  $[\text{Cu(I)}(\text{phen})_2][\text{BF}_4]_2$  en présence d'un ligand terpyridine présent dans la même molécule. Une vague irréversible en réduction est

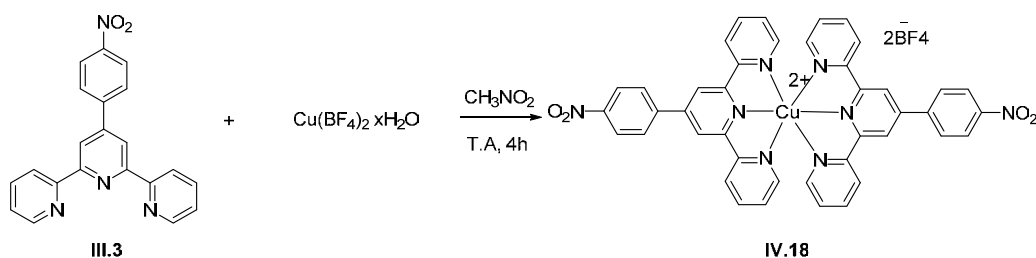
apparue à 0.05 V/ECS dans l'acétonitrile qui correspond au complexe  $[\text{Cu(II)(phen)(terpy)}][\text{BF}_4]$ .

### 2.2.3 Synthèse du complexe $[\text{Cu(II)(terpy)}_2]$

La synthèse chimique de complexes du Cu(II) portant deux ligands terpyridine a également été entreprise afin de vérifier l'éventuelle présence de ce complexe non désiré dans nos études de faisabilité du switch électrochimique. Dans nos systèmes, la formation d'un tel complexe signifierait en effet que le métal Cu de l'agrafe greffée au support pourrait être piégé par le catalyseur et donc décroché du support.

#### 2.2.3.1 Synthèse

Selon une procédure décrite dans la littérature, deux équivalents du ligand terpyridine sont ajoutés à une solution de précurseur de cuivre (II) dans le nitrométhane comme solvant.<sup>20</sup> La réaction est présentée ci-dessous. (Schéma IV.9).

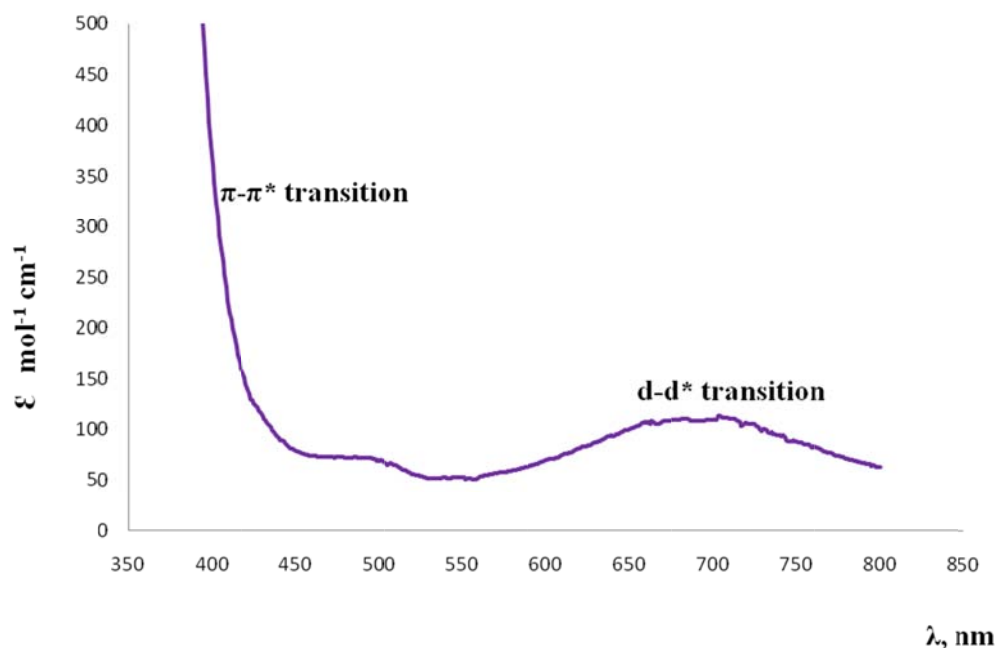


**Schéma IV.9 Synthèse du complexe  $[\text{Cu(II)(terpy-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18****

Le complexe obtenu a été caractérisé par spectrométrie de masse, spectroscopie UV-visible, RPE et diffraction des RX. Les données sont présentées dans la partie suivante.

#### 2.2.3.2 Spectroscopie UV-visible des complexes du type $[\text{Cu(II)(terpyridine)}_2]$

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe  $[\text{Cu(II)(terpyridine-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18** dans le solvant acétonitrile est présenté ci-dessous (figure IV.23).



**Figure IV.23** Spectre UV-visible du complexe  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpyridine-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18**

Les maximums de longueurs d'ondes et la couleur verte olive de la solution sont caractéristiques des complexes du Cu(II) octaédrique portant des ligands azotés N-sp<sub>2</sub>-donneurs. La première bande caractéristique qui se trouve dans la région visible à 379 nm ( $\epsilon = 6802 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) correspond aux transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  du ligand terpyridine. La deuxième bande d'intensité faible à 651 nm correspond aux transitions d-d. Des spectres UV-visibles similaires ont été obtenus avec les complexes de Cu(II) portant le ligand terpy-PhMe ou le ligand terpyridine. Les données spectroscopiques de ces trois complexes sont présentées dans le tableau suivant (tableau IV.4).

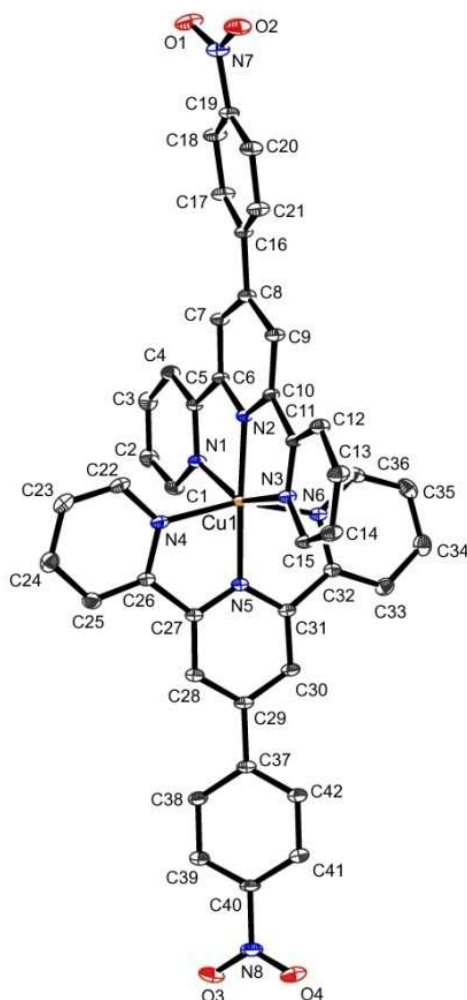
Complexe	Solvant	$\lambda_{\text{max}}$ d-d ( $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{max}}$ $\pi\text{-}\pi^*$ ( $\epsilon$ )
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy-PhNO}_2)_2][\text{BF}_4]_2$ <b>IV.18</b>	CH <sub>3</sub> CN	651(60)	379 (6802)
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy-PhCH}_3)_2][\text{BF}_4]_2$ <b>IV.19</b>	CH <sub>3</sub> CN	682 (66)	342 (6804)
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy})_2][\text{NO}_3]_2$ <b>IV.20</b>	CH <sub>3</sub> CN	690 (53)	372 (6433)

**Tableau IV.4** Données spectroscopiques UV-visible des complexes de type  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpyridine})_2]$

Les bandes d'absorption des complexes  $[\text{Cu(II)}(\text{terpyridine})_2]$  dans la zone UV et dans la région visible sont caractéristiques des complexes polypyridyl du Cu(II) décrits dans la littérature.<sup>24</sup> La bande d'absorption vers 650 nm qui correspond aux transitions d-d des complexes du type  $[\text{Cu(II)}(\text{bipy})(\text{terpy})]$  est différente de celle du complexe  $[\text{Cu(I)}(\text{bis-bipyridine})]$  à 445 nm. Cette différence significative est liée à la géométrie différente des complexes qui dépend du nombre de coordination du cuivre et de son degré d'oxydation.

### 2.2.3.3 Structure RX du complexe $[\text{Cu(II)}(\text{terpy-Ph-NO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$ IV.18

Des cristaux du complexe  $[\text{Cu(II)}(\text{terpy-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18** ont été obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution dans l'acétonitrile. La structure obtenue par diffraction des rayons X est présentée ci-dessous (figure IV.24).



**Figure IV.24** Structure DRX du complexe  $[\text{Cu(II)}(\text{terpy-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18**

La structure du complexe  $[\text{Cu(II)}(\text{terpy-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18** est de type octaédrique avec un atome de cuivre hexacoordonné par les six atomes d'azote des deux motifs terpyridine. Les différentes distances Cu-N sont présentées dans le tableau ci-dessous (tableau IV.5).

Cu-N <sub>x</sub>	Distances, Å
Cu-N <sub>1</sub>	2.2472
Cu-N <sub>2</sub>	2.0168
Cu-N <sub>3</sub>	2.2583
Cu-N <sub>4</sub>	2.0988
Cu-N <sub>5</sub>	1.9486
Cu-N <sub>6</sub>	2.0937

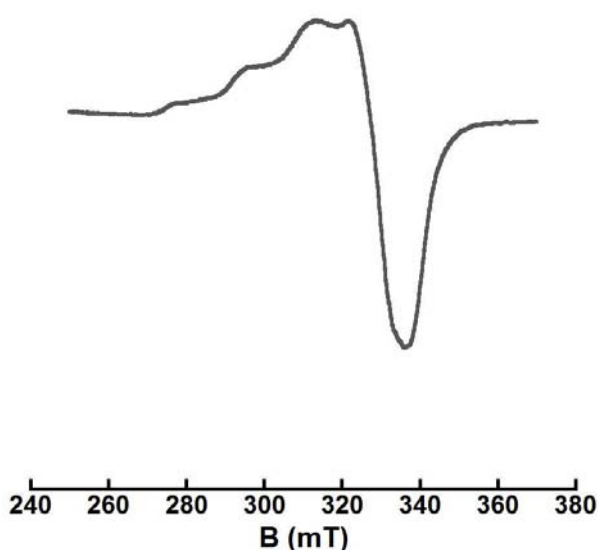
**Tableau IV.7 Distances Cu-N dans le complexe  $[\text{Cu(II)}(\text{terpy-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18****

D'après les résultats de DRX, les liaisons  $\text{N}_1\text{-Cu} = 2,2471 \text{ \AA}$  et  $\text{N}_3\text{-Cu} = 2,2583 \text{ \AA}$  sont allongées selon un axe et les liaisons  $\text{Cu-N}_2 = 2.0168 \text{ \AA}$  et  $\text{Cu-N}_5 = 1.9486 \text{ \AA}$  sont compressées selon un deuxième axe (tableau II.5). Ces résultats d'analyse à l'état solide du complexe ne nous permettent pas d'identifier quelle distorsion existe dans la structure octaédrique du complexe  $[\text{Cu(II)}(\text{terpy-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18**. Généralement les complexes du cuivre (II) avec deux ligands terpyridine sont dans une géométrie octaédrique compressée selon l'axe z.<sup>24</sup>

#### 2.2.3.4 RPE des complexes du type $[\text{Cu(II)}(\text{terpyridine})_2]$

Le spectre RPE du complexe  $[\text{Cu(II)}(\text{terpy-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18** a été obtenu en solution gelée d'acétonitrile à 120 K (figure IV.25).



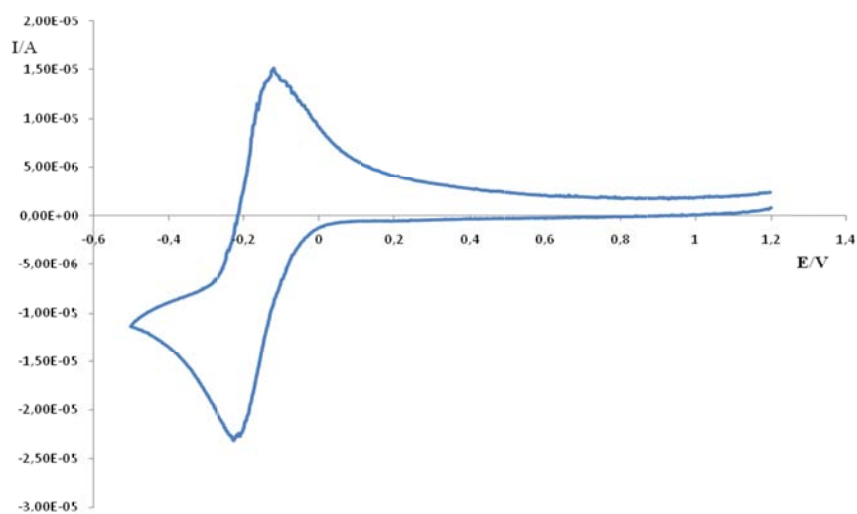


**Figure IV.25** Spectre RPE du complexe  $[\text{Cu(II)(terpyridine-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18** en solution gelée dans l'acétonitrile.

Les paramètres obtenus sont :  $g_{\perp}=2.078$ ,  $g_{\parallel}=2.24$ ,  $A_{\parallel}=134$  G. Il semble donc qu'en solution, le complexe  $[\text{Cu(II)(terpy-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18** soit dans un système octaédrique allongé selon l'un des axes (z) car  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ .

#### 2.2.3.5 Caractérisation électrochimique du complexe $[\text{Cu(II)(terpyridine)}_2]$

Le voltamogramme cyclique du complexe  $[\text{Cu(II)(terpy-Ph-NO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18** dans l'acétonitrile est présenté ci-dessous (figure IV.26).



**Figure IV.26** Voltamétrie cyclique du complexe  $[\text{Cu(II)(terpy-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18** dans l'acétonitrile (1.0 mM dans  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  à 0.1 M).

D'après le voltamogramme, le complexe  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$  **IV.18** donne un couple réversible  $\text{Cu}^{\text{II/I}}$  avec un potentiel  $E^{1/2} = -0.16 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 80 \text{ mV/SCE}$ ). Le potentiel de réduction négatif du  $\text{Cu}(\text{II})$  hexacoordonné correspond à une grande stabilité du complexe et les valeurs de potentiels obtenues sont cohérentes avec celles de la littérature.<sup>24</sup>

### 3 Tests électrochimiques sur système modèle

#### 3.1 Etudes de la faisabilité du switch électrochimique

Il s'agit dans cette partie d'étudier la faisabilité du switch sur un système modèle décrit sur le schéma IV.10 suivant.

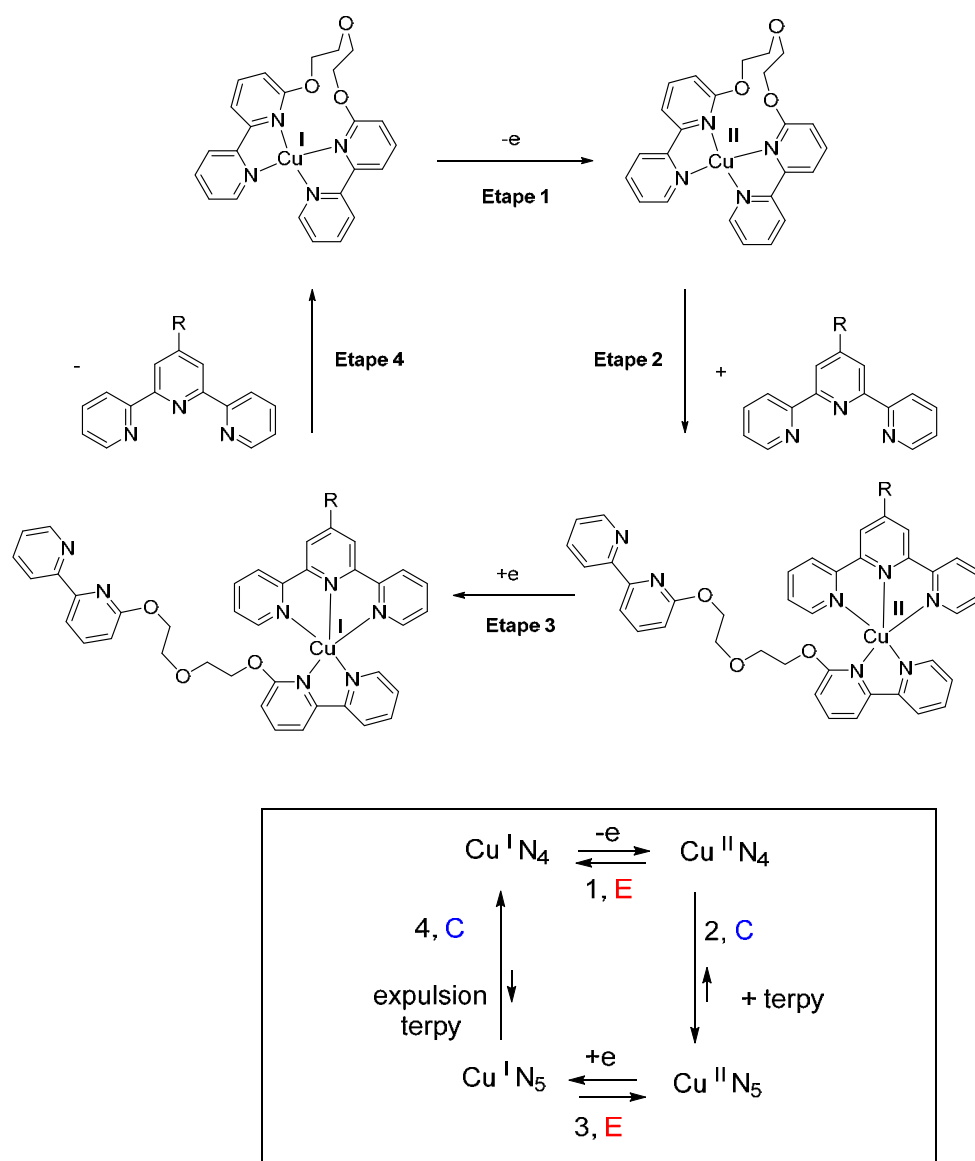


Schéma IV.10 Etude de la faisabilité du switch électrochimique sur un système modèle.

Les études préliminaires sur le complexe précurseur [Cu(I)(bis-bipyridine)] ont permis de montrer que :

- l'oxydation du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)] **IV.11** en complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)] **IV.12** (étape 1 sur le schéma) était faisable (parties 2.1 et 2.2.1)
- un complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)] préparé chimiquement était capable d'échanger une bipyridine par une terpyridine pour conduire au complexe hétéroleptique de type [Cu(II)(bipyridine)(terpyridine)] (étape 2 sur le schéma) (partie 2.2.2)

Il reste donc à démontrer la faisabilité des étapes 3 et 4 décrites sur le schéma : la réduction du complexe [Cu(II)(bipyridine)(terpyridine)] est-elle faisable et conduit elle à la libération du motif terpyridine et à la formation du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)] de départ ?

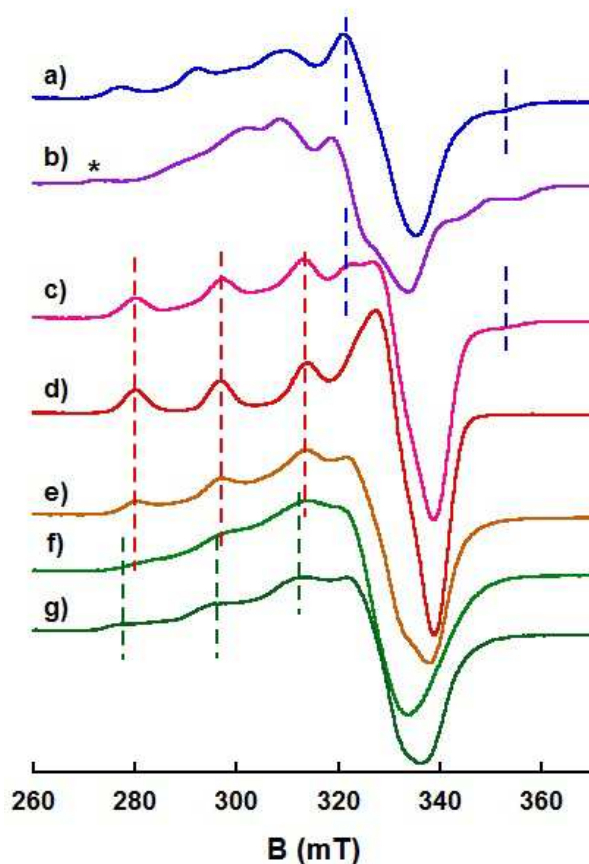
C'est ce que nous nous proposons d'étudier dans cette partie.

La technique de la voltamétrie cyclique permettra d'identifier les espèces mises en jeu, d'élucider les mécanismes et sera utiliser pour étudier la faisabilité du switch électrochimique sur notre système modèle.

## 3.2 Voltamétrie cyclique à partir de complexes de Cu(II)

### 3.2.1 Analyse RPE

Avant de commencer les études électrochimiques, nous avons étudié en solution les espèces formées en ajoutant une quantité croissante de terpyridine terpy-PhNO<sub>2</sub> à un mélange équimolaire d'un précurseur de Cu(II) et du ligand bis-bipyridine **IV.6**. Les spectres RPE des échantillons en solution d'acétonitrile gelée sont présentés sur la figure suivante (Figure IV.27).



**Figure IV.27** Spectres RPE d'une solution de [Cu(II)(bis-bipyridine)] en présence de quantité croissante de ligand terpyridine.

Le spectre (a) correspond à un mélange de 0.5 éq. de précurseur de Cu(II) ([Cu(II)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) et d'1 éq. du ligand bis-bipyridine **IV.6** dans l'acétonitrile. La géométrie du complexe de cuivre (II) bis-bipyridine est largement rhombique et les valeurs g sont difficiles à mesurer. Le spectre (b) correspond au mélange équimolaire Cu(II) : ligand bis-bipyridine **IV.6** (1:1). Cette fois-ci la structure du complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)] obtenu est totalement rhombique.<sup>18</sup> Nous pouvons expliquer ce phénomène par le lien entre les deux bipyridines qui

impose une contrainte géométrique tétraédrique, ce qui explique le plus fort caractère rhombique.

Les deux spectres **c** et **d** correspondent aux ajouts de 0.5 et 1 éq. de terpyridine dans la solution de [Cu(II)(bis-bipyridine)]. Sur ces spectres, une nouvelle espèce apparaît avec une allure caractéristique d'une espèce de géométrie pyramide à base carrée ou bipyramide trigonale avec des valeurs  $g_{\parallel} = 2.23$ ,  $g_{\perp} = 2.05$  et  $A_{\parallel} = 170$  G. Cette espèce est différente du complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)] décrit par le spectre **b** et correspond au complexe hétéroleptique [Cu(II)(bis-bipyridine)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)]. Des paramètres RPE similaires ont d'ailleurs été obtenus pour des complexes du cuivre (II) portant des ligands terpyridine et phénantroline.<sup>25,22</sup>

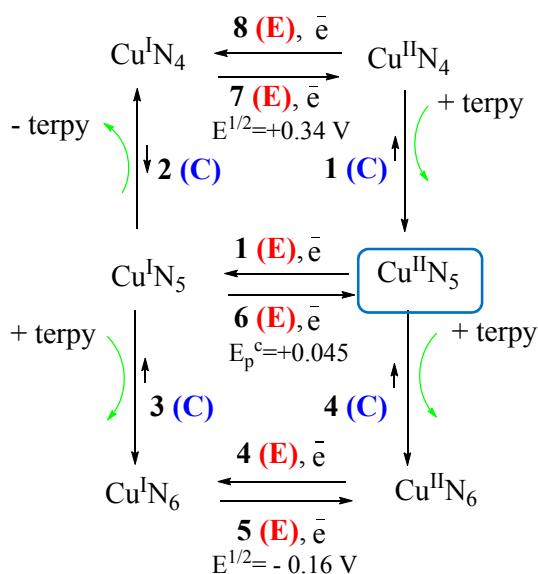
Les spectres **e**, **f** et **g** correspondent aux ajouts de 1.5, 2.0 et 2.5 éq. de terpyridine dans la solution de [Cu(II)(bis-bipyridine)]. En ajoutant dans la solution un excès de terpyridine, on observe en RPE l'apparition d'une nouvelle espèce avec l'allure caractéristique d'une géométrie octaédrique avec des valeurs  $g_{\parallel} = 2.23$ ,  $g_{\perp} = 2.09$  et  $A_{\parallel} = 150$  G. Cette espèce correspond au complexe [Cu(II)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] formé en présence d'un excès de terpyridine et les valeurs obtenues sont les mêmes que pour le complexe **IV.18**.

D'après les résultats RPE, dans la solution du Cu(II) avec un 1 éq. de bis-bipyridine et 1 éq. terpyridine nous formons une seule espèce qui correspond au complexe hétéroleptique [Cu(II)(bis-bipyridine)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)]. En ajoutant un excès de terpyridine, nous formons l'espèce homoleptique qui correspond au complexe [Cu(II)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

A partir de ces résultats, nous pouvons commencer l'étude de la faisabilité du switch électrochimique en utilisant la technique de la voltamétrie cyclique.

### 3.2.2 Ajout de terpy-PhNO<sub>2</sub> dans une solution du complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)]

Les espèces qui peuvent être formées lors des ajouts de terpyridine dans une solution de [Cu(II)(bis-bipyridine)] en conditions électrochimiques sont présentées ci-dessous sur un schéma carré. Deux étapes peuvent être envisagés : des mécanismes de transfert d'électrons (notés E) et des mécanismes chimiques (notés C) (schéma IV.11).

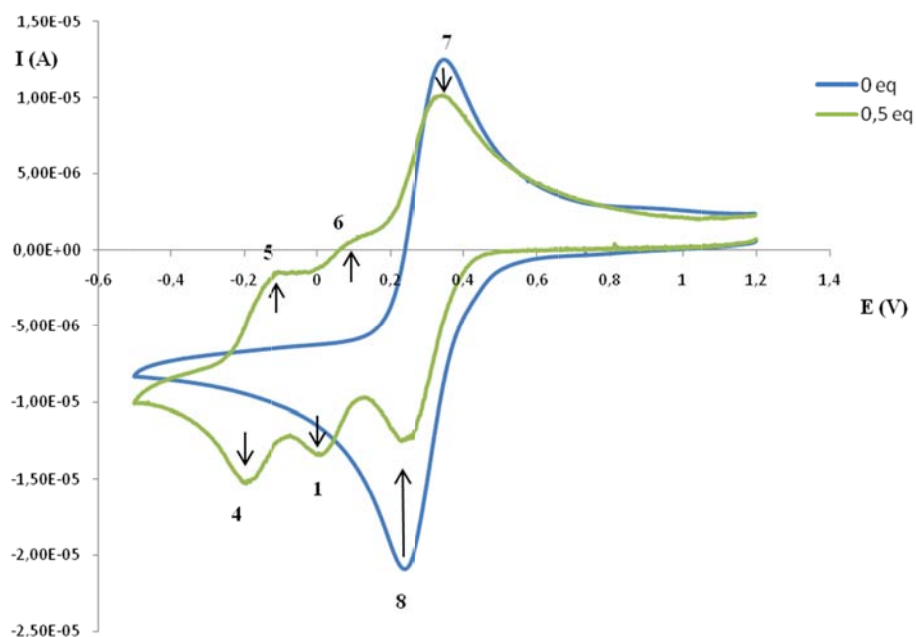


**Schéma IV.11 Schéma carré présentant les différentes espèces envisagées pendant le switch électrochimique.**

D'après les études précédentes (partie 2.2.1.4), le complexe du Cu(II) avec 1 équivalent de bis-bipyridine donne une vague réversible a été observée avec  $E^{1/2} = +0.34$  V ( $\Delta E_p = 80$  mV/SCE) (schéma IV.11 étapes **8 E** et **7 E**). De même, le complexe du cuivre (II) avec 2 équivalents de terpyridine-PhNO<sub>2</sub> (partie 2.2.3.5), donne un couple réversible avec  $E^{1/2} = -0.16$  V ( $\Delta E_p = 80$  mV/SCE) (schéma IV.11 étapes **4 E** et **5 E**). Dans la solution de cuivre (II) avec 1 équivalent de bis-bipyridine et 1 équivalent de terpyridine-PhNO<sub>2</sub>, nous avons observé la formation d'une seule espèce d'après le spectre RPE (figure IV.26, d) qui correspond au complexe hétéroleptique [Cu(II)(bis-bipyridine)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)].

Les voltamogrammes cycliques des complexes de cuivre (II) obtenus aux différents ajouts de terpyridine dans le milieu sont présentés ci-dessous et les passages entre les étapes seront expliqués en utilisant le schéma carré (schéma IV.11).

Les voltamogrammes cycliques avec 0 et 0.5 éq. de terpyridine dans la solution de [Cu(II)(bis-bipyridine)] sont présentés sur la figure IV.28.



**Figure IV.28 Voltammogrammes du complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)] avec 0 et 0.5 éq. de ligand terpy-PhNO<sub>2</sub>**

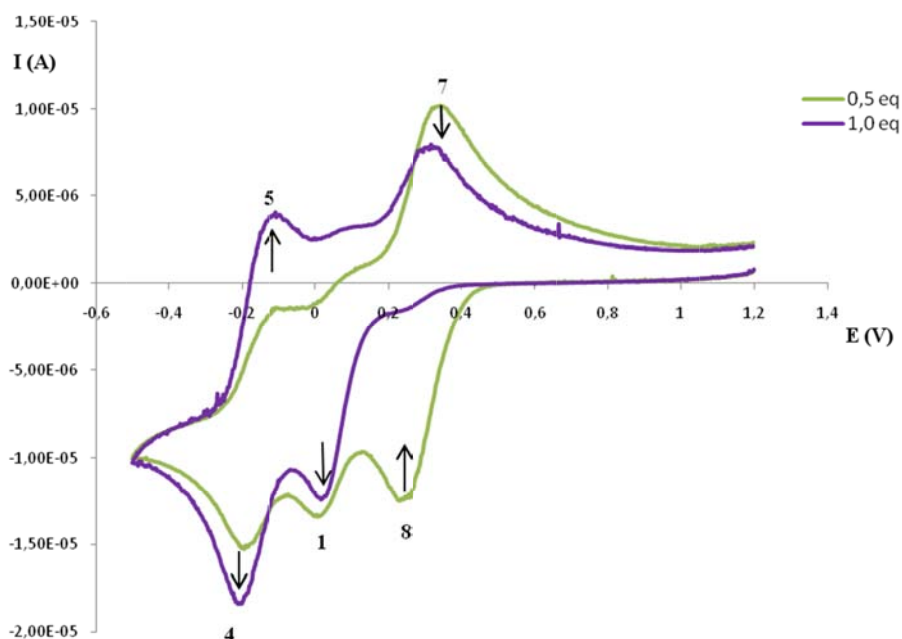
Pour valider le concept du switch électrochimique, qui s'appuie sur la capacité des complexes de cuivre à changer de géométrie selon leur degré d'oxydation, nous avons préparé une solution de [Cu(II)(bis-bipyridine)] dans l'acétonitrile *in situ* à partir d'un équivalent du précurseur [Cu(II)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] et d'un équivalent du ligand bis-bipyridine **IV.6**. D'après le voltammogramme (courbe bleue figure IV.28), nous observons un couple réversible qui correspond au complexe [Cu<sup>II/I</sup>(bis-bipyridine)] **IV.12** avec un potentiel de réduction  $E_{p,red} = 0.30$  V (étape **8 E** figure IV.28 et schéma IV.11) et un potentiel d'oxydation  $E_{p,ox} = 0.38$  V (étape **7 E** figure IV.28 et schéma IV.11). En ajoutant 0.5 éq. de terpyridine dans la solution de [Cu(II)(bis-bipyridine)], nous observons la diminution de vague de la réduction du complexe [Cu<sup>II/I</sup>(bis-bipyridine)] **IV.12** (courbe verte, figure IV.28). Cela s'explique par la formation du complexe hétéroleptique [Cu(II)(bis-bipy)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)] **IV.17** (étape **1 C** schéma IV.11) à partir du complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)]. Comme cela a été montré au début du chapitre, le Cu(II) est moins riche en électrons et cherche à s'entourer avec plus de ligands ou avec des ligands plus riches en électrons par rapport au cuivre (I). Pour cette raison, le cuivre(II) préfère être penta- ou hexa-coordonné alors que le cuivre (I) préfère être tétracoordonné. Comme nous avons ajouté juste 0.5 éq. de terpyridine dans la solution du cuivre (II) tétracoordonné [Cu(II)(bis-bipyridine)], la moitié seulement du complexe de cuivre (II) [Cu<sup>II/I</sup>(bis-bipyridine)] **IV.12** se réarrange en complexe pentacoordonné [Cu(II)(bis-bipyridine)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)] **IV.17**, et nous observons encore la vague de réduction du

complexe  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bis-bipyridine})]$  **IV.12** (étape **8 E** courbe verte figure IV.28 et schéma IV.11). D'après le voltamogramme cyclique, le complexe  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bis-bipyridine})(\text{terpy-PhNO}_2)]$  **IV.17** obtenu donne un couple quasi réversible avec  $E_p^c = +0.045 \text{ V}$  (étape **1 E** figure IV.28 et schéma IV.11) et  $E_p^a = +0.053 \text{ V}$  (étape **6 E** figure IV.28 et schéma IV.11). Des valeurs de potentiel similaires ont été reportées dans la littérature pour les complexes du cuivre (II) pentacoordonnés du même type décrits par le groupe du Pr. Sauvage.<sup>26</sup>

Après réduction  $\text{Cu}^{\text{II}}$  du complexe  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bis-bipyridine})(\text{terpy-PhNO}_2)]$  **IV.17** (étape **1 E** courbe verte figure IV.28 et schéma IV.11), le complexe du cuivre (I) formé n'aime pas être pentacoordonné et se recoordine avec la deuxième bipyridine en expulsant le ligand terpyridine pour donner le complexe  $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bis-bipyridine})]$  (étape **2 C** schéma IV.11). La terpyridine libre dans la solution réagit rapidement avec le complexe hétéroleptique  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bis-bipyridine})(\text{terpy-PhNO}_2)]$  et la formation du complexe  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy-PhNO}_2)_2]$  (étape **4 C**, schéma IV.11) est observée sur le voltamogramme. Les valeurs obtenues pour le couple réversible observé,  $E_p^c = -0.205 \text{ V}$  et  $E_p^a = -0.125 \text{ V}$  ( $E^{1/2} = -0.16 \text{ V}$  et  $\Delta E_p = 80 \text{ mV/SCE}$ ), sont les mêmes que celles que nous avons obtenues pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy-PhNO}_2)_2]$  **IV.18** dans la partie 2.2.3.5. Le potentiel de réduction négatif du  $\text{Cu}(\text{II})$  hexacoordonné correspond à la stabilité supérieure par rapport au cuivre (II) tétra- ou penta-coordonné et les valeurs de potentiels sont cohérentes avec celles de la littérature.<sup>24</sup>

Nous avons poursuivi les études du switch électrochimique en ajoutant 1 éq. de terpyridine dans la solution de  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bis-bipyridine})]$ . Les espèces formées sont caractérisées par le voltamogramme cyclique (figure IV.29) en comparant avec le voltamogramme correspondant à l'ajout de 0.5 éq. de terpyridine.





**Figure IV.29 Voltammogrammes du complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)] avec 0.5 et 1 éq. de ligand terpy-PhNO<sub>2</sub>**

Après l'ajout d'un équivalent de terpyridine dans la solution, le complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)] expulse un chélate bipyridine et se coordine avec la terpyridine. Sur la courbe violette, le pic en réduction du [Cu<sup>II/I</sup>(bis-bipyridine)] disparaît (étape **8 E** figure IV.29 et schéma IV.11) et dans la solution nous avons une seule espèce qui correspond au complexe hétéroleptique [Cu(II)(bis-bipyridine)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)] (étape **1 C** schéma IV.11). La formation d'un seul complexe pentacoordonné dans la solution du [Cu(II)(bis-bipyridine)] en présence d'un équivalent de terpyridine a été confirmé par la technique RPE (partie 3.2.1).

Sur le voltammogramme violet, la première vague qui apparaît en réduction correspond au complexe Cu(II) pentacoordonné [Cu(II)(bis-bipyridine)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)]. Après la réduction du Cu(II) en Cu(I) pentacoordonné (étape **1 E** figure IV.29 et schéma IV.11), le complexe formé n'est pas stable et expulse la terpyridine dans la couche de diffusion en formant le complexe cuivre(I) tétracoordonné (étape **2 C** schéma IV.11).

Le ligand terpyridine libéré réagit avec le complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)] présent pour former le complexe cuivre (II) bis-terpyridine hexacoordonné [Cu(II)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (étape **4 C** schéma IV.11).

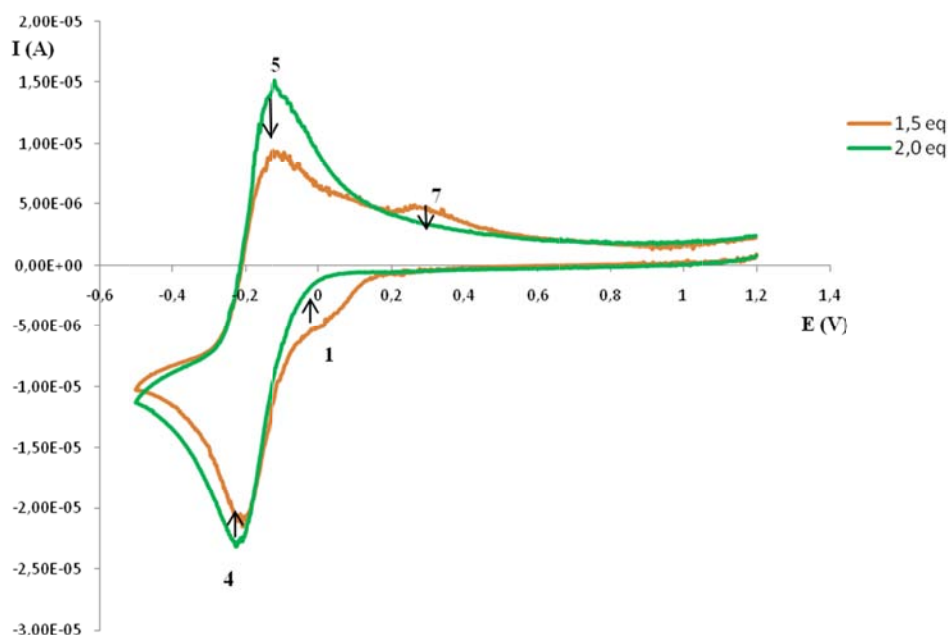
Ces étapes sont des étapes chimiques, elles n'apparaissent pas sur le voltammogramme.

La deuxième vague en réduction correspond à la réduction du Cu(II) en Cu(I) hexacoordonné (étape **4 E** figure IV.29 et schéma IV.11).

En oxydation, la première vague correspond au complexe Cu(I) hexacoordonné qui s'oxyde en Cu(II), indiquant le caractère réversible de ce couple  $[\text{Cu}^{\text{II/I}}(\text{terpy-PhNO}_2)_2]$  (étape **5 E** figure IV.29 et schéma IV.11).

La deuxième vague d'oxydation correspond à l'oxydation du complexe de cuivre(I) tétracoordonné  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}]$  en cuivre(II) (étape **7 E** figure IV.29 et schéma IV.11).

De plus, en ajoutant 1.5 et 2 éq. de terpyridine dans la solution de  $[\text{Cu(II)(bis-bipyridine)}]$ , l'équilibre se déplace vers la formation du seul complexe du cuivre (II) hexacoordonné,  $[\text{Cu(II)(terpy-PhNO}_2)_2]$  qui donne un couple réversible  $\text{Cu}^{\text{II/I}}$  à  $E^{1/2} = -0.16 \text{ V}$  (étapes **4 E** et **5 E** figure IV.30 et schéma IV.11). Les deux voltamogrammes cycliques correspondant sont présentés ci-dessous sur la figure IV.30.



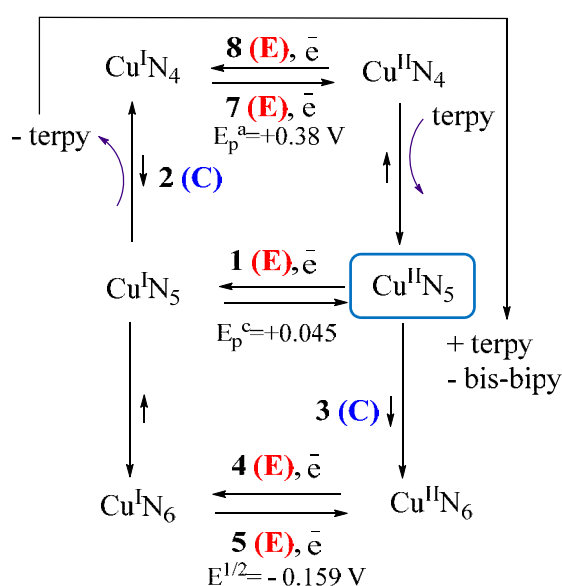
**Figure IV.30 Voltamogrammes du complexe  $[\text{Cu(II)(bis-bipyridine)}]$  avec 1.5 et 2.0 éq. de ligand terpy-PhNO<sub>2</sub>**

Finalement, nous avons pu montrer par voltamétrie cyclique :

1. que la réduction du complexe hétéroleptique  $[\text{Cu(II)(bis-bipy)(terpy-PhNO}_2)]$  conduit bien à l'expulsion de la terpyridine selon un mécanisme EC.

2. Mais que le ligand terpyridine expulsé réagit avec le complexe hétéroleptique pour former le complexe non-désiré  $[\text{Cu(II)(terpy-PhNO}_2)_2]$  qui est stable et donne un couple réversible avec  $E^{1/2} = -0.16 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 80 \text{ mV}$ ) (étape **4 E** et **5 E** figure IV.29 et schéma IV.11). C'est donc un double schéma carré qu'il faut considérer et non pas un simple.

Les résultats de ces expériences permettent de représenter le double schéma carré suivant (schéma IV.12) : le switch électrochimique du complexe  $[\text{Cu(II)(bis-bipyridine)}]$  en présence de 1 éq. de terpyridine passe par un mécanisme **EC** (**E**-transfert des électrons, puis **C**-réactions chimiques).



**Schéma IV.12** Schéma carré du switch électrochimique du complexe  $[\text{Cu(II)(bis-bipyridine)}]$  en présence de 1 éq. de terpyridine.

Nous avons ensuite réalisé la même étude à partir du complexe  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}]$ .

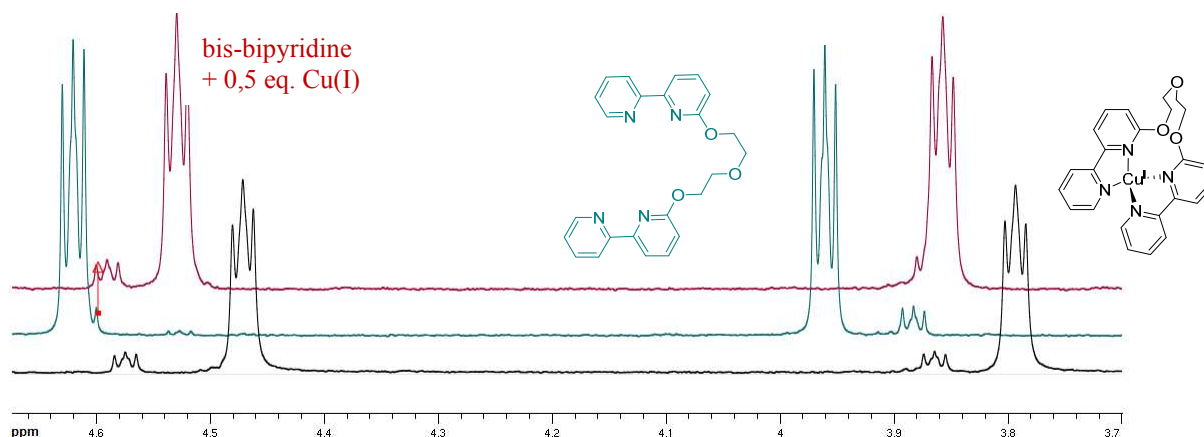
### 3.3 Voltamétrie cyclique à partir de complexes de Cu(I)

#### 3.3.1 Analyse RMN

La caractérisation des complexes présents en solution lors de l'addition de terpyridine au complexe  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}]$  a été effectuée par RMN.

Tout d'abord, nous avons fait la RMN  $^1\text{H}$  des trois solutions : le ligand libre bis-bipyridine dans l'acétonitrile, le complexe du cuivre (I)  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}]$  et la solution de 1 éq. de ligand bis-bipyridine en présence de 0,5 éq. du précurseur de cuivre (I) dans le même solvant

acétonitrile. Les spectres RMN de la zone aliphatique de ces solutions sont présentés ci-dessous (figure IV.31).

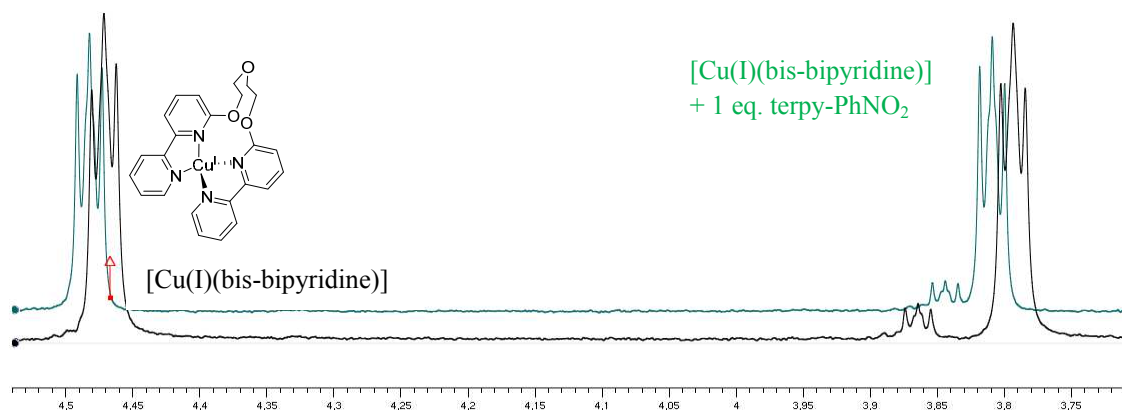


**Figure IV.31 Spectres RMN <sup>1</sup>H de la zone aliphatique de trois solutions :**

- a) Spectre noir : ligand libre bis-bipyridine*
- b) Spectre vert : complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)]*
- c) Spectre rouge : solution de 1 éq. de bis-bipyridine et 0,5 éq. de Cu(I)*

La coordination d'une bipyridine a naturellement une influence sur le déplacement chimique des protons aliphatiques. D'après la figure IV.31, on peut ainsi observer sur les spectres qu'en passant du ligand libre (spectre vert) au complexe du cuivre (I) (spectre noir) le déplacement chimique du signal des protons aliphatiques n'est pas le même et la différence est significative. Cependant, en présence de 0.5 éq de Cu (I) par rapport au ligand bis-bipyridine (spectre rouge), on n'observe pas deux signaux RMN différents pour ces protons mais un seul signal moyen : ceci est la preuve d'un échange ligand-complexe à l'échelle de la RMN.

Maintenant, quand on ajoute 1 éq. de terpy-PhNO<sub>2</sub> dans une solution de [Cu(I)(bis-bipyridine)] (figure IV.32, spectre vert), on observe un déplacement chimique intermédiaire : cela prouve que les échanges sont modifiés en présence de terpyridine. La zone aliphatique des spectres du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)] seul et en présence d'1 éq. de terpyridine sont présentés sur la figure IV.32 ci-dessous.



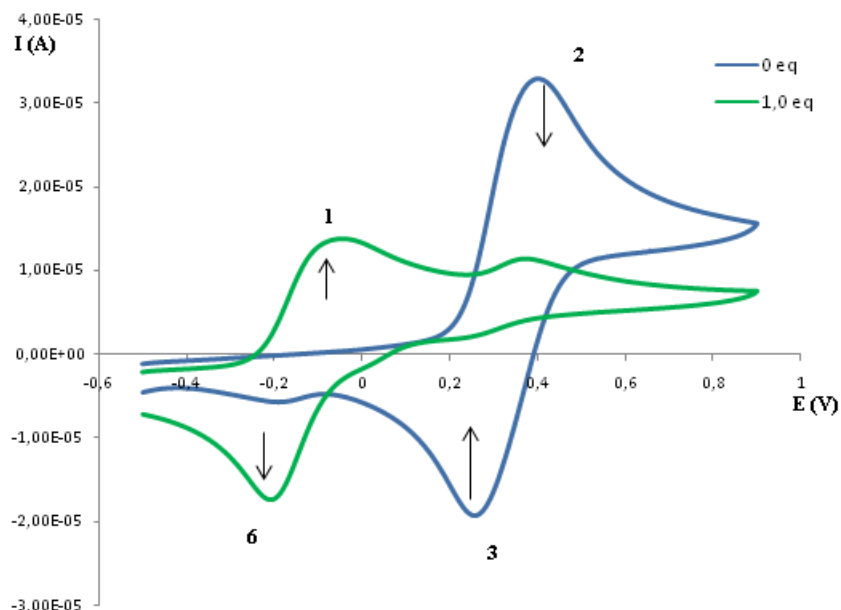
**Figure IV.32 Spectres RMN <sup>1</sup>H de la zone aliphatique de deux solutions :**

- a) Spectre noir : complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)]*  
*b) Spectre vert : solution de [Cu(I)(bis-bipyridine)] avec 1 éq. de terpy-PhNO<sub>2</sub>.*

Finalement, lorsqu'on ajoute 1 éq. de terpyridine à une solution du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)], on est en présence d'un mélange dynamique des trois complexes Cu(I)N<sub>4</sub>, Cu(I)N<sub>5</sub> et Cu(I)N<sub>6</sub>. Ce mélange rend l'étude du switch électrochimique à partir de [Cu(I)(bis-bipyridine)] plus difficile.

### 3.3.2 Ajout de Terpy-PhNO<sub>2</sub> dans une solution du complexe [Cu(I)(bisbipyridine)]

Nous avons réalisé la même étude que pour le complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)] formé in situ : nous avons ajouté des quantités croissantes de 0 à 1 éq. de terpyridine (terpy-PhNO<sub>2</sub>) à une solution du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] **IV.11** (solution 2.0 mM du complexe **IV.11** synthétisé et isolé dans l'électrolyte support NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 0.1 M dans l'acétonitrile) et nous avons observé par voltamétrie cyclique les espèces produites en solution. Les voltamogrammes obtenus pour des quantités de terpyridine de 0 et 1 éq par rapport au Cu sont présentés sur la figure IV.33 suivante.

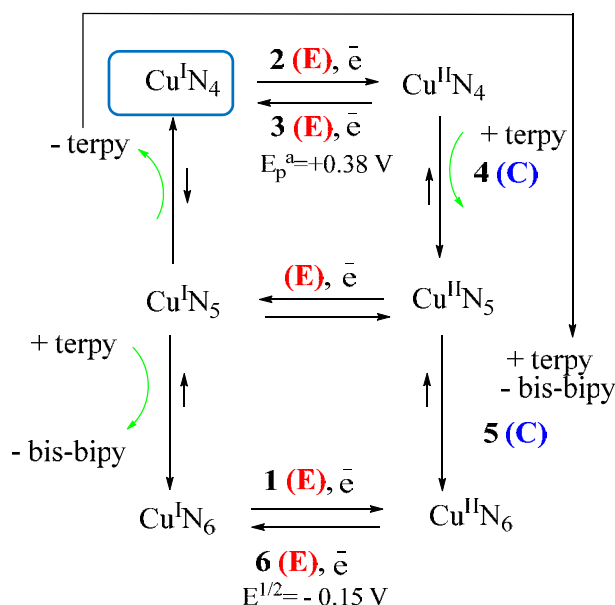


**Figure IV.33 Voltammogrammes du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)] avec 0 et 1 éq. de ligand terpy-PhNO<sub>2</sub>.**

Sur le premier voltammogramme (courbe bleue 0 éq., figure IV.33.), sans ajout de terpyridine dans la solution de [Cu(I)(bis-bipyridine)], nous observons un couple réversible [Cu<sup>II/I</sup>(bis-bipyridine)] avec un potentiel  $E^{1/2} = +0.34$  V ( $\Delta E = 80$  mV). Ces valeurs correspondent à celles obtenues en faisant la voltamétrie cyclique à partir du complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)] dans la partie précédente 3.2.2.

Le voltammogramme correspondant à 1 éq. de terpyridine est présenté sur la même figure IV.33 (courbe verte).

Le mécanisme de formation des différentes espèces dans une solution de [Cu(I)(bis-bipyridine)] en présence de terpyridine est présenté sur le schéma carré ci-dessous (schéma IV.13).



**Schéma IV.13. Schéma carré du switch électrochimique du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)] en présence de 1 éq. de terpyridine**

En présence d'1 éq. de terpy-PhNO<sub>2</sub> dans la solution du [Cu(I)(bis-bipyridine)], nous avons les trois complexes [Cu(I)(bis-bipyridine)], [Cu(I)(bis-bipyridine)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)] et [Cu(I)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

Sur le voltamogramme vert, le premier pic en oxydation correspond au complexe Cu(I) hexacoordonné [Cu(I)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (étape **1 E** figure IV.33 et schéma IV.13). Donc l'équilibre se déplace vers la formation du complexe Cu(I)N<sub>6</sub>. L'oxydation du Cu(I)N<sub>6</sub> en Cu(II)N<sub>6</sub> est favorable car le complexe Cu(II) hexacoordonné est stable.

La deuxième vague d'oxydation du voltamogramme vert correspond au complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)] restant dans la couche de diffusion (étape **2 E** figure IV.33 et schéma IV.13). Après l'oxydation du Cu(I) en Cu(II) tétracoordonné, le complexe formé n'est pas stable et, en présence de terpyridine, il se réarrange en complexe [Cu(II)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (étapes **4 C** et **5 C** schéma IV.13). Ces étapes chimiques ne sont pas observées sur le voltamogramme.

Au retour sur le voltamogramme vert, on observe principalement la vague de réduction du complexe Cu(II) hexacoordonné (étape **6 E** figure IV.33 et schéma IV.13).

Finalement, nous avons pu montrer par voltamétrie cyclique à partir du [Cu(I)bis-bipyridine] :

1. que l'oxydation d'un complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)] en présence de terpyridine conduit à la coordination de la terpyridine selon un mécanisme CE. Cela démontre la possibilité d'accrochage du motif terpyridine.
2. Le problème rencontré est que la terpyridine peut réagir sur les complexes hétéroleptiques pour conduire à des complexes hexacoordonnés particulièrement stables.

En outre, des expériences similaires ont été menées en ajoutant un ligand terpyridine dépourvu de fonction  $\text{PhNO}_2$  dans une solution de [Cu(I)(bis-bipyridine)]. Les résultats obtenus (espèces caractérisées et potentiels mesurés) sont les mêmes que pour le ligand terpy- $\text{PhNO}_2$  : ceci montre donc que la fonctionnalisation  $\text{PhNO}_2$  n'a aucune influence sur le déroulement du switch électrochimique.



## 4 Conclusion

Ce chapitre s'est concentré sur la synthèse des complexes de cuivre (I) polypyridine qui jouent le rôle d'agrafe entre le support et le catalyseur, dans le concept du switch électrochimique. L'idée était d'utiliser le phénomène de changement du nombre de coordination du complexe du cuivre selon son degré d'oxydation, pour attacher ou détacher un catalyseur portant une fonction terpyridine, sur le support via un complexe de cuivre (I).

Pour valider le concept, nous avons commencé par la synthèse d'un ligand bis-bipyridine et de son complexe de Cu(I) qui constitue le cœur de l'agrafe. Le complexe modèle [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] **IV.11** a été synthétisé et caractérisé par diverses techniques : RMN, spectroscopie UV-visible, spectrométrie de masse et voltamétrie cyclique. L'étude électrochimique du complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] a montré que le complexe est stable et donne un couple réversible Cu<sup>II/I</sup> à E<sup>1/2</sup>=+0.34 V (ΔE<sub>p</sub>=80 mV). Les complexes de cuivre (II) de type [Cu(II)(bis-bipyridine)(terpy)] et [Cu(II)(terpy)<sub>2</sub>] ont également été préparés afin de caractériser toutes les espèces susceptibles d'être présentes dans l'étude du switch électrochimique. Les complexes hétéroleptiques [Cu(II)(bis-bipyridine)(terpy')] et les complexes homoleptiques [Cu(II)(terpy')<sub>2</sub>] (avec différents ligands terpyridine) ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible et RPE. L'étude électrochimique du complexe homoleptique [Cu(II)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] a montré que le complexe est stable et donne un couple réversible avec E<sup>1/2</sup>= -0.16 V (ΔE<sub>p</sub>=80 mV).

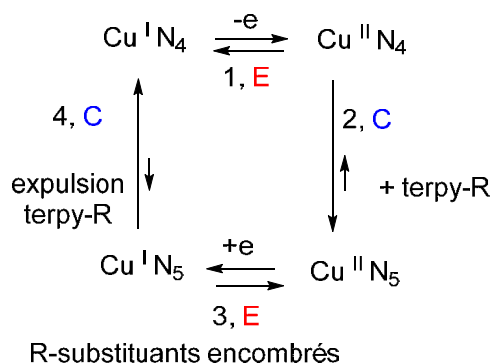
Nous avons ensuite étudié de la faisabilité du switch électrochimique sur les complexes modèles [Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] **IV.11** et [Cu(II)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **IV.12** en présence de la terpyridine-PhNO<sub>2</sub>.

Les études électrochimiques sur les solutions de [Cu(II)-(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **IV.12** ont montré qu'en présence d'un équivalent de terpyridine, seule la formation du complexe hétéroleptique [Cu(II)(bis-bipyridine)(terpy-Ph-NO<sub>2</sub>)] était observée avec E<sub>p</sub><sup>c</sup>= +0,045 V. Après réduction le complexe [Cu(I)(bis-bipyridine)(terpy-Ph-NO<sub>2</sub>)] se réarrange en un complexe tétracoordonné [Cu(I)(bis-bipyridine)] en expulsant le ligand terpyridine. Le ligand expulsé réagit avec le complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)(terpy-Ph-NO<sub>2</sub>)] présent pour former le complexe non désiré [Cu(II)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Le switch électrochimique du complexe [Cu(II)(bis-bipyridine)] en présence d'un équivalent de terpyridine passe donc par un mécanisme EC.

Les études électrochimiques sur la solution de  $[\text{Cu(I)-(bis-bipyridine)}][\text{BF}_4]_2$  **IV.11** sont plus difficiles car en présence d'un équivalent de terpyridine, les trois complexes  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}]$ ,  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)(terpy-PhNO}_2)]$  et  $[\text{Cu(I)(terpy-PhNO}_2)_2]$  se forment, comme cela a été montré par RMN. Sur le voltamogramme nous avons observé principalement la formation des complexes hexacoordonnés  $[\text{Cu(I)(terpy-PhNO}_2)_2]$  et  $[\text{Cu(II)(terpy-PhNO}_2)_2]$ . Le switch électrochimique du complexe  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}]$  en présence d'un équivalent de terpyridine passe donc par un mécanisme CE.

Finalement, les résultats obtenus sont encourageants puisque dans les deux cas, en partant du complexe  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}]$  ou du complexe  $[\text{Cu(II)(bis-bipyridine)}]$ , nous avons observé la possibilité d'accrochage et de décrochage de la terpyridine.

Cependant nous avons aussi observé la formation des complexes  $\text{Cu(I)}$  et  $\text{Cu(II)}$  hexacoordonnés. La prochaine étape dans notre étude sera de tester le switch électrochimique en présence d'un ligand terpyridine plus encombré. Nous proposons de fonctionnaliser la terpyridine avec des groupements encombrants en alpha des N, afin de défavoriser la formation des complexes homoleptiques  $[\text{Cu(terpyridine)}_2]$ . Le mécanisme du switch électrochimique du complexe  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}]$  pourrait alors être présenté sur le schéma-carré suivant (schéma IV.14).

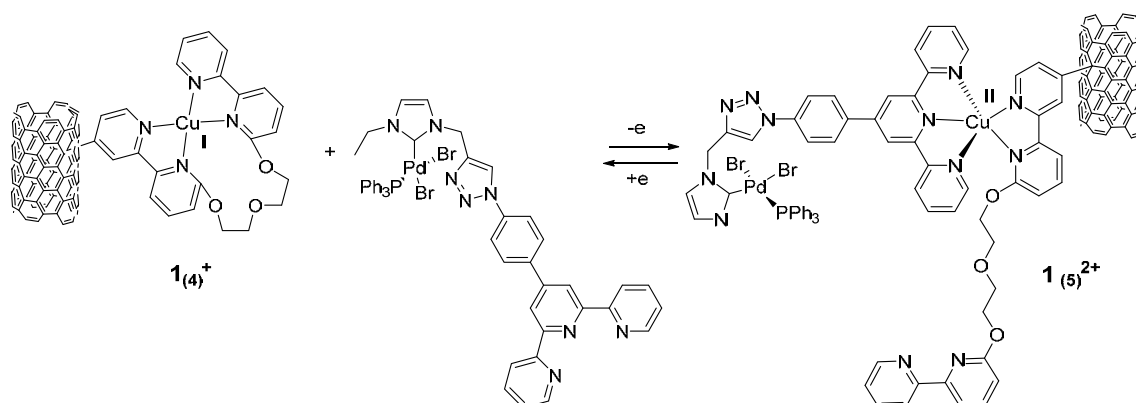


**Schéma IV.14. Schéma carré du switch électrochimique d'un complexe  $[\text{Cu(I)(bis-bipyridine)}]$  avec un ligand terpyridine encombré.**

## 5 Perspectives

Pour finaliser le travail et valider le concept du switch électrochimique sur le système complet, il reste :

- 1) A faire le test du switch électrochimique avec le ligand terpyridine encombré
- 2) A optimiser la plage de potentiels pour l'électrode de travail
- 3) A synthétiser le complexe du palladium portant un motif terpyridine et à l'étudier en voltamétrie cyclique pour vérifier sa stabilité dans les conditions du switch électrochimique.
- 4) A étudier la faisabilité du switch électrochimique dans une solution de [Cu(I)(bis-bipyridine)] en présence du complexe [Pd(terpyridine-NHC)]
- 5) A réaliser l'électrolyse d'une solution de [Cu(I)(bis-bipyridine)] en présence de terpyridine pour valider le switch à plus grande échelle
- 6) A réaliser l'électrolyse d'une solution de [Cu(I)(bis-bipyridine)] en présence du complexe [Pd(terpyridine-NHC)]
- 7) A étudier la faisabilité du switch électrochimique sur un complexe de [Cu(I)(bis-bipyridine)] greffé sur le support CNTs en présence du ligand terpyridine
- 8) A étudier la faisabilité du switch électrochimique sur un complexe de [Cu(I)(bis-bipyridine)] greffé sur le support CNTs en présence du complexe [Pd(terpyridine-NHC)]. Cette ultime étape validera le concept du switch électrochimique sur le système complet, dont le principe est rappelé sur le schéma suivant (schéma IV.15).



**Schéma IV.15 Représentation du switch électrochimique sur le support.**

## 6 Partie expérimentale

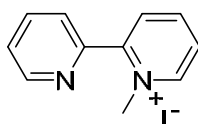
### Généralités

Le dichlorométhane, le pentane, l'éther diéthylique, l'acétonitrile, l'acétate d'éthyle, le méthanol, l'acide sulfurique (95-97 %), l'hydruide de sodium (60 % dans l'huile minérale), l'hydroxyde de sodium, la bipyridine, le cholure de sodium, l'hexacyanoferrate de potassium, l'iodométhane, le dibrome, le nitrate de potassium et l'acide m-perchlorobenzoïque (mCPBA) ont été fournis par Aldrich. Le fer et l'iodométhane ont été fournis par Panreac Sintesis. La silice pour colonne a été fournie par Acros Organics. L'hydrogénocarbonate de sodium et la célite ont été fournis par Prolabo. Le chloroforme deutéré ( $H_2O < 0,01 \%$ , 99,8 % D) a été fourni par Euriso-top. Le diéthylène glycol a été fourni par Alpha Aesar.

Le dichlorométhane distillé et le pentane distillé, utilisés pour les réactions, proviennent du purificateur à solvant du laboratoire.

Les analyses RMN ont été effectuées au LCC et à l'ENSIACET. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm relatif au chloroforme deutéré. Les analyses spectrométriques de masse ont été faites au LCC.

### **Iodure de 1-méthyl-2,2'-bipyridium (IV.2)**



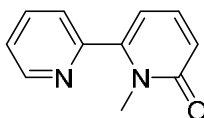
Dans un bicol de 250 mL, la 2,2'-bipyridine (3,0 g, 19,2 mmol, 1 eq) est introduite dans 50 mL d'acétonitrile. L'iodométhane (3,6 mL, 58 mmol, 3 eq) est ajouté et la solution est portée à reflux (45 °C) sous Argon et sous agitation pendant 3 jours. Un précipité jaune est obtenu. Il est lavé puis filtré avec de l'acétonitrile. Le filtrat est recueilli, concentré et de l'éther diéthylique y est ajouté. Le précipité jaune qui se forme est lavé et filtré avec l'éther diéthylique. Il est ensuite séché sous vide. Le produit est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 83% (4,76 g).

**RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 300 MHz),  $\delta$  (ppm) : 9,6 (d,  $j = 6,2$  Hz, 1H) ; 8,2 (ddd,  $j = 1,2$  Hz,  $J = 6,3$  hz,  $j = 7,8$  Hz, 1H) ; 8,73 (td,  $j = 1,4$  Hz,  $j = 6,6$  Hz, 1H) ; 8,3 (m, 1H) ; 8,16 (m, 2H) ; 8,07 (td,  $j = 1,6$  Hz,  $j = 7,7$  Hz, 1H) ; 7,6 (ddd,  $j = 1,2$  Hz,  $j = 6,3$  Hz,  $j = 7,8$  Hz, 1H) ; 4,5 (s,  $CH_3$ )

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  (ppm) : 152,8 ; 149,9 ; 149,5 ; 147,7 ; 146,1 ; 138,2 ; 130 ; 128 ; 126,7 ; 125,9 ; 48,4

**MS (ESI)** : 157 [ $\text{MH}^+$ ]

**1-méthyl-2,2'-bipyridine-6-one (IV.3)**

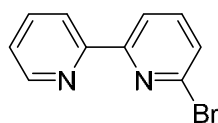


Dans un tricol de 250 mL, l'hexacyanoferrate de potassium (III) (16,6 g, 50,4 mmol, 3 eq) est solubilisé dans 55 mL d'eau distillée et refroidi à 0 °C. Une solution d'hydroxyde de sodium (13,4 g, 336 mmol, 20 eq) dans l'eau (50 mL) et une solution d'iodure de 1-méthyl-2,2'-bipyridium (5,0 g, 16,8 mmol, 1 eq) dans l'eau (50 mL) sont refroidies à 0 °C puis ajoutées simultanément, à l'aide d'ampoules de coulée, dans le tricol pendant environ 1 h sous agitation. La solution devient noire. Elle est laissée 2 h dans la glace puis ramenée à température ambiante pendant 1 nuit. La solution devient marron foncé. 300 mL d'une solution de chlorure de sodium saturée est ajoutée au mélange qui est ensuite extrait par du dichlorométhane ( $\Sigma = 500$  mL). La phase organique est récupérée, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrée puis concentrée. Une huile marron foncé est obtenue. Elle est séchée sous vide pour donner un solide marron foncé. Rendement de 85% (2,65 g de produit pur).

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  (ppm) : 8,74 (ddd,  $j = 1,0$  Hz,  $j = 1,8$  Hz,  $j = 4,9$  Hz, 1H) ; 7,87 (dt,  $j = 1,9$  Hz,  $j = 7,9$  Hz, 1H) ; 7,48 (td,  $j = 1,0$  Hz,  $j = 7,9$  Hz, 1H) ; 7,41 (m, 2H) ; 6,66 (dd,  $j = 1,4$  Hz,  $j = 9,1$  Hz, 1H) ; 6,24 (dd,  $j = 1,4$  Hz,  $j = 6,8$  Hz, 1H) ; 3,47 (s,  $\text{CH}_3$ )

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  (ppm) : 163,7 ; 154,2 ; 149,8 ; 148,5 ; 138,5 ; 137,4 ; 124,1 ; 120,5 ; 108,3 ; 34,1

**MS (ESI)** : 187 [ $\text{MH}^+$ ]

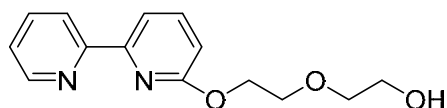
**6-bromo-2,2'-bipyridine<sup>2</sup> (IV.4)**

Réaction sous Argon. Dans un schlenk, de la triphénylphosphine (2,41 g, 9,2 mmol, 1,4 eq) est solubilisée dans 10 mL d'acétonitrile distillé. La solution est refroidie à 0 °C et du dibrome (0,44mL, 8,6mmol, 1,3 eq) est ajouté goutte à goutte. Après 30 min d'agitation, un précipité jaune se forme. Une solution de 1-méthyl-2,2'-bipyridine-6-one (1,23g, 6,6 mmol) à 0 °C dans l'acétonitrile distillé (6mL) est ajoutée lentement. Le mélange est porté à reflux (75 °C) pendant 2 jours puis il est versé dans la glace. Un précipité blanc se forme, il est filtré et lavé au dichlorométhane. La phase aqueuse est neutralisée par une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> puis extraite trois fois avec du dichlorométhane ( $\Sigma = 175$  mL). La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée, concentrée puis séchée sous vide. Un solide marron foncé est obtenu. Il est purifié par chromatographie sur silicagel (dichlorométhane/acétate d'éthyle) (9 :1) permet la récupération du produit propre avec un rendement de 69% (1,07 g, 4,55 mmol)

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  (ppm) : 8,70 (ddd,  $j = 1,0$  Hz,  $j = 1,7$  Hz,  $j = 4,8$  Hz, 1H) ; 8,44 (m, 2H) ; 7,87 (dt,  $j = 1,8$  Hz,  $j = 7,8$  Hz, 1H) ; 7,71 (t,  $j = 7,8$  Hz, 1H) ; 7,52 (dd,  $j = 1,0$  Hz,  $j = 7,8$  Hz, 1H) ; 7,37 (ddd,  $j = 1,0$  Hz,  $j = 4,8$  Hz,  $j = 7,8$  Hz, 1H)

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  (ppm) : 157,4 ; 154,5 ; 149,3 ; 141,6 ; 139,3 ; 137 ; 128 ; 124,3 ; 121,5 ; 119,8

**MS (ESI) :** 233,9 [MH<sup>+</sup>]

**Composé IV.5**

Réaction sous Argon. Dans un schlenk, de l'hydrure de sodium (60%, 15 mL) est introduit et lavé au pentane (3 x 3 mL) puis le surnageant est enlevé à la seringue. Du diéthylène glycol (99%, 0,214 g, 8,9mmol, 2,1 eq) est ajouté goutte à goutte. Quand le dégagement gazeux observé disparaît, la 6-bromo-2,2'-bipyridine **IV.4** (1,0 g, 4,25 mmol, 1 eq) est ajoutée au milieu qui est porté à reflux (145 °C) sous agitation. Après 2 h, 100 mL de dichlorométhane

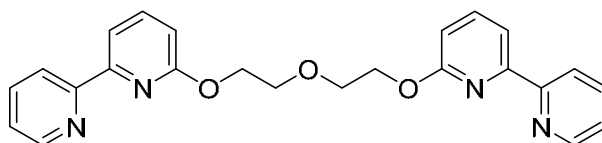
sont ajoutés et le mélange est extrait par 3 x 20 mL d'eau. La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice, dichlorométhane/acétate d'éthyle (9 : 1) puis (5 : 5) et enfin acétate d'éthyle seul), concentré et séché sous vide. Une huile jaune est obtenue. Rendement de 86% (0,945 g de produit pur).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ (ppm) : 8,60 (ddd, j = 0,9 Hz, j = 1,8 Hz, j = 4,9 Hz, 1H) ; 8,28 (dt, j = 0,9 Hz, j = 8,0 Hz, 1H) ; 7,96 ( dd, j = 0,7 Hz, j = 7,5 Hz, 1H) ; 7,73 (td, j = 1,8 Hz, j = 7,6 Hz, 1H) ; 7,64 (m, 1H) ; 7,22 (m, 1H) ; 6,76 (dd, j = 0,7 Hz, j = 8,2 Hz, 1H) ; 4,56 (m, 2H) ; 3,86 (m, 2H) ; 3,7 (m, 2H) ; 3,62 (m, 2H) ; 2,18 (s large, OH)

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ (ppm) : 163,2 ; 156,1 ; 153,4 ; 149,1 ; 139,7 ; 136,8 ; 123,6 ; 121,0 ; 114,0 ; 111,6 ; CH<sub>2</sub> : 72,5 ; 69,8 ; 64,9 ; 61,6

**MS (ESI)** : 261 [MH<sup>+</sup>]

#### Ligand bis-bipyridine (IV.6)



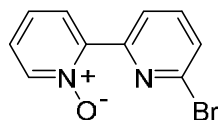
Réaction sous Argon. Dans un schlenk, de l'hydrure de sodium (60%, 15 mL) est introduit et lavé au pentane (3 fois) puis le surnageant est enlevé à la seringue. Le produit **IV.5** (0,394 g, 1,51 mmol, 1 eq) est solubilisé dans le toluène distillé et ajouté à l'hydrure de sodium. Le produit (4) (0,356 g, 1,5 mmol, 1 eq) est additionné au mélange qui est porté à reflux (120 °C) 4 h. du dichlorométhane est ensuite ajouté et la phase organique est extraite par 3 x 10 ml d'eau distillée. La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice, dichlorométhane/acétate d'éthyle (9 : 1) puis (7 : 3)), concentré et séché. Un solide blanc est obtenu. Rendement de 87 % (0,547 g de produit).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ (ppm) : 8,65 (ddd, j = 0,7 Hz, j = 1,8 Hz, j = 4,8 Hz, 2H) ; 8,34 (dt, j = 7,8 Hz, j = 1,8 Hz, 2H) ; 8,00 (dd, j = 0,7 Hz, j = 7,5 Hz, 2H) ; 7,77 (td, j = 1,8 Hz, j = 7,8 Hz, 2H) ; 7,69 (m, 2H) ; 7,27 (ddd, j = 1,2 Hz, j = 4,8 Hz, j = 7,5 Hz, 2H) ; 6,81 (dd, j = 0,7 Hz, j = 8,0 Hz, 2H) ; 4,66 (m, 2 CH<sub>2</sub>, 4H) ; 4,01 (m, 2 CH<sub>2</sub>, 4H)

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  (ppm) : 162,9 ; 156,0 ; 153,2 ; 149,1 ; 139,5 ; 136,8 ; 123,6 ; 121,0 ; 113,9 ; 111,6 ; 69,9 ; 64,9

**MS (ESI)** : 415,1 [ $\text{MH}^+$ ]

**6-bromo-2,2'-bipyridine N-oxyde (IV.7)**



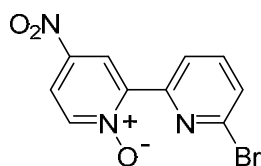
La 6-bromo-2,2'-bipyridine **IV.4** (1,0 g, 4,3 mmol, 1 eq) est solubilisée dans du dichlorométhane distillé (10 mL) sous agitation. La solution est refroidie à 0 °C et une solution d'acide métachloroperbenzoïque 77% (2,20 g, 12,8 mmol, 3 eq) dans le dichlorométhane distillé (25 mL) est ajouté lentement. Après une nuit dans un bain de glace, du dichlorométhane (100 mL) est ajouté au mélange. Il est lavé avec 2 x 100 mL d'une solution saturée de  $\text{NaHCO}_3$ . La phase organique est séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrée, concentrée puis séchée. Un solide beige est obtenu. Il est purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice (15 g), élué par du dichlorométhane puis par un mélange dichlorométhane/méthanol (9 : 1)). Après concentration et séchage, un solide beige est obtenu. Rendement de 87% (0,940 g de produit pur).

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  (ppm) : 9,07 (dd,  $j = 0,7$  Hz,  $j = 7,8$  Hz, 1H) ; 8,35 (dd,  $j = 1,0$  Hz,  $j = 6,4$  Hz, 1H) ; 8,29 (dd,  $j = 2,0$  Hz,  $j = 8,0$  Hz, 1H) ; 7,72 (t,  $j = 7,8$  Hz, 1H) ; 7,55 (dd,  $j = 0,7$  Hz,  $j = 7,8$  Hz, 1H) ; 7,41 (dt,  $j = 1,2$  Hz,  $j = 8,8$  Hz, 1H) ; 7,31 (ddd,  $j = 0,9$  Hz,  $j = 6,4$  Hz,  $j = 7,5$  Hz, 1H)

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  (ppm) : 150,1 ; 145,7 ; 141,1 ; 140,9 ; 138,9 ; 137 ; 128,8 ; 127,9 ; 125,8 ; 124,3

**SM (ESI)** : 250,9 [ $\text{MH}^+$ ]

**6-bromo-4'-nitro-2,2'-bipyridine N-oxyde (IV.8)**





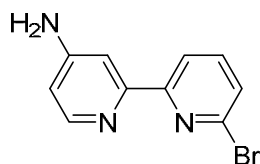
Dans un ballon de 10 mL, la 6-bromo-2,2'-bipyridine N-oxyde **IV.7** (0,1 g, 0,4 mmol, 1 eq) est solubilisée dans 3 mL d'acide sulfurique (95-97%) et KNO<sub>3</sub> est ajouté (0,81 g, 7,82 mmol, 19,8 eq). Le mélange est porté à reflux (80 °C) sous agitation pendant 20 h puis il est neutralisé avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> et de la soude (6M). Le mélange est extrait par du dichlorométhane et la phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice (10 g), dichlorométhane/acétate d'éthyle (5 : 5)). Après concentration et séchage, un solide jaune pâle est obtenu. Rendement de 58% (0,068 g de produit pur).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ (ppm) : 9,19 (d, j = 3,4 Hz, 1H) ; 8,97 (dd, j = 0,8 Hz, j = 7,9 Hz, 1H) ; 8,41 (d, j = 7,3 Hz, 1H) ; 8,13 (dd, j = 3,4 Hz, j = 7,3 Hz, 1H) ; 7,78 (t, j = 7,9 Hz, 1H) ; 7,67 (dd, j = 0,8 Hz, j = 7,9 Hz, 1H)

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ (ppm) : 155,4 ; 148,2 ; 142,6 ; 142,2 ; 141,7 ; 139,2 ; 130,1 ; 124,0 ; 122,8 ; 119,4

**SM (ESI)** : 296,9 [MH<sup>+</sup>]

#### 4'-amino-6-bromo-2,2'-bipyridine (**IV.9**)



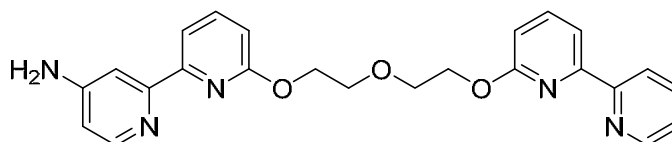
Dans un ballon de 25 mL, la 6-bromo-4'-nitro-2,2'-bipyridine N-oxyde **IV.8** (0,33 g, 1,11 mmol, 1 eq) est solubilisée dans 9 mL d'acide acétique glacial puis le fer (0,65 g, 11,7 mmol, 10,5 eq) est ajouté. Le mélange est porté à reflux (100 °C) sous agitation pendant 2 h. Le mélange est filtré sur célite, neutralisé avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> puis par de la soude (6M) et extrait trois fois avec de l'éther diéthylique. La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée. Un solide jaune est obtenu. Il est purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice, dichlorométhane/méthanol (95 : 5)), concentré et séché. Un solide jaune pâle est obtenu. Rendement de 86 %.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ (ppm) : 8,37 (dd, j = 0,8 Hz, j = 7,8 Hz, 1H) ; 8,30 (d, j = 5,6 Hz, 1H) ; 7,6 (m, 2H) ; 7,5 (dd, j = 0,8 Hz, j = 7,8 Hz, 1H) ; 6,56 (dd, j = 2,4 Hz, j = 5,6 Hz, 1H) ; 4,4 (s large, NH<sub>2</sub>)

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  (ppm) : 157,5 ; 155,0 ; 153,6 ; 149,8 ; 141,3 ; 139,1 ; 121,7 ; 125,5 ; 119,8 ; 109,9 ; 107,2

**SM (ESI)** : 250,9 [ $\text{MH}^+$ ]

**Ligand amino-bis-bipyridine (IV.10)**

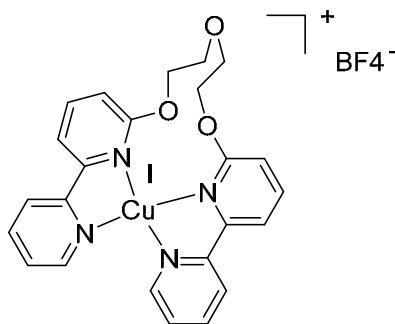


Réaction sous Argon. Dans un schlenk, introduire de l'hydrure de sodium (0,072 g, 1,8 mmol, 2 eq), le laver avec 3 x 5 mL de pentane et enlever le surnageant. Le produit C est solubilisée dans 4 mL de toluène distillé puis ajoutée à NaH. Dans un autre schlenk, de l'hydrure de sodium (0,072 g, 1,8 mmol, 2 eq) est introduit et lavé par 3 x 5 mL de pentane distillé. La 4'-amino-6-bromo-2,2'-bipyridine est solubilisée dans du toluène distillé et ajoutée à NaH. Cette deuxième solution est canulée dans la première et le mélange est mis à reflux (118 °C) pendant une nuit. Du dichlorométhane (35 mL) est ensuite ajouté au mélange qui est ensuite extrait par 3 x 15 mL d'eau distillée. Une solution de chlorure de sodium saturée est ajoutée à la phase aqueuse qui est extraite par 2 x 20 mL de dichlorométhane. Les fractions de phase organique sont ensuite séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrées, concentrées et séchées. L'huile marron obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne (gel de silice, dichlorométhane/méthanol (9 : 1)). Après concentration, un solide orange est obtenu. Rendement de 39 % (0,150 g de produit).

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  (ppm) : 8,68 (ddd,  $j = 0,9$  Hz,  $j = 1,9$  Hz,  $j = 4,8$  Hz, 1H) ; 8,39 (dt,  $J = 1,9$  Hz,  $j = 8,0$  Hz, 1H) ; 8,25 (d,  $j = 5,6$  Hz, 1H) ; 8,02 (dd,  $j = 0,7$  Hz,  $j = 7,5$  Hz, 1H) ; 7,99 (dd,  $j = 0,7$  Hz,  $j = 7,5$  Hz, 1H) ; 7,81 (td,  $j = 1,9$  Hz,  $j = 8,0$  Hz, 1H) ; 7,70 (m, 3H) ; 7,3 (ddd,  $j = 1,2$  Hz,  $j = 4,8$  Hz,  $j = 7,5$  Hz, 1H) ; 6,82 (ddd,  $j = 0,7$  Hz,  $j = 8,0$  Hz,  $j = 10,3$  Hz, 2H) ; 6,55 (dd,  $j = 2,4$  Hz,  $j = 5,6$  Hz, 1H) ; 4,69 (m, 2  $\text{CH}_2$ , 4H) ; 4,42 (s large,  $\text{NH}_2$ , 2H) ; 4,05 (m, 2  $\text{CH}_2$ , 4H)

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  (ppm) : 163,2 ; 162,8 ; 156,5 ; 156,0 ; 153,7 ; 153,3 ; 149,6 ; 149,1 ; 139,6 ; 136,8 ; 123,6 ; 121,0 ; 114,0 ; 113,96 ; 111,6 ; 111,3 ; 109,5 ; 106,8 ; 69,9 ; 69,8 ; 64,89 ; un carbone quaternaire n'est pas observé

**MS (ESI)** : 430,1 [ $\text{MH}^+$ ]

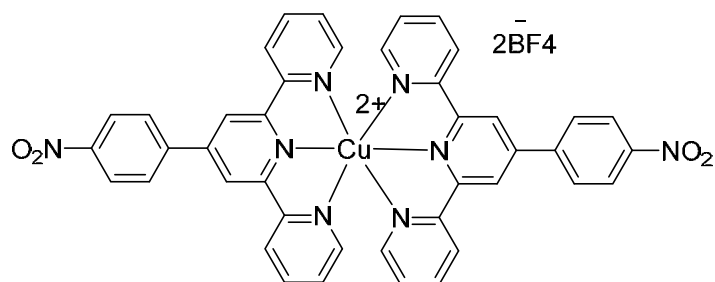
**[Cu(I)(bis-bipyridine)][BF<sub>4</sub>] (IV-11)**

Réaction sous Argon. Dans un schlenk, le ligand **IV.6** (0,351 g, 0,85 mmol, 1 eq) est introduit. 10 ml de dichlorométhane distillé sont ajoutés ainsi que [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (0,267 g, 0,85 mmol, 1 eq). Le mélange est agité 2 h à température ambiante. Du pentane distillé est ensuite introduit pour précipiter le complexe. Ce dernier est lavé avec 10 mL de pentane puis le pentane est enlevé. Le complexe rouge foncé obtenu est séché sous vide. Il est ensuite recristallisé dans le pentane.

**RMN <sup>1</sup>H** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz), δ (ppm) : 8,33-8,26 (m, 4H) ; 8,14-8,07 (m, 4,6H) ; 7,98 (m, 2,4H) ; 7,49 (m, 2H) ; 7,15 (m, 1,3H) ; 4,47-4,24 (m, 4H) ; 3,76-4,62 (m, 4H)

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ (ppm) : 141,2 ; 137,2 ; 126,2 ; 121,5 ; 113,6 ; 108,1 ; 68,3 ; 66,7.

**MS(ESI)** : 477.09 [M-BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

**[Cu(II)(terpy-PhNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (IV.18)**

Le précurseur de Cu(II) [Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O] (0.038 g, 0.16 mmol) est mis en présence du ligand terpy-PhNO<sub>2</sub> (0.13 g, 0.32 mmol) dans le nitrométhane MeNO<sub>2</sub> (10 mL). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante jusqu'à dissolution complète des solides. Après concentration du solvant et précipitation au diéthyléther, un solide vert est obtenu avec un rendement de 60 % (0.09 g).

**RPE** (120K, acetonitrile) :  $g_{\perp}=2.078$ ,  $g_{\parallel}=2.24$ ,  $a_{\parallel}=134$  G

**MS (ESI)** : 385.6 (calcul 385.6) [M-2BF<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

## Annexes

Les mesures des structures cristallines du complexe du cuivre **IV.18** a été réalisée sur le diffractomètre GEMINI EOS.

### Complexe $[\text{Cu}(\text{II})(\text{terpy-PhNO}_2)_2][(\text{BF}_4)_2]$ (**IV.18**)

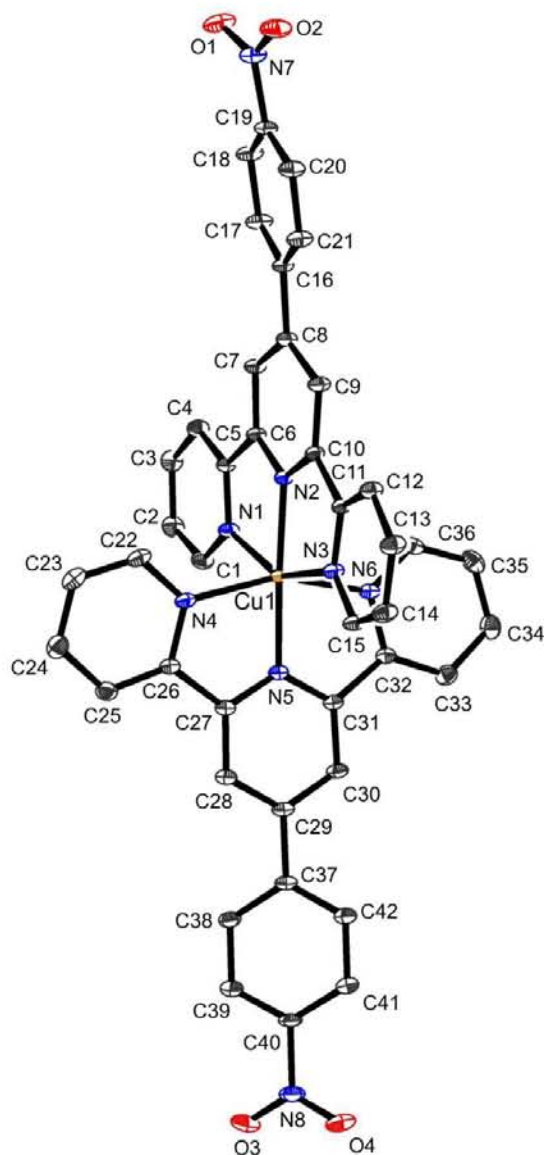


Figure 1 : Molecular structure

## Chapitre IV. Complexes du cuivre et switch électrochimique

Table 1. Crystal data and structure refinement for IV.18.

Identification code	IV.18
Empirical formula	C <sub>42</sub> H <sub>28</sub> Cu N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> , 2(B F <sub>4</sub> ), C H <sub>3</sub> N O <sub>2</sub> , 0.25(H <sub>2</sub> O)
Formula weight	1010.94
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.0386(5) Å    alpha = 110.374(2) deg. b = 15.2604(8) Å    beta = 92.066(3) deg. c = 16.2762(10) Å    gamma = 93.484(3) deg.
Volume	2096.8(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.601 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.620 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1026
Crystal size	0.30 x 0.22 x 0.14 mm
Theta range for data collection	2.26 to 34.38 deg.
Limiting indices	-14<=h<=14, -23<=k<=24, -25<=l<=25
Reflections collected / unique	61805 / 17445 [R(int) = 0.0277]
Completeness to theta = 34.38	99.0 %
Max. and min. transmission	0.9182 and 0.8459
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	17445 / 0 / 632
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0979
R indices (all data)	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1035
Largest diff. peak and hole	0.893 and -0.701 e.Å <sup>-3</sup>

## Chapitre IV. Complexes du cuivre et switch électrochimique

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for IV.18.

---

C(1)-N(1)	1.3388(15)
C(1)-C(2)	1.3931(18)
C(1)-H(1)	0.9500
C(2)-C(3)	1.3816(18)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.3925(17)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.3902(15)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-N(1)	1.3473(14)
C(5)-C(6)	1.4866(15)
C(6)-N(2)	1.3471(13)
C(6)-C(7)	1.3939(15)
C(7)-C(8)	1.3975(16)
C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.4007(15)
C(8)-C(16)	1.4882(15)
C(9)-C(10)	1.3867(15)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-N(2)	1.3508(14)
C(10)-C(11)	1.4881(14)
C(11)-N(3)	1.3479(14)
C(11)-C(12)	1.3910(15)
C(12)-C(13)	1.3920(16)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.3837(17)
C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.3927(17)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-N(3)	1.3364(14)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(21)	1.3984(16)
C(16)-C(17)	1.4004(15)
C(17)-C(18)	1.3866(16)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.3825(17)
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.3856(17)
C(19)-N(7)	1.4653(15)
C(20)-C(21)	1.3892(16)
C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-N(4)	1.3357(16)
C(22)-C(23)	1.3898(19)
C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.3849(19)
C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.3924(19)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.3845(17)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-N(4)	1.3539(14)
C(26)-C(27)	1.4789(16)
C(27)-N(5)	1.3416(15)

## Chapitre IV. Complexes du cuivre et switch électrochimique

C(27)-C(28)	1.3891(15)
C(28)-C(29)	1.3949(17)
C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.4000(17)
C(29)-C(37)	1.4828(15)
C(30)-C(31)	1.3922(15)
C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-N(5)	1.3417(15)
C(31)-C(32)	1.4826(16)
C(32)-N(6)	1.3551(14)
C(32)-C(33)	1.3877(17)
C(33)-C(34)	1.3938(18)
C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.387(2)
C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.383(2)
C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-N(6)	1.3371(15)
C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(42)	1.3994(18)
C(37)-C(38)	1.3997(17)
C(38)-C(39)	1.3898(16)
C(38)-H(38)	0.9500
C(39)-C(40)	1.3857(18)
C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.3827(18)
C(40)-N(8)	1.4711(15)
C(41)-C(42)	1.3880(16)
C(41)-H(41)	0.9500
C(42)-H(42)	0.9500
N(1)-Cu(1)	2.2472(10)
N(2)-Cu(1)	2.0168(9)
N(3)-Cu(1)	2.2583(10)
N(4)-Cu(1)	2.0988(11)
N(5)-Cu(1)	1.9486(9)
N(6)-Cu(1)	2.0937(11)
N(7)-O(2)	1.2304(15)
N(7)-O(1)	1.2343(15)
N(8)-O(3)	1.2261(17)
N(8)-O(4)	1.2327(17)
B(1)-F(1)	1.3831(17)
B(1)-F(4)	1.3907(19)
B(1)-F(2)	1.3984(18)
B(1)-F(3)	1.3992(18)
B(2)-F(7)	1.3851(19)
B(2)-F(8)	1.3865(18)
B(2)-F(6)	1.3942(19)
B(2)-F(5)	1.3952(19)
C(43)-N(9)	1.475(3)
C(43)-H(43A)	0.9800
C(43)-H(43B)	0.9800
C(43)-H(43C)	0.9800
N(9)-O(5)	1.213(2)
N(9)-O(6)	1.216(2)
N(1)-C(1)-C(2)	122.50(11)
N(1)-C(1)-H(1)	118.8
C(2)-C(1)-H(1)	118.8



## Chapitre IV. Complexes du cuivre et switch électrochimique

C(3)-C(2)-C(1)	118.45(11)
C(3)-C(2)-H(2)	120.8
C(1)-C(2)-H(2)	120.8
C(2)-C(3)-C(4)	119.50(11)
C(2)-C(3)-H(3)	120.2
C(4)-C(3)-H(3)	120.2
C(5)-C(4)-C(3)	118.60(11)
C(5)-C(4)-H(4)	120.7
C(3)-C(4)-H(4)	120.7
N(1)-C(5)-C(4)	122.00(10)
N(1)-C(5)-C(6)	114.81(9)
C(4)-C(5)-C(6)	123.19(10)
N(2)-C(6)-C(7)	121.36(10)
N(2)-C(6)-C(5)	115.77(9)
C(7)-C(6)-C(5)	122.84(9)
C(6)-C(7)-C(8)	119.97(10)
C(6)-C(7)-H(7)	120.0
C(8)-C(7)-H(7)	120.0
C(7)-C(8)-C(9)	117.55(10)
C(7)-C(8)-C(16)	121.33(10)
C(9)-C(8)-C(16)	121.00(10)
C(10)-C(9)-C(8)	119.77(10)
C(10)-C(9)-H(9)	120.1
C(8)-C(9)-H(9)	120.1
N(2)-C(10)-C(9)	121.71(9)
N(2)-C(10)-C(11)	115.78(9)
C(9)-C(10)-C(11)	122.46(10)
N(3)-C(11)-C(12)	122.08(10)
N(3)-C(11)-C(10)	115.00(9)
C(12)-C(11)-C(10)	122.88(10)
C(11)-C(12)-C(13)	118.40(10)
C(11)-C(12)-H(12)	120.8
C(13)-C(12)-H(12)	120.8
C(14)-C(13)-C(12)	119.70(11)
C(14)-C(13)-H(13)	120.2
C(12)-C(13)-H(13)	120.2
C(13)-C(14)-C(15)	118.26(10)
C(13)-C(14)-H(14)	120.9
C(15)-C(14)-H(14)	120.9
N(3)-C(15)-C(14)	122.62(11)
N(3)-C(15)-H(15)	118.7
C(14)-C(15)-H(15)	118.7
C(21)-C(16)-C(17)	118.82(10)
C(21)-C(16)-C(8)	120.98(10)
C(17)-C(16)-C(8)	120.10(10)
C(18)-C(17)-C(16)	121.01(11)
C(18)-C(17)-H(17)	119.5
C(16)-C(17)-H(17)	119.5
C(19)-C(18)-C(17)	118.17(11)
C(19)-C(18)-H(18)	120.9
C(17)-C(18)-H(18)	120.9
C(18)-C(19)-C(20)	122.93(10)
C(18)-C(19)-N(7)	118.35(10)
C(20)-C(19)-N(7)	118.67(11)
C(19)-C(20)-C(21)	117.95(11)
C(19)-C(20)-H(20)	121.0
C(21)-C(20)-H(20)	121.0
C(20)-C(21)-C(16)	121.09(10)

## Chapitre IV. Complexes du cuivre et switch électrochimique

C(20)-C(21)-H(21)	119.5
C(16)-C(21)-H(21)	119.5
N(4)-C(22)-C(23)	122.50(11)
N(4)-C(22)-H(22)	118.7
C(23)-C(22)-H(22)	118.7
C(24)-C(23)-C(22)	118.46(12)
C(24)-C(23)-H(23)	120.8
C(22)-C(23)-H(23)	120.8
C(23)-C(24)-C(25)	119.41(12)
C(23)-C(24)-H(24)	120.3
C(25)-C(24)-H(24)	120.3
C(26)-C(25)-C(24)	118.82(11)
C(26)-C(25)-H(25)	120.6
C(24)-C(25)-H(25)	120.6
N(4)-C(26)-C(25)	121.75(11)
N(4)-C(26)-C(27)	114.03(10)
C(25)-C(26)-C(27)	124.22(10)
N(5)-C(27)-C(28)	120.50(11)
N(5)-C(27)-C(26)	113.88(9)
C(28)-C(27)-C(26)	125.54(10)
C(27)-C(28)-C(29)	119.46(11)
C(27)-C(28)-H(28)	120.3
C(29)-C(28)-H(28)	120.3
C(28)-C(29)-C(30)	119.00(10)
C(28)-C(29)-C(37)	120.09(11)
C(30)-C(29)-C(37)	120.87(11)
C(31)-C(30)-C(29)	118.70(11)
C(31)-C(30)-H(30)	120.6
C(29)-C(30)-H(30)	120.6
N(5)-C(31)-C(30)	120.99(10)
N(5)-C(31)-C(32)	113.59(9)
C(30)-C(31)-C(32)	125.41(11)
N(6)-C(32)-C(33)	121.91(11)
N(6)-C(32)-C(31)	114.10(10)
C(33)-C(32)-C(31)	123.98(10)
C(32)-C(33)-C(34)	118.52(11)
C(32)-C(33)-H(33)	120.7
C(34)-C(33)-H(33)	120.7
C(35)-C(34)-C(33)	119.24(12)
C(35)-C(34)-H(34)	120.4
C(33)-C(34)-H(34)	120.4
C(36)-C(35)-C(34)	118.96(12)
C(36)-C(35)-H(35)	120.5
C(34)-C(35)-H(35)	120.5
N(6)-C(36)-C(35)	122.32(12)
N(6)-C(36)-H(36)	118.8
C(35)-C(36)-H(36)	118.8
C(42)-C(37)-C(38)	119.77(10)
C(42)-C(37)-C(29)	119.86(11)
C(38)-C(37)-C(29)	120.33(11)
C(39)-C(38)-C(37)	120.57(12)
C(39)-C(38)-H(38)	119.7
C(37)-C(38)-H(38)	119.7
C(40)-C(39)-C(38)	118.13(12)
C(40)-C(39)-H(39)	120.9
C(38)-C(39)-H(39)	120.9
C(41)-C(40)-C(39)	122.64(11)
C(41)-C(40)-N(8)	118.85(11)

## Chapitre IV. Complexes du cuivre et switch électrochimique

C(39)-C(40)-N(8)	118.51(11)
C(40)-C(41)-C(42)	118.92(12)
C(40)-C(41)-H(41)	120.5
C(42)-C(41)-H(41)	120.5
C(41)-C(42)-C(37)	119.94(12)
C(41)-C(42)-H(42)	120.0
C(37)-C(42)-H(42)	120.0
C(1)-N(1)-C(5)	118.91(10)
C(1)-N(1)-Cu(1)	128.16(8)
C(5)-N(1)-Cu(1)	112.92(7)
C(6)-N(2)-C(10)	119.44(9)
C(6)-N(2)-Cu(1)	120.25(7)
C(10)-N(2)-Cu(1)	120.30(7)
C(15)-N(3)-C(11)	118.92(10)
C(15)-N(3)-Cu(1)	128.36(8)
C(11)-N(3)-Cu(1)	112.62(7)
C(22)-N(4)-C(26)	119.04(11)
C(22)-N(4)-Cu(1)	127.31(8)
C(26)-N(4)-Cu(1)	113.36(8)
C(27)-N(5)-C(31)	121.34(9)
C(27)-N(5)-Cu(1)	119.23(8)
C(31)-N(5)-Cu(1)	119.13(8)
C(36)-N(6)-C(32)	119.03(11)
C(36)-N(6)-Cu(1)	127.33(9)
C(32)-N(6)-Cu(1)	113.21(8)
O(2)-N(7)-O(1)	123.87(11)
O(2)-N(7)-C(19)	118.17(11)
O(1)-N(7)-C(19)	117.95(11)
O(3)-N(8)-O(4)	123.92(12)
O(3)-N(8)-C(40)	118.05(12)
O(4)-N(8)-C(40)	118.03(12)
N(5)-Cu(1)-N(2)	174.51(4)
N(5)-Cu(1)-N(6)	78.99(4)
N(2)-Cu(1)-N(6)	101.05(4)
N(5)-Cu(1)-N(4)	79.03(4)
N(2)-Cu(1)-N(4)	100.94(4)
N(6)-Cu(1)-N(4)	157.99(4)
N(5)-Cu(1)-N(1)	109.27(4)
N(2)-Cu(1)-N(1)	76.22(4)
N(6)-Cu(1)-N(1)	95.63(4)
N(4)-Cu(1)-N(1)	90.50(4)
N(5)-Cu(1)-N(3)	98.27(4)
N(2)-Cu(1)-N(3)	76.24(4)
N(6)-Cu(1)-N(3)	90.25(4)
N(4)-Cu(1)-N(3)	94.03(4)
N(1)-Cu(1)-N(3)	152.45(3)
F(1)-B(1)-F(4)	110.81(12)
F(1)-B(1)-F(2)	110.48(13)
F(4)-B(1)-F(2)	108.96(12)
F(1)-B(1)-F(3)	109.19(12)
F(4)-B(1)-F(3)	108.91(13)
F(2)-B(1)-F(3)	108.44(11)
F(7)-B(2)-F(8)	110.15(13)
F(7)-B(2)-F(6)	108.70(12)
F(8)-B(2)-F(6)	110.14(13)
F(7)-B(2)-F(5)	109.12(13)
F(8)-B(2)-F(5)	109.48(12)
F(6)-B(2)-F(5)	109.23(12)

#### Chapitre IV. Complexes du cuivre et switch électrochimique

N(9)-C(43)-H(43A)	109.5
N(9)-C(43)-H(43B)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
N(9)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
O(5)-N(9)-O(6)	122.80(19)
O(5)-N(9)-C(43)	118.4(2)
O(6)-N(9)-C(43)	118.8(2)

---

## 7 Références bibliographiques

1. Leroy-Lhez, S. & Fages, F. Polypyridine ligands with extended  $\pi$ -conjugation: highly tunable fluorophores. *Comptes Rendus Chim.* **8**, 1204–1212 (2005).
2. Norrby, T., Borje, A., Zhang, L. & Akermark, B. Regioselective functionalization of 2,2'-bipyridine and transformations into unsymmetric ligands for coordination chemistry. *Acta Chem. Scand.* **52**, 77–85 (1998).
3. Thummel, R. P. & Lefoulon, F. Polyaza cavity shaped molecules. 2. Annelated derivatives of 2,2'-biquinoline and the corresponding N-oxides. *J. Org. Chem.* **50**, 666–670 (1985).
4. Trécourt, F., Gervais, B., Mongin, O., Le Gal, C., Mongin, F. & Quéguiner, G. First Syntheses of Caerulomycin E and Collismycins A and C. A New Synthesis of Caerulomycin A. *J. Org. Chem.* **63**, 2892–2897 (1998).
5. Collin, J.-P., Gavinã, P. & Sauvage, J.-P. Electrochemically induced molecular motions in a copper(I) complex pseudorotaxane. *Chem. Commun.* 2005–2006 (1996). doi:10.1039/CC9960002005
6. Crutchley, R. J., Hynes, R. & Gabe, E. J. Five- and four-coordinate copper(II) complexes of 2,2'-bipyridine and phenylcyanamide anion ligands: crystal structures, cyclic voltammetry, and electronic absorption spectroscopy. *Inorg. Chem.* **29**, 4921–4928 (1990).
7. Youinou, M. T., Ziessel, R. & Lehn, J. M. Formation of dihelicate and mononuclear complexes from ethane-bridged dimeric bipyridine or phenanthroline ligands with copper(I), cobalt(II), and iron(II) cations. *Inorg. Chem.* **30**, 2144–2148 (1991).
8. Yao, Y., Perkovic, M. W., Rillema, D. P. & Woods, C. Structures and properties of copper(II) and copper(I) complexes containing an ethane-bridged dimeric phenanthroline ligand. *Inorg. Chem.* **31**, 3956–3962 (1992).
9. Lehn, J. M., Rigault, A., Siegel, J., Harrowfield, J. M., Chevrier, B. & Moras, D. Spontaneous assembly of double-stranded helicates from oligobipyridine ligands and copper(I) cations: structure of an inorganic double helix. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **84**, 2565–2569 (1987).

10. Morris, K. F. & Johnson, C. S. Resolution of discrete and continuous molecular size distributions by means of diffusion-ordered 2D NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4291–4299 (1993).
11. Cohen, Y., Avram, L. & Frish, L. Diffusions-NMR-Spektroskopie in der Supramolekularen und Kombinatorischen Chemie: ein alter Parameter – neue Erkenntnisse. *Angew. Chem.* **117**, 524–560 (2005).
12. Stefankiewicz, A. R., Wałesa, M., Jankowski, P., Ciesielski, A., Petroniak, V., Kubicki, M., Hnatejko, Z., Harrowield, J. M. & Lehn, J. M. Quaterpyridine Ligands Forming Helical Complexes of Mono- and Dinuclear (Helicate) Forms. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2910–2920 (2008).
13. Baxter, P. N. W., Lehn, J.-M. & Rissanen, K. Generation of an equilibrating collection of circular inorganiccopper(i) architectures and solid-state stabilisation of the dicopperhelicate component. *Chem. Commun.* 1323–1324 (1997). doi:10.1039/A703083E
14. Miller, M. T., Gantzel, P. K. & Karpishin, T. B. Effects of Sterics and Electronic Delocalization on the Photophysical, Structural, and Electrochemical Properties of 2,9-Disubstituted 1,10-Phenanthroline Copper(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **38**, 3414–3422 (1999).
15. Kissinger, P. T. & Heineman, W. R. Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* **60**, 702 (1983).
16. Ouali, A., Taillefer, M., Spindler, J.-F. & Jutand, A. Precatalysts Involved in Copper-Catalyzed Arylations of Nucleophiles. *Organometallics* **26**, 65–74 (2007).
17. Amendola, V., Fabbrizzi, L., Linati, L., Mangano, C., Pallavicini, P., Pedrazzini, V. & Zema, M. Electrochemical Assembling/Disassembling of Helicates with Hysteresis. *Inorg. Chem.* **40**, 3579–3587 (2001).
18. Garribba, E. & Micera, G. The Determination of the Geometry of Cu(II) Complexes: An EPR Spectroscopy Experiment. *J. Chem. Educ.* **83**, 1229 (2006).
19. Rajalakshmi, S., Weyhermüller, T., Dinesh, M. & Nair, B. U. Copper(II) complexes of terpyridine derivatives: A footstep towards development of antiproliferative agent for breast cancer. *J. Inorg. Biochem.* **117**, 48–59 (2012).

20. Docherty, R., Tuna, F., Kilner, C. A., McInnes, E. J. L. & Halcrow, M. A. Suppression of the Jahn–Teller distortion in a six-coordinate copper(II) complex by doping it into a host lattice. *Chem. Commun.* **48**, 4055–4057 (2012).
21. Rajalakshmi, S., Weyhermüller, T., Freddy, A. J., Vasanthi, H. R. & Nair, B. U. Anomalous behavior of pentacoordinate copper complexes of dimethylphenanthroline and derivatives of terpyridine ligands: Studies on DNA binding, cleavage and apoptotic activity. *Eur. J. Med. Chem.* **46**, 608–617 (2011).
22. Sanni, S. B., Behm, H. J., Beurskens, P. T., Albada, G. A., Reedijk, J., Lenstra, A. T. H., Addison, A. W. & Palaniandaver, M. Copper(II) and zinc(II) co-ordination compounds of tridentate bis(benzimidazole)pyridine ligands. Crystal and molecular structures of bis[2,6-bis(1'-methylbenzimidazol-2'-yl)pyridine]copper(II) diperchlorate monohydrate and (acetonitrile)[2,6-bis(benzimidazol-2'-yl)pyridine](perchlorato)copper(II) perchlorate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1429–1435 (1988). doi:10.1039/DT9880001429
23. Cárdenas, D. J., Livoreil, A. & Sauvage, J.-P. Redox Control of the Ring-Gliding Motion in a Cu-Complexed Catenane: A Process Involving Three Distinct Geometries. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11980–11981 (1996).
24. Savarani, H., Rezvani, A. R., Hadadzadeh, H. & Safari, N. An Investigation of Z-in Distortion in Mononuclear Cu(II) Complexes with terpyridine ligands, Cu(terpy)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. *Iran.J.Chem.Chem.Eng* **26**, 103–110 (2007).
25. Baumann, F., Livoreil, A., Kaim, W. & Sauvage, J.-P. Changeover in a multimodal copper(ii) catenate as monitored by EPR spectroscopy. *Chem. Commun.* 35–36 (1997). doi:10.1039/A606282B
26. Livoreil, A., Dietrich-Buchecker, C. O. & Sauvage, J.-P. Electrochemically Triggered Swinging of a [2]-Catenate. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9399–9400 (1994).





## Conclusion générale

---

# Conclusion générale

---

Dans ce travail, nous avons cherché à développer de nouveaux catalyseurs supportés pouvant être libérés pendant la réaction afin d'effectuer la catalyse en conditions homogènes et de nouveau greffés au support en fin de réaction afin de pouvoir séparer le catalyseur des produits de la réaction et le recycler ensuite via une nouvelle libération.

Nous avons proposé un nouveau modèle de liaison réversible du catalyseur sur un support via un complexe de coordination lié au support et appelé « agrafe contrôlable » dont la sphère de coordination peut être modulée via un stimulus externe : soit un complexe du ruthénium avec un stimulus photochimique, soit un complexe du cuivre avec un stimulus électrochimique, tels qu'exploités dans de nombreuses machines moléculaires. Les nanotubes de carbone ont été choisis comme support et les ligands de type NHC choisis comme ligands de base du système catalytique.

Des complexes de palladium basés sur des ligands NHC fonctionnalisés ont été synthétisés en utilisant un motif triazole comme lien entre le centre catalytique et la fonctionnalité impliquée dans la récupération du catalyseur. Les tests catalytiques dans des réactions de Suzuki-Miyaura ont montré que les complexes étaient actifs sur une large gamme de substrats et à des charges catalytiques faibles (jusqu'à 50 ppm) et ce, quelle que soit la fonctionnalité ajoutée.

Des complexes du ruthénium portant des ligands terpyridine et bipyridine ont été synthétisés et caractérisés. Le concept du switch photochimique a été validé sur un système modèle : nous avons pu montrer que sous irradiation à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure, le complexe  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{terpyridine})(\text{bipyridine})(\text{PhCN})][(\text{PF}_6)_2]$  était capable de libérer le ligand benzonitrile et que la réaction inverse se produisait par chauffage du complexe  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{terpyridine})(\text{bipyridine})(\text{H}_2\text{O})][(\text{PF}_6)_2]$  en présence de benzonitrile. Des essais préliminaires de greffage de l'agrafe sur les nanotubes de carbone ont pu être entrepris et ont donné des résultats encourageants.

D'autre part, des complexes du cuivre portant des ligands de type bis-bipyridine et terpyridine ont été synthétisés et caractérisés. Le concept du switch électrochimique a été validé sur un système modèle : nous avons pu montrer par voltamétrie cyclique qu'en présence de terpyridine et sous oxydation le complexe  $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bis-bipyridine})][\text{BF}_4]$  conduit à la

coordination de la terpyridine et que la réaction inverse se produisait par réduction. Cela démontre la possibilité d'accrochage et de décrochage du motif terpyridine.

Ces travaux démontrent sur des systèmes modèles le caractère contrôlable des agrafes choisies via un stimulus électrochimique ou photochimique. Ils permettent également d'affiner le design des différentes briques constitutives du système pour optimiser le switch en conditions réelles (agrafe liée au support et catalyseur dans son milieu réactionnel). Les travaux seront poursuivis dans cette voie, tant sur les agrafes à base de ruthénium contrôlables photochimiquement que sur celles à base de cuivre contrôlables électrochimiquement.

Ces travaux nous ont également permis de mettre au point une voie de synthèse efficace de complexes de palladium comportant un ligand NHC-triazole fonctionnalisé. La démonstration du maintien de leur activité catalytique quelle que soit la fonctionnalisation envisagée nous encourage à poursuivre notre stratégie et ouvre de nombreuses perspectives en catalyse.