

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

**Synthèse, caractérisation et étude de complexes à
réactivité multiélectronique**

par

François Laverdière

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de M. Sc. en chimie

Décembre, 2007

© François Laverdière, 2007

Université de Montréal

Université de Montréal
Faculté des études supérieures



Ce mémoire intitulé

**Synthèse, caractérisation et étude de complexes à
réactivité multiélectronique**

présenté par :
François Laverdière

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Prof. Dr. André L. Beauchamp
président-rapporteur

Prof. Dr. Garry S. Hanan
directeur de recherche

Prof. Dr. Frank Schaper
membre du jury

Résumé

Les ressources alternatives d'énergie doivent être d'avantage exploitées afin de répondre au besoins mondiaux d'énergie. L'utilisation de l'énergie solaire pour la réaction de photolyse de l'eau en hydrogène, par exemple, serait une méthode propre pour produire ce carburant. Cette réaction est cependant difficile à accomplir puisque c'est une réaction multiélectronique. Dans ce contexte, nous avons synthétisé et étudié de nouveaux ligands et leurs complexes de coordination afin d'évaluer leur utilité comme composantes dans des assemblages moléculaires photoactifs à réactivité multiélectronique. Deux types de ligands portant le motif 1,2,4,5-tétrazine particulièrement électrodéficient ont été investigués. Deux nouveaux ligands présentant une tétrazine libre ont été synthétisés. Cependant, leur complexation mène à des produits de réarrangement, soient l'oxadiazole et l'hydrazine d'acyle. Un ligand tétrazine non-symétrique a été synthétisé et une structure cristallographique de son complexe monométallique de ruthénium a été obtenue. Ce composé ne forme cependant pas de complexe avec le platine. Un complexe bimétallique Ru/Pt du ligand symétrique *bis*(2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine a été synthétisé et produit de l'hydrogène sous irradiation de lumière visible. Un second ligand électrodéficient dérivé de la pyrimidine a été investigué pour sa capacité à accommoder différentes géométries de coordination. Suite à l'échec de la synthèse d'un complexe de rhodium, un complexe de cobalt a été synthétisé et caractérisé. Ce complexe absorbe peu la lumière visible et en électrochimie, il présente une oxydation et une réduction réversibles à potentiels accessibles. Enfin, une nouvelle famille de ligands tridentates électropolymérisables dérivés du thiophène a également été synthétisé. Ces ligands forment des films isolants, opaques et insolubles lorsque formés par dépôt de couches successives sur une électrode de platine. Ces ligands forment des complexes luminescents de platine ayant un temps de vie de l'état excité de 5-12 μ s à la température de la pièce. Ces complexes ne polymérisent pas.

Mots-clés : Chimie de coordination, Photosynthèse artificielle, conception de ligands, 1,2,4,5-tétrazine, photoproduction d'hydrogène, ruthénium, platine, cobalt, pyrimidine, thiophène, électropolymérisation, luminescence

Abstract

Sustainable alternative energy resources must be developed in the near future in order to meet growing global energy demands. The harnessing of the sun's energy remains a promising but challenging scientific goal and water photolysis for example, could provide hydrogen as a useful fuel. This reaction is challenging because of the need for multielectronic delivery to water. Artificial photosynthesis explores molecular approaches to light-energy harvesting systems. Within this context, new ligands and coordination complexes were synthesized and characterized for evaluation as components in photoactive molecular assemblies capable of multielectron reactivity. Two types of ligands bearing the particularly electrodefficient 1,2,4,5-tetrazine motif were investigated. Two new ligands with the tetrazine as spacer were synthesized. However, upon complexation, the tetrazine rearranges to an oxadiazole as major product and an acyl hydrazine ring-opening product. A new non-symmetric tetrazine ligand was synthesized and a crystal structure of its' mononuclear ruthenium complex was obtained. This compound does not form a complex upon reaction with platinum. A Ru/Pt bimetallic complex bearing the symmetric *bis*(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine motif was synthesized and found to produce hydrogen under visible-light irradiation. A second electrodefficient *bis*-pyrimidine ligand was evaluated for its' ability to accommodate different coordination geometries. Following failed attempts to form a rhodium complex, a cobalt complex was synthesized and characterized. The pale-colored complex displays an electrochemically reversible reduction and oxidation at accessible potentials. Lastly, a new family of electropolymerizable tridentate thiophene-based ligands were synthesized. These ligands form insulating, opaque and insoluble films upon layer by layer deposition onto a platinum electrode. The ligands also form luminescent complexes with platinum that show excited state lifetimes of 5-12 μ s at room temperature. However, these complexes do not electropolymerize.

Keywords : Coordination chemistry, Artificial photosynthesis, ligand design, 1,2,4,5-tetrazine, photohydrogen production, ruthenium polypyridyl, platinum, cobalt, pyrimidine, thiophene, electropolymerization, luminescence

Table des matières

Résumé.....	iii
Abstract	iv
Table des matières.....	v
Liste des Figures.....	viii
Liste des tableaux	xiii
Liste des abréviations.....	xiv
Remerciements	xvi
Chapitre 1. Introduction.....	1
1.1 La demande mondiale en énergie	1
1.2 Les sources alternatives d'énergie.....	2
1.3 La photosynthèse naturelle.....	3
1.4 La photosynthèse artificielle	6
1.4.1 Assemblages moléculaires - absorption de lumière	7
1.4.2 Assemblages moléculaires - Centre réactionnel	9
1.5 Réaction multiélectronique - La production d'hydrogène	10
1.6 Systèmes de photoproduction d'hydrogène et de réactivité multiélectronique	12
1.7 Objectifs du mémoire	16
1.8 Références	16
Chapitre 2 - Synthèse et caractérisation de complexes avec motif tétrazine comme espaceur	19
2.1 Introduction	19

2.2 Résultats et Discussion	26
2.2.1 Synthèse des ligands.....	26
2.2.2 Synthèse des complexes.....	33
2.2.3 Caractérisation – Spectroscopie RMN	41
2.2.4 Cristallographie.....	52
2.2.5 Spectroscopie UV-visible et émission	55
2.2.6 Electrochimie	59
2.2.7 Spectroscopie RPE.....	64
2.2.8 Étude de photoproduction d'hydrogène.....	68
2.3 Conclusion.....	72
2.4 Partie expérimentale	73
2.5 Références	90
Chapitre 3 - Réaction multiélectronique par changement de géométrie.	
Investigation d'un ligand bis-pyrimidine	94
3.1 Introduction.....	94
3.2 Résultats et discussion.....	97
3.2.1 Synthèse du ligand.....	97
3.2.2 Synthèse de complexes.....	99
3.2.3 Spectroscopie RMN	101
3.2.4 Cristallographie.....	103
3.2.5 Spectroscopie UV-visible	104
3.2.6 Electrochimie	106
3.3 Conclusion.....	108
3.4 Partie expérimentale	109
3.5 Références	115

Chapitre 4 - Synthèse et étude de ligands tridentates polymérisables dérivés du thiophène	117
4.1 Introduction.....	117
4.2 Résultats et discussion.....	120
4.2.1 Synthèse des ligands.....	120
4.2.2 Synthèse des complexes.....	125
4.2.3 Spectroscopie RMN	128
4.2.4 Cristallographie.....	131
4.2.5 Spectroscopie UV-visible	134
4.2.6 Électrochimie.....	137
4.3 Conclusion.....	140
4.4 Partie expérimentale	140
4.5 Références	151
Chapitre 5 – Conclusions et travaux futurs	153
Chapitre 2 – Complexes de tétrazines	153
Chapitre 3 – Ligand à géométrie de coordination variable	156
Chapitre 4 – Assemblage polymétallique polymérique.....	158

Liste des Figures

Figure 1.1 Consommation d'énergie mondiale passée et estimée en 10^{15} BTU.....	1
Figure 1.2 Cascade rédox de transfert d'énergie dans le photosystème naturel des plantes vertes	4
Figure 1.3 Structure rayon X à 3,4 Å de résolution du site d'oxydation de l'eau dans PSII	5
Figure 1.4 Assemblage de photosynthèse artificielle.....	6
Figure 1.5 Schéma des nouvelles propriétés d'oxydo-réduction de l'état excité	8
Figure 1.6 Diagramme Latimer des potentiels rédox accessibles pour l'état excité de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ mesuré dans l'acétonitrile vs ECS à 295 K	9
Figure 1.7 Système catalytique en trois parties de photoproduction d'hydrogène à partir de l'eau	13
Figure 1.8 Cycle photocatalytique de production d'hydrogène en milieu acide	14
Figure 1.9 Schéma conceptuel et structure cristallographique du complexe $\text{Fe}_2 \mu\text{-oxo}$	15
Figure 2.1 Structure générale des tétrazines étudiées dans ce chapitre avec numérotation.....	19
Figure 2.2 Exemples de molécules rédox importantes dans la nature	20
Figure 2.3 Les deux formes de la tétrazine.....	21
Figure 2.4 Schéma conceptuel pour le chapitre 2	22
Figure 2.5 Schéma conceptuel d'un système catalytique utilisé pour la réduction de l'eau par un transfert d'énergie intramoléculaire.....	22
Figure 2.6 Complexes bimétalliques capables de produire de l'hydrogène sous irradiation de lumière visible	23
Figure 2.7 Ligands pontants étudiés par Rau et MacDonnell pour réactions multiélectroniques photoinduites.....	24
Figure 2.8 Complexe hétérobimétallique avec la 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine comme ligand pontant.....	25
Figure 2.9 Synthèse classique de tétrazine symétrique	26

Figure 2.10 Synthèse de la 4'-cyanobipyridine par couplage Negishi.....	27
Figure 2.11 Synthèse de la <i>bis</i> 4' bipyridyl-1,2,4,5-tétrazine.....	27
Figure 2.12 Cyanation catalytique de la 4'-chloroterpyridine.....	28
Figure 2.13 Synthèse de la <i>bis</i> 4'-terpyridyl-1,2,4,5-tétrazine	29
Figure 2.14 Réaction sans succès pour la formation de tétrazine	29
Figure 2.15 Analyse rétrosynthétique pour la formation de tétrazine non-symétrique.....	30
Figure 2.16 Synthèse du ligand 1,4-dihydro 3,6- <i>bis</i> (2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine.....	31
Figure 2.17 Synthèse de la 3-(2-pyridyl)-6-(4-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine.....	32
Figure 2.18 Tentative de synthèse du complexe de bpy-tétrazine	33
Figure 2.19 Formation du complexe Ru(bpy) ₂ (4'-CNbpy)	34
Figure 2.20 Équilibre proposé entre le cyano et le carboxamide.....	35
Figure 2.21 Cyanation catalytique du complexe de ruthénium 10 selon les conditions de Beller.....	36
Figure 2.22 Cyanation catalytique du complexe 10 (ronde 2).....	36
Figure 2.23 Tentative de formation de tétrazine sur le complexe à partir du nitrile..	38
Figure 2.24 Synthèse du complexe bimétallique hétéroleptique de fer	39
Figure 2.25 Synthèse du complexe monométallique 14	40
Figure 2.26 Synthèse du complexe hétérobimétallique 15	40
Figure 2.27 Complexes dérivés de la Ru(bpy) ₂ (4'bpy) synthétisés dans ce chapitre avec étiquettes RMN ¹ H.....	41
Figure 2.28 Comparaison des spectres RMN des composés dérivés de Ru(bpy) ₂ (4'bpy)	43
Figure 2.29 Complexes dérivés de type (tolyltpy)Ru(4'-tpy) décrits dans ce chapitre avec étiquettes RMN ¹ H	45
Figure 2.30 Comparaison des spectres RMN des différents complexes hétéroleptiques de type (tolyltpy)Ru(4'-tpy) décrits dans ce chapitre	46
Figure 2.31 Ligands et complexes de tétrazine avec étiquettes RMN ¹ H.....	49
Figure 2.32 Modèle bâtonnets du complexe 16 montrant le déblindage des protons H6 et H3' de la tétrazine.....	50
Figure 2.33 Comparaison des spectres RMN 700 MHz du complexe mononucléaire 14 et hétérobinucléaire 15	51

Figure 2.34 Diagramme ORTEP (ellipsoïdes à 50% de probabilité) de la tétrazine non-symétrique 5 (les atomes désordonnés N3 et C7A ont été supprimés).....	53
Figure 2.35 Diagramme ORTEP (ellipsoïdes à 50% de probabilité) du complexe 16	54
Figure 2.36 Spectres d'absorption des composés dérivés de Ru(bpy) ₂ (4'bpy)	56
Figure 2.37 Spectres d'absorption du complexe monométallique 14 (bourgogne), bimétallique 15 (bleu) et bimétallique RuRu (vert).....	57
Figure 2.38 Voltampérogramme du complexe bimétallique de ruthénium 7	62
Figure 2.39 Voltampérogramme du composé 14 dans l'acétonitrile	63
Figure 2.40 Spectre RPE du complexe 15 à 77 K généré par réduction chimique au zinc	66
Figure 2.41 Signal RPE du complexe homobimétallique à 297 K dans l'acétonitrile (tiré de la référence 55)	67
Figure 2.42 Spectres d'absorption du complexe bimétallique 18 sous différentes conditions.....	70
Figure 2.43 Complexes bimétalliques RuPt étudiés pour la photoproduction d'hydrogène.....	71
Figure 3.1 Complexe de platine capable d'effectuer transfert de 2 électrons à un potentiel donné.....	95
Figure 3.2 Deux complexes de ruthénium isolés avec ligand <i>bis</i> -pyrimidine lors d'études antérieures.....	95
Figure 3.3 Comportement dynamique du complexe portant le ligand <i>bis</i> -pyrimidine où Y est un solvant coordonnant ou du monoxyde de carbone	96
Figure 3.4 Changement de géométrie exploré dans ce chapitre	96
Figure 3.5 Synthèse de la dichlorhydrate de 2,6-diamidinylpyridine	97
Figure 3.6 Synthèse de la 2,6- <i>bis</i> (5-chloropyrimidine)pyridine.....	98
Figure 3.7 Synthèse du ligand <i>bis</i> (2-pyridyl)carboxamide.....	99
Figure 3.8 Voie de synthèse divergente proposée.....	99
Figure 3.9 Différents modes de coordination possibles avec le ligand 5	100

Figure 3.10 Synthèse du complexe hétéroleptique 8 par hydrolyse de triazine	101
Figure 3.11 Synthèse du complexe homoleptique de cobalt	101
Figure 3.12 Diagramme ORTEP (ellipsoïdes à 50%) du complexe 9 (les contreions ont été omis à des fins de clarté)	103
Figure 3.13 Spectre d'absorption UV-vis du complexe homoleptique de cobalt 9 dans l'acétonitrile à 298 K.....	106
Figure 3.14 Voltampérogramme du composé de cobalt 9	108
Figure 4.1 Ligand et complexes ciblés dans ce chapitre connus dans la littérature.	118
Figure 4.2 Mécanisme proposé pour la formation de polythiophène par voie oxydante	118
Figure 4.3 Complexe de terpyridine de platine démontrant activité pour production catalytique d'hydrogène sous irradiation	119
Figure 4.4 Analyse rétrosynthétique pour la synthèse du ligand désiré.....	121
Figure 4.5 Schéma réactionnel montrant les différents intermédiaires possibles dans la synthèse du ligand en une étape.....	122
Figure 4.6 Synthèse des chalcones utilisées pour la synthèse du ligand.....	123
Figure 4.7 Synthèse classique de Kröhnke avec sel de pyridinium.....	123
Figure 4.8 Voie de synthèse utilisée pour la synthèse des ligands	124
Figure 4.9 Synthèse de complexe de platine par méthode de Constable.....	125
Figure 4.10 Synthèse de complexe de platine par méthode de Craig	126
Figure 4.11 Synthèse de complexe de platine par méthode de Rourke.....	127
Figure 4.12 Ligands synthétisés dans ce chapitre avec numérotation pour RMN... 128	
Figure 4.13 Spectres RMN des ligands synthétisés pour ce chapitre (solvant – CDCl ₃).....	129
Figure 4.14 Comparaison des spectres avant et après la complexation du platine..	131
Figure 4.15 Diagramme ORTEP (ellipsoïdes à 50% de probabilité) du cristal de 3c	132
Figure 4.16 Diagramme ORTEP (ellipsoïdes à 50% de probabilité) du cristal de 4a	134

Figure 4.17 Spectres d'absorption du ligand 4 (---) et son complexe de platine (—) dans le dichlorométhane sec à 298 K.....	137
Figure 4.18 Voltampérogramme du ligand 3a dans l'acétonitrile pour un cycle d'oxydation.....	138
Figure 5.1 Assemblage présentant une tétrazine pontante facile d'accès	154
Figure 5.2 Complexe <i>tris</i> -hétéroleptique et nouveau ligand envisageable.....	156
Figure 5.3 Schéma réactionnel possible impliquant un intermédiaire Rh(I).....	157
Figure 5.4 Voie de synthèse possible pour la modification du fragment <i>bis</i> -pyrimidine.....	157
Figure 5.5 Voie de cyanation pour la modification de la <i>bis</i> -pyrimidine.....	158
Figure 5.6 Résultats d'électropolymérisation des ligands du chapitre 4.....	159
Figure 5.7 Ligand et complexe potentiellement polymérisables présentant un site de coordination distinct du site de polymérisation	160

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Déplacements chimiques des composés dérivés de la bipyridine mesurés dans l'acétonitrile.....	42
Tableau 2.2 Déplacements chimiques des complexes de Ru hétéroleptiques dérivés de la terpyridine mesurés dans l'acétonitrile.....	45
Tableau 2.3 Déplacements chimiques ^1H NMR des ligands et complexes de tétrazine coordonnée à un métal.....	47
Tableau 2.4 Données cristallographiques recueillies à 100 K.....	52
Tableau 2.5 Distances interatomiques (Å) et angles (deg) choisis pour le ligand 3 ...	53
Tableau 2.6 Distances interatomiques (Å) et angles (deg) choisis pour le complexe 16	54
Tableau 2.7 Données spectroscopiques UV-visibles mesurées dans CH_3CN à 298 K.....	56
Tableau 2.8 Données spectroscopiques UV-visibles mesurées dans CH_3CN à 298 K.....	58
Tableau 2.9 Données électrochimiques pour les complexes dérivés $\text{Ru}(\text{bpy})_2(4'\text{bpy})^{\text{a}}$	60
Tableau 2.10 Données électrochimiques pour les complexes de tétrazine.....	64
Tableau 2.11 Résultats pour l'étude de photoproduction d'hydrogène pour les complexes bimétalliques RuPt synthétisés.....	68
Tableau 3.1 Déplacements chimiques en ^1H NMR pour ligands et complexes de rhodium correspondants.....	102
Tableau 3.2 Données cristallographiques pour le complexe 9 recueillies à 100K ...	103
Tableau 3.3 Distances interatomiques (Å) et angles (deg) de complexes <i>bis</i> tridentates de cobalt.....	104
Tableau 3.4 Données spectroscopiques UV-vis mesurées dans l'acétonitrile à 298 K.....	105
Tableau 3.5 Données électrochimiques pour complexe synthétisé dans ce chapitre et complexes analogues de la littérature.....	107

Tableau 4.1 Résonances ^1H RMN pour les ligands dans le chloroforme.....	128
Tableau 4.2 Données cristallographiques recueillies à 150 K.....	132
Tableau 4.3 Distances interatomiques (Å) et angles (deg) choisis.....	133
Tableau 4.4 Données spectroscopiques UV-visibles mesurées dans le DCM sec....	134

Liste des abréviations

bpy	2,2'-Bipyridine
CCM	Chromatographie sur couche mince
DCM	Dichlorométhane
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone
DIBAL-H	Hydruure de Diisobutylaluminium
DMF	Diméthylformamide
DMAc	Diméthylacétamide
ECS	Électrode de calomel saturée
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> Orbitale pleine la plus haute en énergie
ILCT	<i>Intraligand Charge Transfer</i> Transfert de charge centré sur le ligand
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> Orbitale moléculaire vide la plus basse en énergie
MLCT	<i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i> Transfert de charge du métal vers le ligand
MS	<i>Mass Spectrometry</i> Spectrométrie de masse
NIR	<i>Near Infrared</i>

	Proche infrarouge
RPE	Résonance Paramagnétique Électronique
TBAP	<i>Tetrabutylammonium hexafluorophosphate</i> Hexafluorophosphate de <i>n</i> -tétrabutylammonium
TON	<i>Turnover Number</i> Nombre de cycles catalytiques effectués par le catalyseur
tp	Température de la pièce
tpy	Terpyridine
ttpy	4'-tolylterpyridine
tz	Tétrazine
UV	Ultraviolet

Remerciements

J'aimerais premièrement remercier mon superviseur prof. Dr. Garry S. Hanan qui m'a proposé ce projet et m'a permis de l'explorer à ma guise tout en fournissant des idées nouvelles aux moments opportuns. Un gros merci aussi à PD Dr. Sven Rau à Jena en Allemagne pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir permis de réaliser les expériences de photoproduction d'hydrogène. Ensuite, je n'aurais pas su compléter ce travail sans la présence et le support constant des compatriotes de labo : Merci à Dr. Mike Cooke, Dr. Elaine Medlycott, Jianhua Wang et Elena Ioachim pour avoir partagé leur connaissances et amitié, à R-Pete Ménard-Tremblay, Isabelle Theobald, Daniel Chartrand et Marie-Pierre Santoni, pour les vendredis Megadeth, le support moral, Super Munchkin et les mégabaguettes, à Viviane Friese quelquepart entre les deux, sans oublier Mihaela Cibian, Marco LiFraine, Hélène Antaya et Arnaud Gaudy, duquel la tetrazine est née. Aussi aux voisins : Fabien Charbonneau, Émilie Verguet, Paul Oguadinma, Annika Rösch et Phillippe. Merci aussi aux adjuvants Frank, Duff, Chuy, S-Pete, Isa, Fred, etc. Herzlich Dank am AG Rau aus Jena : Dr. Matthias Schwalbe, Dr. Kathi Halbauer, Matthias Auth, Jule Schneider, Michael Karnahl, Alesia Miloslavina, David Pilz, Sonja Seidel, Nils Rockstroh, Sebastian Losse und Katrin Schmucki. Un merci tout particulier aux employés de l'université avec qui j'ai eu le privilège de mener ces études. Merci à Lyne Laurin pour son savoir-faire hors paire et sa bonne humeur constante. Merci à Sylvie Bilodeau pour son expertise et gentillesse en RMN. Merci à Dr. Alexandra Furtos, Dalbeir "Dalbs" Seihkon et Karine Venne pour leur expertise cruciale en spectrométrie de masse. Merci à Francine Bélanger-Gariépy et Johanne Couture au service d'analyse élémentaire pour leur mousse verte. Finalement, merci à ma famille : Miche, Maggie, Pat, Kat et Mike, merci de m'avoir enduré pendant 25 ans.

Chapitre 1 - Introduction

1.1 La demande mondiale en énergie

L'attribution du prix Nobel de la paix 2007 à des chercheurs oeuvrant dans le domaine des changements climatiques montre l'importance accordée à ce phénomène dans notre société. La consommation d'énergie mondiale est actuellement près de 13 TW ($T=10^{12}$), soit environ 440×10^{15} BTU et certaines prédictions indiquent que la consommation doublera pour 2050. ^{1,2}

Actuellement, les combustibles fossiles (dont le pétrole, le charbon et le gaz naturel) constituent la source d'énergie la plus importante des pays industrialisés et l'économie fluctue autour de cette denrée. Bien que les réserves de combustibles fossiles puissent répondre au besoin, la demande pour cette denrée augmentera de près de 60 % selon des prédictions récentes de la *Energy Information Administration*³ (figure 1.1). Une volonté de diminuer la consommation de combustibles fossiles vient du fait que leur combustion entraîne la production de CO_2 (un gaz à effet de serre) et que cette source est non-renouvelable.

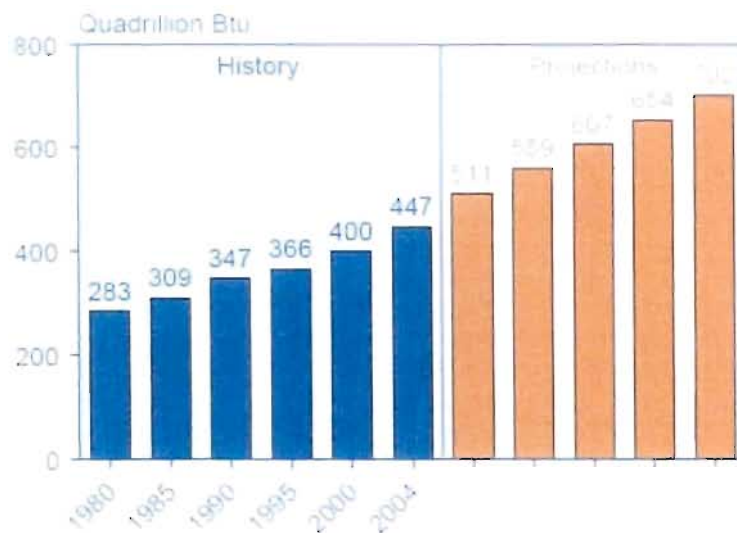


Figure 1.1 Consommation d'énergie mondiale passée et estimée en 10^{15} BTU

Que l'augmentation des niveaux de CO₂ actuellement observée fasse partie ou non d'un cycle, les effets à long terme demeurent néanmoins difficiles à prévoir. Le contrôle des émissions de carbone constitue présentement un défi majeur pour la société. Le développement de nouvelles sources d'énergie constitue donc un domaine qui mérite une attention particulière. À cause de la demande énergétique croissante des pays en voie d'industrialisation telles la Chine et l'Inde, et en raison de la consommation accrue d'énergie dans les pays industrialisés, des sources alternatives d'énergie devront être développées ou nos habitudes d'utilisation changées. La nécessité de développer des moyens permettant de profiter des ressources naturelles déjà disponibles devient de plus en plus évidente. L'utilisation de la lumière reçue sur terre pour produire de l'énergie demeure un défi scientifique moderne important.

1.2 Les sources alternatives d'énergie

Plusieurs sources d'énergie telles l'énergie nucléaire, l'énergie éolienne ou l'énergie géothermique s'offrent à nous. Bien que ces ressources méritent toutes d'être considérées et doivent être davantage utilisées, la ressource qui fournit le plus d'énergie à la terre est le soleil. Le soleil émet en une journée une quantité d'énergie suffisante pour assouvir près de la moitié de nos besoins énergétiques annuels.⁴

L'utilisation de l'énergie fournie par le soleil pour réaliser des réactions chimiques utiles est une idée qui fascine et qui stimule la recherche scientifique et la curiosité humaine depuis des siècles. L'énergie solaire représente une source abondante et renouvelable d'énergie et il existe différentes approches et manières de l'utiliser. Différentes technologies gagnent progressivement du terrain, mais commencent à peine à être compétitives avec les combustibles fossiles. Par exemple, les centrales thermosolaires et les panneaux solaires sont deux outils qui se basent sur deux technologies différentes (une physique et l'autre chimique) pour produire de l'énergie.

Une approche possible pour l'utilisation de l'irradiation solaire, et d'importance pour ce mémoire, est une approche chimique moléculaire. Cette approche consiste à utiliser l'énergie des photons reçus sur terre pour activer des molécules typiquement non-réactives comme CO_2 , N_2 , H_2O , CH_4 afin de générer des molécules plus riches en énergie. Ces produits à valeur énergétique ajoutée peuvent soit être recombinaés pour générer de l'énergie (H_2 et O_2 obtenus de l'eau, par exemple) ou bien utilisées pour la synthèse industrielle. Ces molécules très stables partagent toutes une particularité : leur transformation implique une réaction fondamentalement multiélectronique. Cette particularité contribue à augmenter la difficulté de faire réagir ces molécules puisque un changement multiélectronique exige un apport énergétique important. De plus, la science sous-jacente à la chimie multiélectronique est méconnue. Parmi tous les systèmes chimiques connus, un système réussit particulièrement bien à effectuer cette chimie multiélectronique et sert d'inspiration: le photosystème des plantes vertes.

1.3 La photosynthèse naturelle

Dans la nature, le système photosynthétique des plantes vertes effectue une réaction multiélectronique dans laquelle l'eau est convertie en oxygène et le dioxyde de carbone est ultimement converti en matière organique sous l'action de la lumière. Les plantes vertes effectuent cette transformation par une série complexe de protéines et molécules organiques à l'intérieur des végétaux appelées photosystèmes (PS). Grâce à des milliers années d'évolution, la nature a su donner lieu à un système fonctionnel. Il existe deux photosystèmes nommées photosystème 1 (PSI) et 2 (PSII). Ces deux systèmes sont constitués d'une série de molécules qui forment une chaîne énergétique (figure 1.2) selon laquelle l'énergie du soleil est captée et acheminée vers des centres réactionnels pour effectuer une réaction.

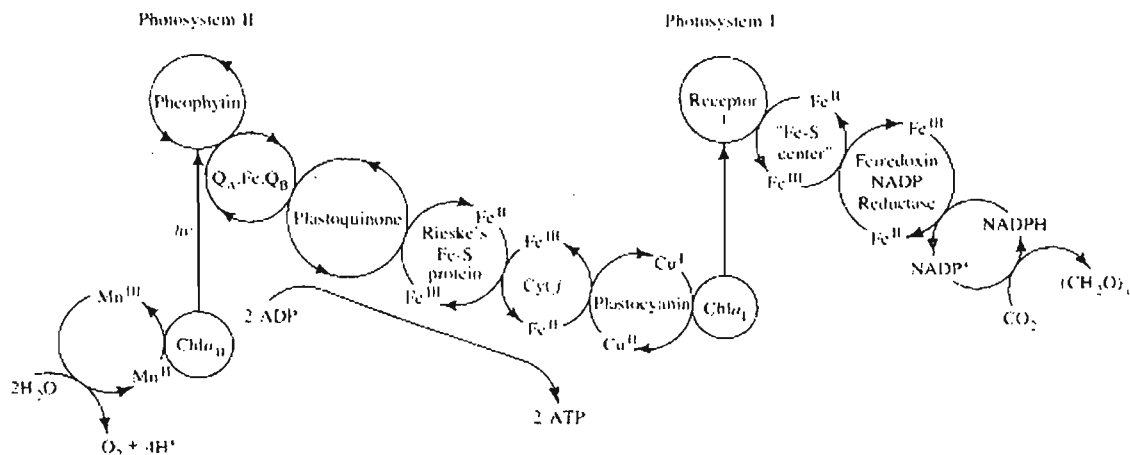
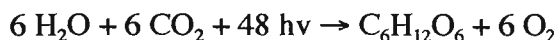


Figure 1.2 Cascade rédox de transfert d'énergie dans le photosystème naturel des plantes vertes⁵

Brièvement, l'énergie initialement absorbée par la chlorophylle (Chla) génère un état excité de la molécule qui transfère son énergie d'excitation à un accepteur. S'ensuit une cascade de transferts d'électron durant laquelle cette énergie est acheminée vers un centre réactionnel pour réduire le CO_2 en matière organique au PSI et pour produire de l'énergie sous forme d'ATP (adénosine triphosphate) et de l'oxygène comme sous-produit (heureusement pour nous...) au PSII. La réaction peut être décrite de façon globale comme suit :



Il est intéressant de constater que plusieurs molécules qui participent à cette chaîne sont constituées de métaux de transition (fer, cuivre, manganèse) dans un environnement peptidique. Cette chaîne rédox complexe a été étudiée par une combinaison de biologie moléculaire, spectroscopie et cristallographie depuis les années 1970.⁶ Au cœur de la réaction d'oxydation de l'eau est une métalloprotéine possédant un cluster métallique de manganèse comme centre de catalyse. Ce site a été intensément étudié par une série de techniques spectroscopiques afin d'obtenir plus d'information à propos du centre d'évolution d'oxygène. La résolution d'une structure rayon X de ce

site permet de proposer une ébauche de structure possible afin de l'utiliser comme canevas pour dégager les caractéristiques nécessaires d'un catalyseur multiélectronique (figure 1.3).

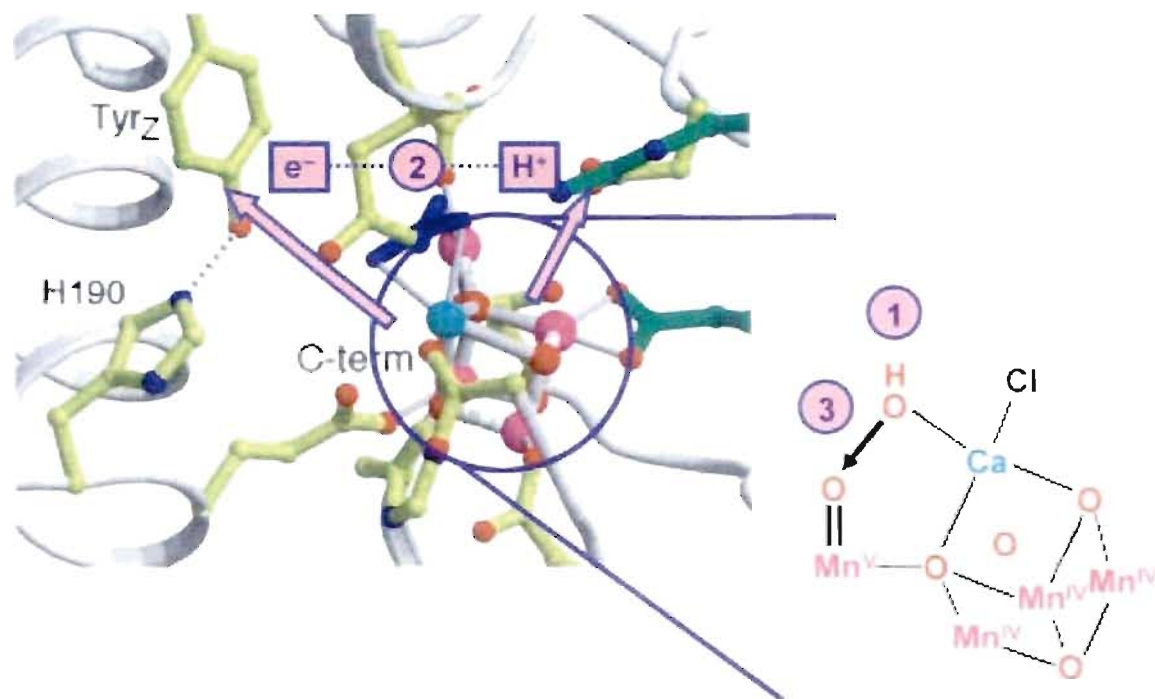


Figure 1.3 Structure rayon X à 3,4 Å de résolution du site d'oxydation de l'eau dans PSII⁷

Il s'agit d'un centre de 4 atomes de manganèse dans un environnement peptidique spécifique qui joue un rôle bien particulier. L'étude des systèmes de photosynthèse naturel fournit des indices à propos des caractéristiques moléculaires et structurales nécessaires dans l'élaboration d'un assemblage moléculaire capable d'effectuer la chimie multiélectronique. Le système de photosynthèse naturel sert de modèle pour les systèmes de photosynthèse artificielle.

1.4 La photosynthèse artificielle

La photosynthèse artificielle est une discipline qui vise à reproduire les réactions comme la réduction de l'eau en hydrogène ou l'activation de N_2 ou CH_4 avec l'énergie du soleil. S'inspirant du système photosynthétique naturel, un tel système peut être divisé en 3 parties ou actions principales: l'absorption de lumière, le transfert d'énergie vers le centre réactionnel et la réaction comme telle (figure 1.4). L'avantage d'une telle approche modulaire est que les trois parties peuvent être étudiées et optimisées indépendamment les unes des autres et assemblées par la suite.

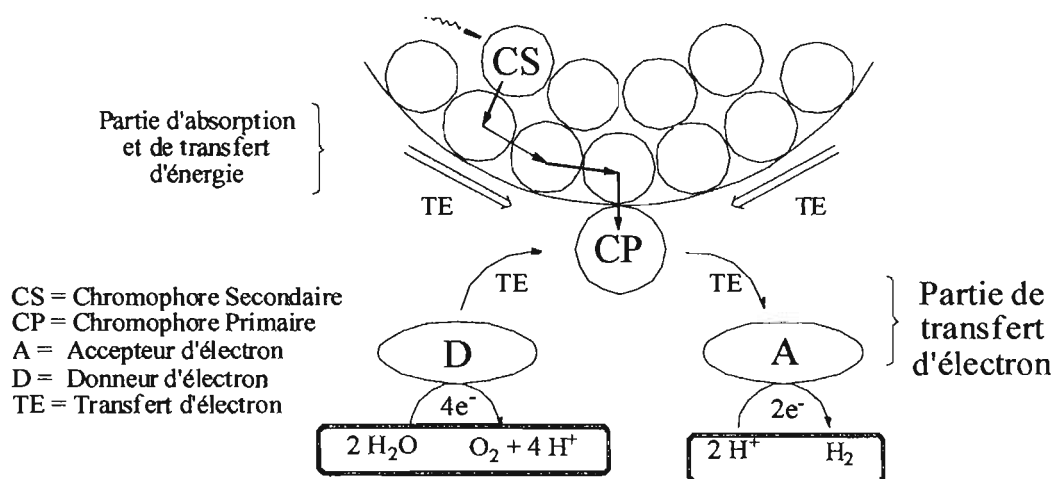


Figure 1.4 Schéma d'un assemblage de photosynthèse artificielle⁸

Évidemment, la complexité moléculaire d'un tel système est considérable. L'élaboration artificielle d'un système d'une telle complexité demande un ajustement minutieux de ses différentes composantes. L'environnement peptidique retrouvé dans les plantes joue un rôle clé dans l'arrangement spatial de l'assemblage. Celui-ci est crucial car il assure la directionnalité du transfert d'énergie et assure que la réaction complète se fasse. L'idée générale de la photosynthèse artificielle est de construire des assemblages moléculaires simples capables d'effectuer la même tâche que le photosystème naturel, c'est-à-dire utiliser l'énergie du soleil pour effectuer une réaction utile comme la génération d'hydrogène à partir de l'eau ou la transformation d'azote en nitrate.

1.4.1 Assemblages moléculaires - absorption de lumière

La partie "absorption" est connue et étudiée depuis plus d'un quart de siècle.⁸ Deux types de molécules dominent cette arène et se disputent le titre de champion. D'un côté, les porphyrines modifiées, un choix logique puisque la chlorophylle, responsable de ce rôle dans la nature, en est une. De l'autre, les polypyridyles de ruthénium et leurs dérivés, qui seront traités dans ce mémoire. Ces derniers ont connu la gloire grâce au $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, le *E. Coli* de la chimie de coordination.⁹ En effet, à cause de ses propriétés d'absorption et de transfert d'énergie hors pair, cette molécule a généré un intérêt considérable ainsi qu'une panoplie de rejetons. Initialement une curiosité de laboratoire pour les spectroscopistes¹⁰, cette molécule, qui émet une lumière orangée lorsqu'elle est illuminée avec de la lumière UV, est devenue le complexe de coordination le plus étudié. La propriété qui lui a conféré autant de popularité est la possibilité de générer un état excité de longue durée suite à une absorption de lumière. Une molécule dans un état excité est dénotée par un astérisque (i.e. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$). L'intérêt de l'état excité est que, dans cet état, les propriétés de la molécule se trouvent changées et par conséquent, la chimie possible est différente. Le temps de vie de l'état excité est une caractéristique importante pour ces complexes. De façon générale, plus le temps de vie de l'état excité est long, plus la molécule a de chance de faire une réaction. Tandis que les temps de vie pour des chromophores purement organiques sont dans l'ordre de la nanoseconde, les complexes possèdent typiquement des temps de vie dans l'ordre de la microseconde, soit trois ordres de magnitude de plus.

Dans l'état excité, la molécule peut utiliser l'énergie d'excitation supplémentaire afin d'effectuer des réactions chimiques inaccessibles à l'état fondamental. En 1975, l'équipe de Creutz et l'équipe de Balzani ont indépendamment rapporté que l'état excité du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ généré par photoexcitation est thermodynamiquement capable de réduire l'eau pour former l'hydrogène.^{11,12} C'est cette réalisation qui a nourri la croissance de ce domaine. En effet, lorsque la molécule de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ est dans un état excité, elle est

simultanément un meilleur agent oxydant et un meilleur agent réducteur. Cette affirmation est représentée schématiquement à la figure 1.5.

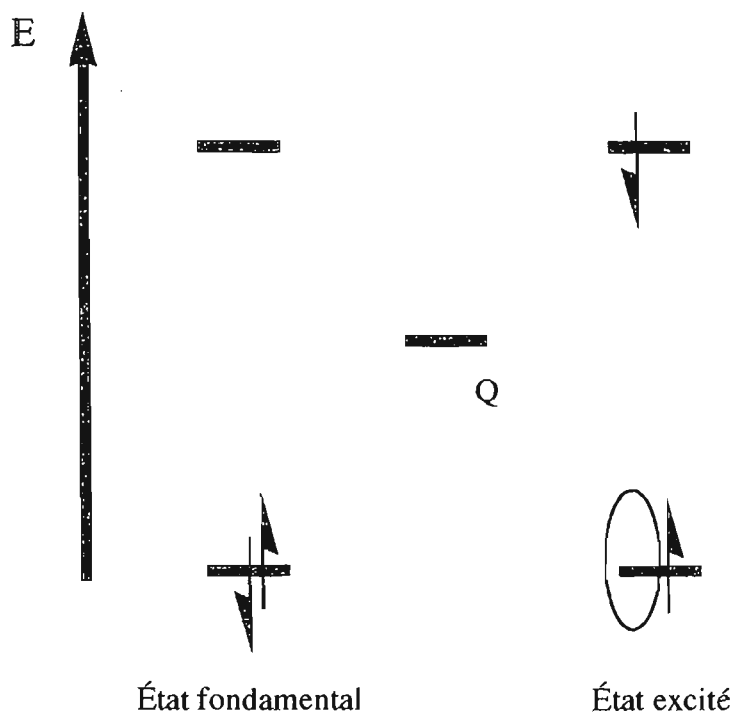


Figure 1.5 Schéma des nouvelles propriétés d'oxydo-réduction de l'état excité

Lors de l'excitation, un électron (une demi-flèche) est promu du niveau d'énergie $d\pi$ du métal à un niveau supérieur du ligand pour un certain temps avant de revenir à l'état fondamental. À l'état excité, l'électron promu a laissé un "trou" à son ancien niveau, donc le complexe accepte plus aisément un électron d'une molécule électroriche dans une réaction de réduction. De même, l'électron promu à une énergie supérieure peut facilement être donné à une molécule quelconque (Q) dans une réaction d'oxydation. Les réactions d'oxydoréduction et la spéciation d'une espèce peuvent être décrites par un diagramme de Latimer. Il est possible de construire un diagramme de type Latimer afin d'avoir une approximation des potentiels disponibles avec l'état excité du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Ce diagramme (figure 1.6) peut être construit avec les potentiels mesurés par l'électrochimie et la spectroscopie.

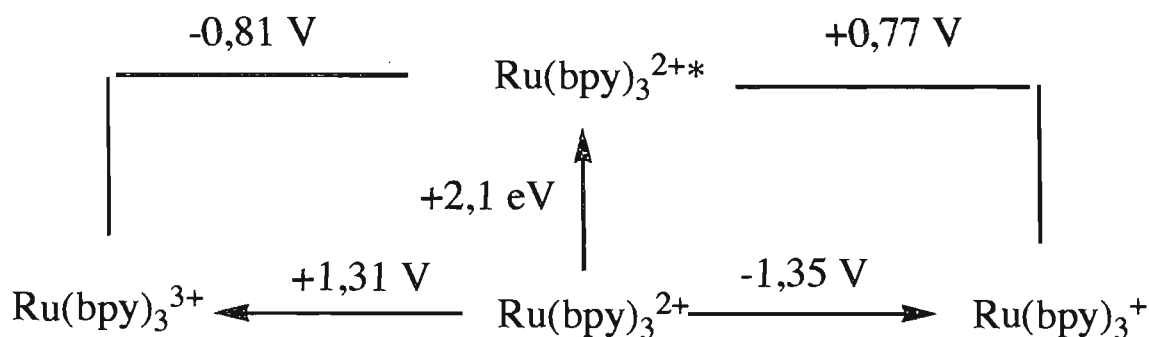


Figure 1.6 Diagramme Latimer des potentiels rédox accessibles pour l'état excité de Ru(bpy)_3^{2+} mesurés dans l'acétonitrile vs ECS à 295 K¹³

La réduction de l'eau demande un potentiel considérable étant donné la stabilité exceptionnelle de l'eau.



D'un point de vue thermodynamique, l'état excité est donc capable de réduire l'eau à un potentiel de $-0,76 \text{ V}$ à pH 8.¹⁴ Cependant, lorsque le Ru(bpy)_3^{2+} et l'eau sont mélangés et irradiés, la production d'hydrogène n'a pas lieu. Ceci est dû à des barrières cinétiques liées à la nécessité de réaliser un transfert multiélectronique. Pour le Ru(bpy)_3^{2+} ceci implique une réorganisation considérable de solvant autour de cette molécule, ce qui est lent. Tout comme c'est le cas dans la nature, il faut dans ce système un médiateur afin de transférer l'énergie de photoexcitation du chromophore de ruthénium à un centre réactionnel.

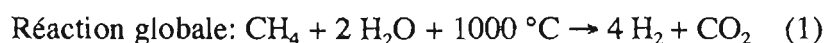
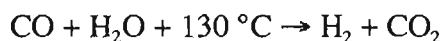
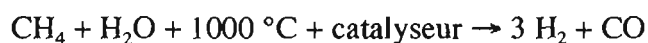
1.4.2 Assemblages moléculaires - Centre réactionnel

Comparativement aux connaissances sur l'absorption de la lumière du soleil, les connaissances relatives au centre réactionnel demeurent limitées. C'est donc cette composante de l'assemblage photoactif qui sera investiguée et ciblée dans ce mémoire. La particularité des réactions visées est qu'elles sont fondamentalement des réactions multiélectroniques. La conversion de l'eau en hydrogène et oxygène requiert 2

électrons, et la réduction du CO_2 demande 4 électrons. Un catalyseur est nécessaire pour accumuler les électrons et les livrer lors de la réaction désirée. L'exemple spécifique de la production d'hydrogène à partir de l'eau sera maintenant traité pour illustrer et présenter les résultats saillants de ce domaine. Certes, la réaction de production d'hydrogène à partir de l'eau est souvent la cible, mais les résultats tirés de ces études sont aussi pertinents pour les autres réactions multiélectroniques présentées ci-haut.

1.5 Réaction multiélectronique - La production d'hydrogène

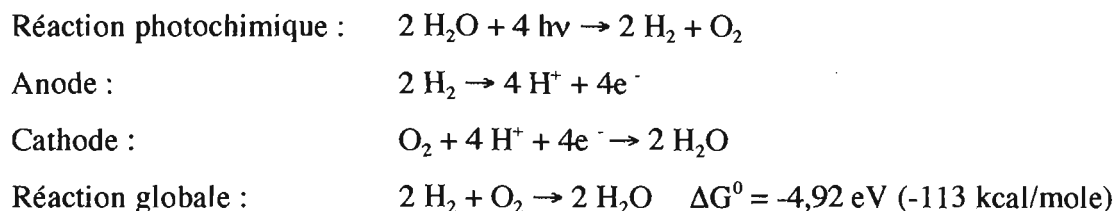
L'hydrogène a incontestablement sa place dans de nombreux procédés chimiques. Les procédés d'hydrogénation vont de la synthèse organique fine à la production des gras saturés. L'hydrogène est aussi utilisé pour la production de l'ammoniac, du méthanol et dans l'industrie pétrochimique. Bien que l'hydrogène soit le gaz le plus abondant de l'univers, sur terre il est incorporé à des composés stables et n'est retrouvé qu'à 0,5 ppm sous sa forme élémentaire désirée dans l'atmosphère.¹⁵ Il faut donc produire l'hydrogène pour subvenir à ces besoins industriels. Le processus le plus utilisé présentement pour la production d'hydrogène est la réaction de reformage de vapeur à haute température. Dans cette réaction, du méthane et de la vapeur d'eau réagissent à haute température en présence d'un catalyseur (souvent le nickel) pour former de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Ce monoxyde de carbone peut être converti en hydrogène supplémentaire par une réaction subséquente à plus basse température. La réaction globale (équation 1) donne de l'hydrogène et du dioxyde de carbone comme produits à partir du méthane. Ce procédé présente plusieurs problèmes, le premier étant le besoin d'utiliser des combustibles fossiles comme source d'hydrogène. Le processus demande aussi beaucoup d'énergie et produit du CO_2 , un gaz à effet de serre.



Plusieurs approches et alternatives ont été proposées pour pallier ces problèmes. Une des solutions est l'utilisation de catalyseurs qui permettent d'effectuer cette réaction à température et pression ambiantes. Ces catalyseurs ont une activité limitée car ils sont facilement "empoisonnés" et leur action est arrêtée par des impuretés produites lors de la réaction tels le H_2S et de CO . Reste encore à récupérer le CO_2 qui est produit et à l'emmagasiner pour éviter qu'il se relâche dans l'atmosphère. Une méthode qui permet de produire de l'hydrogène de haute pureté est l'électrolyse de l'eau. Ce procédé demande cependant un voltage important puisque l'eau est une molécule très stable.

L'eau est une source idéale d'hydrogène car c'est une ressource renouvelable et disponible qui pourrait être utilisée comme source d'énergie pour remplacer les combustibles fossiles. Des technologies comme celle de la pile à combustible à hydrogène ont déjà été développées, mais jusqu'à date l'hydrogène n'est pas utilisé comme source d'énergie puisque de nombreux défis technologiques restent encore à surmonter. Les trois principaux défis sont : le stockage et transport de l'hydrogène, le contrôle efficace de l'énergie produite lors de la combustion de l'hydrogène et la production d'hydrogène. Le stockage de l'hydrogène est aussi problématique puisque c'est un gaz très volatil qui a un coefficient de diffusion élevé à cause de sa petite taille. De plus, l'hydrogène est un gaz explosif, ce qui complique encore les choses. Puisque la réaction de combustion est très énergétique, il faut développer des moteurs durables qui possèdent un temps de vie raisonnable en fonction de leurs coûts de production. Enfin, la production de l'hydrogène d'une manière efficace et propre demeure un défi d'importance.

Le problème majeur auquel il faut faire face est le fait que la production d'hydrogène à partir de l'eau requiert des réactions multiélectroniques. Une voie monoélectronique s'avère beaucoup plus coûteuse thermodynamiquement à cause de la génération de radicaux $H\cdot$ et $OH\cdot$. Il est convenable de séparer la réaction globale en deux demi-réactions pour une approche modulaire au problème. Il est ainsi possible de travailler sur les deux problèmes un à la fois et de réunir le tout ultérieurement. Cette séparation s'appuie sur le concept d'une pile à combustible à l'hydrogène dans laquelle on combine les deux réactions pour récupérer l'énergie emmagasinée.¹⁴



1.6 Systèmes de photoproduction d'hydrogène et de réactivité multiélectronique

Il existe plusieurs approches pour effectuer la réaction de décomposition de l'eau par la lumière, une réaction connue depuis presque un siècle. Une conclusion rapidement tirée de l'étude de cette réaction est qu'elle demande un apport important d'énergie. En effet, les rayons UV de haute énergie (~250 nm) sont nécessaires pour effectuer la réaction.¹⁶ La majorité du rayonnement solaire reçu sur terre se situe dans la lumière visible (450-700 nm) et dans le proche infrarouge (700-900 nm), tandis que les rayons d'intérêt pour la photodissociation de l'eau sont majoritairement absorbés par l'atmosphère. Aussi, l'eau est transparente et n'absorbe pas la lumière visible d'elle-même. Il faut donc utiliser un chromophore adéquat pour absorber la lumière reçue sur terre.

En 1975, après la réalisation que l'état excité du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ pouvait thermodynamiquement réduire l'eau, des systèmes incorporant des complexes métalliques de polypyridines pour la photoréduction de l'eau ont été intensément investigués. Le système typique développé par Creutz et étudié entre autres par Grätzel¹⁷ est un système catalytique hétérogène faisant appel à 4 joueurs : un chromophore (S), un relais ou médiateur électronique (A), un centre réactionnel (M) et un donneur sacrificiel (D) d'électron (figure 1.7). Dans le système en question, le chromophore est le $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, le relais le méthylviologène et le centre réactionnel le catalyseur d'Adams, soit l'oxyde de platine. Ce système, appelé "système à trois composantes", demeure encore aujourd'hui l'étalon standard pour les systèmes de photoproduction d'hydrogène.

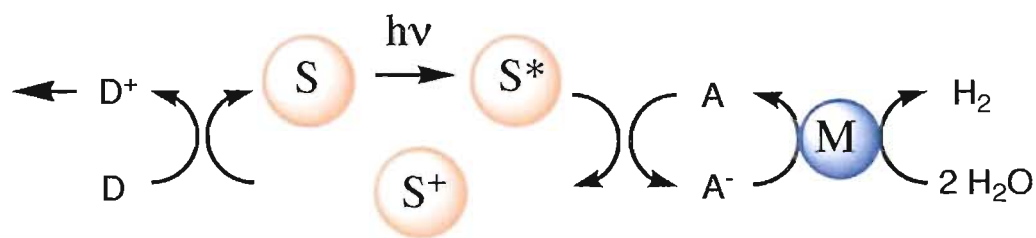


Figure 1.7 Système catalytique en trois parties de photoproduction d'hydrogène à partir de l'eau

Bien que le mécanisme exact soit encore inconnu, il reste que ce système est capable de générer de l'hydrogène à partir de l'eau. Des études portant sur la nature du médiateur¹⁸ et la nature de l'oxyde de platine (taille de la particule) ont été réalisées.¹⁹ Un désavantage majeur de ce type de système est qu'il faut utiliser un donneur sacrificiel pour réduire le Ru(III) au Ru(II) afin de régénérer le catalyseur. Ce donneur est typiquement une amine, soit la triéthylamine ou la triéthanolamine. Deux molécules de triéthanolamine sont donc "sacrifiées" pour générer une molécule d'hydrogène, ce qui n'est pas très rentable en termes d'économie atomique ou monétaire. Cependant des variantes de ce système classique existent. Il y a notamment le système de Lehn²⁰ dans lequel le méthylviologène est remplacé par le $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$ ou encore le système développé par Creutz et Krishnan²¹ où l'accepteur est le $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$. Ces systèmes demandent toutefois l'utilisation d'un donneur d'électrons sacrificiel pour permettre à la catalyse de continuer, ce qui représente un fort handicap pour l'utilisation pratique et rentable d'un tel système.

L'inquiétude récente au sujet des changements climatiques a contribué à augmenter l'intérêt dans la recherche des sources alternatives d'énergie particulièrement celles visant à utiliser l'hydrogène. L'équipe de Nocera au MIT a récemment décrit des nouveaux systèmes de photoproduction d'hydrogène. Une de leurs approches utilise un catalyseur bimétallique de valence mixte.²² Cette stratégie mise sur le fait que si un centre métallique est capable de chimie monoélectronique, deux métaux devraient pouvoir effectuer la chimie biélectronique désirée. Cette approche trouve son pendant dans la nature puisqu'il existe plusieurs centres réactionnel bimétalliques tels le centre

dinickel de l'uréase ou le centre Ni-Fe des hydrogénases. Un complexe à valence mixte est un complexe bimétallique stable dans lequel les deux métaux ne possèdent pas le même degré d'oxydation. L'idée générale est de former un complexe capable de stabiliser un état M^n-M^{2+n} qui pourra réagir de manière à reformer l'espèce M^n-M^n stable. Dans ces complexes, comme c'est le cas pour les complexes étudiés dans ce mémoire, le ligand définit les propriétés du complexe résultant. Leur ligand comprend une partie π -donneur (D) et une partie π -accepteur (A) pour ponter les centres métalliques de rhodium ou iridium pour ainsi stabiliser l'espèce M^n-M^{2+n} voulue. Ils ont étudié les deux variantes (D-A-D et A-D-A) et ont obtenu des activités catalytiques supérieures avec les ligands de type A-D-A. Le ligand A-D-A prototype, *bis*(difluorophosphino)méthylamine $CH_3N(PF_2)_2$ est représenté par le ligand L dans la figure 1.8 ci-dessous.

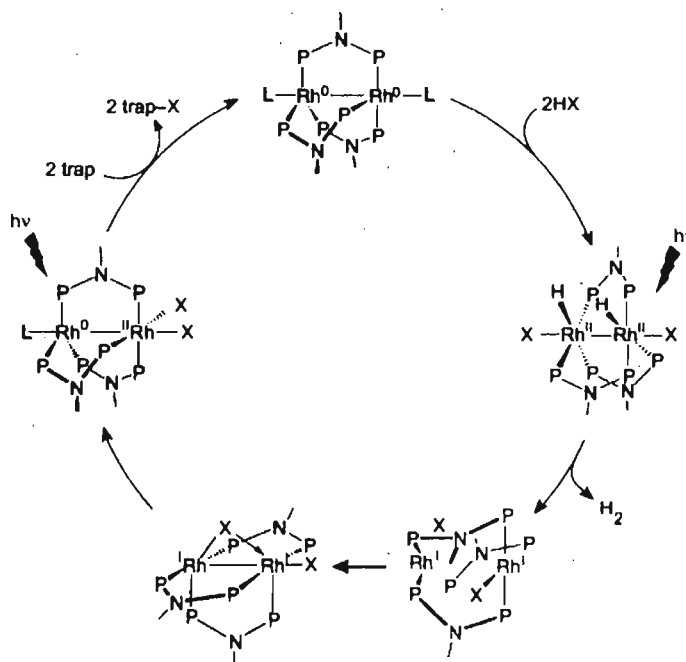


Figure 1.8 Cycle photocatalytique de production d'hydrogène en milieu acide

Leur complexe de dirhodium produit de l'hydrogène lorsqu'irradié dans une solution acide de THF. La première étape est l'addition oxydante de 2 molécules d'acide H-X, suivie de la photodissociation efficace de H_2 . C'est à cette étape du mécanisme que le ligand joue un rôle crucial pour stabiliser l'espèce Rh^0-Rh^{2+} ainsi formée. La dernière étape est une photodissociation de deux radicaux X^\cdot qui sont captés par un

agent trappant (le THF dans ce cas). Bien que ce système produise de l'hydrogène, l'utilisation d'un agent pour trapper le chlore radicalaire constitue un problème qui devra être solutionné avant d'envisager une utilisation pratique de ce système.

Un autre de leurs systèmes utilise des dérivés de porphyrines pour effectuer une réaction multiélectronique de production d'oxygène. Ces complexes présentent un ligand aromatique rigide pontant deux anneaux porphyrines un au-dessus de l'autre. En modifiant les groupements en périphérie de la porphyrine, ils peuvent contrôler la distance entre les centres métalliques de 3,5 à 8,0 Å. Ils contrôlent ainsi la cavité du site de catalyse de façon analogue au site actif d'une enzyme. Ces porphyrines "Pac-Man" (figure 1.9) sont des électrocatalyseurs pour la réaction de formation d'oxygène de l'eau.

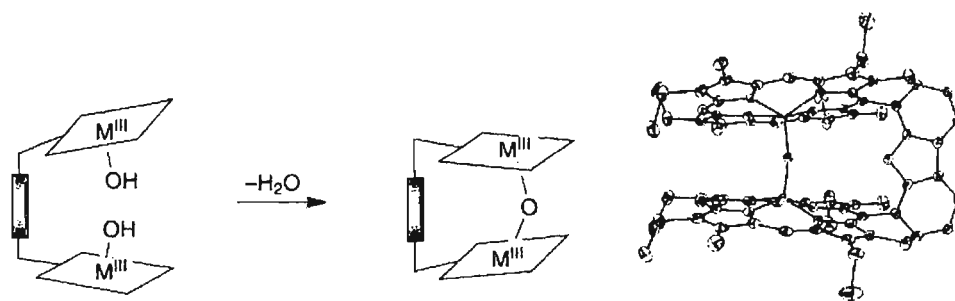


Figure 1.9 Schéma conceptuel et structure cristallographique du complexe $\text{Fe}_2 \mu\text{-oxo}$

Enfin, une dernière approche du groupe de T. J. Meyer utilise le chromophore $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ incorporé dans un échafaudage de polymère qui permet de réaliser un changement multiélectronique à un potentiel donné.²³ Le polymère de polystyrène a été modifié pour incorporer des sites de coordination bipyridines afin d'y introduire le fragment $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$. Lorsque excité à 432 nm en présence d'un excès d'accepteur électronique (thiazoles), ce polymère effectue une réaction multiélectronique au cours de laquelle 6 électrons sont transférés aux accepteurs en solution. Ceci démontre qu'une assemblée polymérique est capable d'effectuer une réaction multiélectronique.

1.7 Objectifs du mémoire

Les objectifs de ce mémoire sont d'investiguer de nouveaux complexes de coordination susceptibles de pouvoir démontrer une réactivité multiélectronique. Cette approche moléculaire implique la synthèse et la caractérisation de nouveaux ligands ainsi que leurs complexes avec des métaux de transition. Dans ce mémoire, l'approche est basée sur le développement de nouveaux ligands, donc chaque chapitre traite d'un ligand différent. Avec la synthèse d'un nouveau ligand en main, il est possible de varier le centre métallique et aussi de modifier la synthèse du ligand afin de régler les propriétés du complexe (absorption, temps de vie de l'état excité) de façon plus fine. Dans le chapitre 2, un ligand portant un motif particulièrement électrodéficient sera investigué afin de déterminer s'il est possible de stocker plusieurs électrons dans ce motif pour une réaction multiélectronique subséquente. Au chapitre 3, l'utilisation d'un ligand polypyridyle capable d'accueillir et stabiliser deux géométries de coordination (plane-carrée/octaédrique) différentes du rhodium sera étudié afin de déterminer si un changement multiélectronique actionnée par changement de géométrie de coordination est possible. Dans une troisième approche, au chapitre 4, un nouveau ligand présentant des fonctions chimiques polymérisables sera synthétisé et la polymérisation du complexe sera investiguée. Ainsi, plusieurs sites de réactivité monoélectronique pourront agir ensemble et démontrer la réactivité désirée. Enfin, un chapitre concernant les travaux futurs sera présenté.

1.8 Références

1. Hoffert, M. I.; Caldeira, K.; Jain, A. K.; Haites, E. F.; Harvey, L. D. D.; Potter, S. D.; Schlesinger, M. E.; Schneider, S. H.; Watts, R. G.; Wigley, T. M. L.; Wuebbles, D. J. *Nature* **1998**, *395*, 881.
2. Lewis, N. S. In *Energy and Transportation*; The National Academies Press: Washington, DC, 2003, p 33.

3. Energy Information Administration, *International Energy Outlook*, 2007, p. 15, [en ligne]. [http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484\(2007\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484(2007).pdf)
(Document consulté le 15 décembre 2007)
4. Nocera, D. G.; Watts, R. G.; Creutz, C.; Brunschwig, B. S.; Rillema, P. D. *DOE Scientific needs in energy*, 2005.
5. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity*; 4 ed.; HarperCollins: New York, 1993.
6. Bixon, M.; Fajer, J.; Feher, G.; Freed, J. H.; Gamliel, D. *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 441.
7. Dempsey, J. L.; Esswein, A. J.; Manke, D. R.; Rosenthal, J.; Soper, J. D.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6879.
8. Medlycott, E. A.; Hanan, G. S. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1763.
9. Ernst, S. D.; Kaim, W. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1520.
10. Watts, R. G. *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 834.
11. Creutz, C.; Suntin, N. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1975**, *72*, 2858.
12. Balzani, V.; Moggi, L.; Manfrin, M. F.; Bolletta, F.; Gleria, M. *Science* **1975**, *189*, 852.
13. Meyer, T. J. *Pure & Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1003.
14. Alstrum-Acevedo, J. H.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802.
15. Wiberg, N. *Inorganic Chemistry*; Academic Press: London, 2001.
16. Coehn, E. *Ber.* **1910**, *43*, 880.
17. Kalyanasundaram, K.; Kiwi, J.; Grätzel, M. *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2720.
18. Amouyal, E.; Zidler, B.; Keller, P.; Moradpour, A. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *74*, 314.
19. Kiwi, J.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7214.
20. Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 449.

21. Krishnan, C. V.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2005.
22. Esswein, A. J.; Veige, A. S.; Nocera, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16641.
23. Worl, L. A.; Jones, W. E.; Strouse, G. F.; Younathan, J. N.; Danielson, E.; Maxwell, K. A.; Sykora, M.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2705.

Chapitre 2 - Synthèse et caractérisation de complexes avec motif tétrazine

2.1 Introduction

Bien que peu populaire dans la chimie de coordination et peu discutée dans les cours de chimie organique de base, la tétrazine est connue depuis plus de cent ans. La première synthèse a été rapportée par Hantzsch et Lehmann en 1900.¹ La tétrazine est un cycle de benzène dans lequel quatre des carbones sont remplacés par des azotes. Ceci entraîne un cycle très électrodéficient à cause des paires d'électrons libres des azotes et aussi une stabilisation des orbitales antiliantes π^* . Ces ligands sont typiquement colorés à cause de cette stabilisation particulière qui entraîne une transition électronique $n \rightarrow \pi^*$ dans le visible. Différents isomères existent, mais la forme la plus étudiée est la 1,2,4,5-tétrazine, dont la structure générale est présentée à la figure suivante :

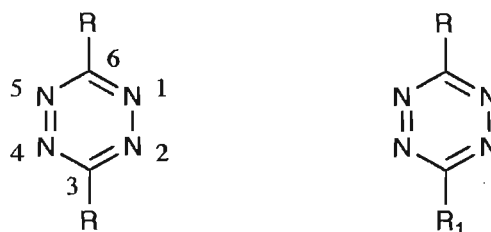


Figure 2.1 Structure générale des tétrazines étudiées dans ce chapitre avec numérotation

L'intérêt initial pour cette molécule réside dans sa synthèse et réactivité en chimie organique et ses propriétés spectroscopiques en chimie physique.² La tétrazine est la vedette de plus d'une édition d'*Acta Crystallographica*, étant donné l'incertitude de la position des hydrogènes dans sa forme dihydro et aussi sa tendance à cristalliser. Plusieurs voies de synthèse sont connues, mais la majorité donnent de faibles rendements de produit, tout à fait en proportion avec la popularité de la tétrazine. Il faut apprendre à apprivoiser la tétrazine, mais la présence importante

d'azote porte à penser que c'est une molécule très réactive et donc instable, ce qui a contribué au nombre limité d'études à son sujet. Dans la littérature, les tétrazines sont utilisées en synthèse organique préparative dans des réactions Diels-Alder à demande électronique inverse pour former des pyrazines. De plus, la décomposition photochimique ou thermique de la tétrazine non-substituée conduit au HCN et N_2 comme produits. La tétrazine non-substituée est difficile à manipuler puisqu'elle sublime à la température de la pièce. Par contre, lorsque la tétrazine est substituée par des groupements aryles en positions 3 et 6, elle est beaucoup plus stable. Bien que rare en chimie de coordination, ce motif a suscité de l'intérêt à cause de la présence de 4 sites de coordination possibles, de son excellente capacité à ponter des métaux et sa facilité à former des radicaux. Ces deux dernières propriétés découlent du niveau énergétique π^* exceptionnellement bas en énergie et particulièrement stabilisé par les azotes.³

Une autre caractéristique intéressante de la tétrazine est qu'elle peut exister sous deux formes rédox stables. Ces formes sont appelées "rédox" puisqu'elles sont des formes réduites et oxydées de la molécule qui ont la particularité d'être stables et isolables. D'habitude, lorsqu'une molécule est oxydée ou réduite, elle subit une réaction chimique qui la transforme. Les couples rédox sont des candidats intéressants pour l'étude de réactions d'oxydo-réduction souvent difficiles à étudier. On retrouve d'ailleurs ces couples rédox particuliers dans des molécules hétérocycliques de la nature. Deux de ces couples sont présentés à la figure 2.2, soient la quinone, qui agit comme médiateur dans la chaîne de transfert énergétique du photosystème naturel et la porphyrine, qui forme entre autres l'hème dans le sang.

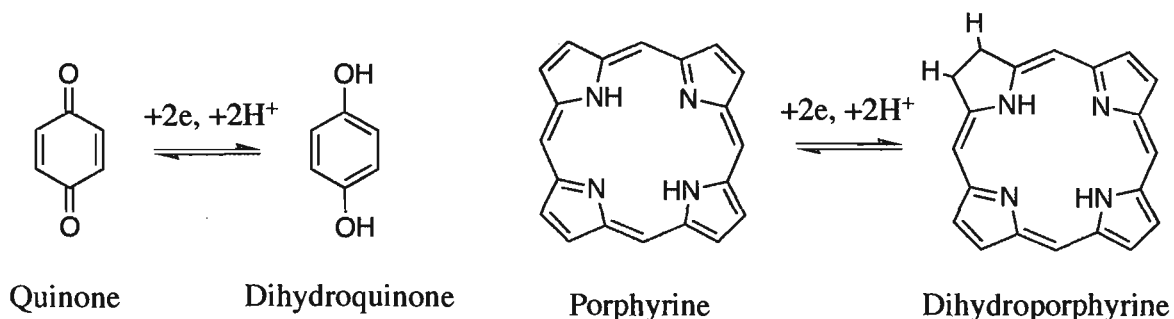


Figure 2.2 Exemples de molécules rédox importantes dans la nature

L'intérêt initial de l'utilisation du motif tétrazine dans une optique de réaction multiélectronique est que la réaction d'oxydation ou de réduction pour convertir entre les deux formes implique un transfert de deux électrons. Un autre élément d'intérêt est que les ingrédients nécessaires à la production d'hydrogène y sont: deux électrons et deux protons (figure 2.3).

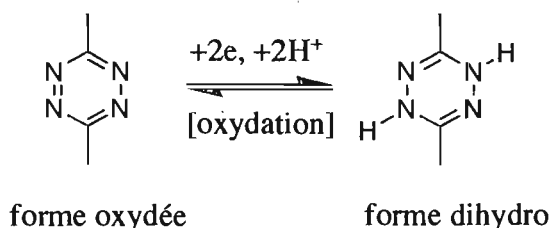


Figure 2.3 Les deux formes de la tétrazine

La complexation d'un métal à la tétrazine permet de modifier et moduler ses propriétés. Pour la grande majorité des complexes de la tétrazine dans la littérature, les métaux sont coordonnés à la tétrazine, le fragment 2-pyridyle étant de loin le plus populaire pour les complexes de coordination.³ Cependant, en utilisant des substituants appropriés, c'est possible de synthétiser des ligands dans lequel l'anneau tétrazine ne participe pas à la coordination de métaux. La tétrazine est un cas intéressant puisqu'elle pourrait agir comme espaceur modulable et fonctionnel capable de stocker 2 électrons. Un survol de la littérature indique que la grande majorité des tétrazines utilisées en chimie de coordination sont symétriques, c'est-à-dire présentent le même motif coordonnant en position 3 et 6 de l'anneau central. Dans ce chapitre, les ligands bipyridine et terpyridine, des motifs classiques connus et étudiés en chimie de coordination, seront utilisés pour former des tétrazines symétriques dans lesquelles les azotes de la tétrazine ne participent pas à la coordination du métal. Leurs complexes seront aussi synthétisés afin d'étudier la tétrazine comme espaceur. De façon parallèle, des ligands tétrazines non-symétriques seront investigués afin d'élargir les possibilités d'architectures dans la construction d'assemblages supramoléculaires incorporant la tétrazine (figure 2.4). Le premier objectif du chapitre est de synthétiser ces différents types de complexes de tétrazine afin d'évaluer comment intégrer la tétrazine dans un assemblage moléculaire photoactif.

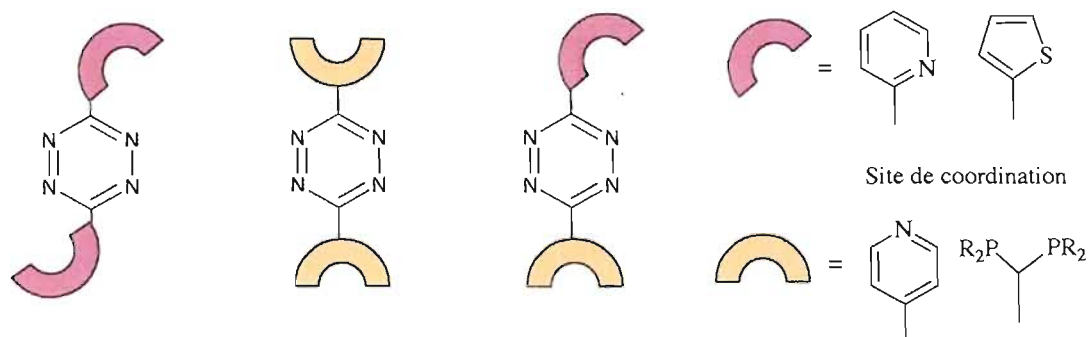


Figure 2.4 Schéma conceptuel pour le chapitre 2

Une fois cette question étudiée, le meilleur candidat sera utilisé pour synthétiser un complexe bimétallique Ru/Pt qui sera évalué comme catalyseur dans un système de photoproduction d'hydrogène. Tel que présenté au chapitre 1, les oxydes et colloïdes de ruthénium et de platine catalysent la réaction de décomposition de l'eau en hydrogène dans des systèmes hétérogènes. Les complexes de ruthénium dérivés du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ont été intensément étudiés à cause de leur riche chimie de transfert d'électron et d'énergie.⁴ Ils sont utilisés dans des systèmes de production d'hydrogène comme chromophores, tandis que le platine est utilisé comme centre réactionnel (figure 2.5).

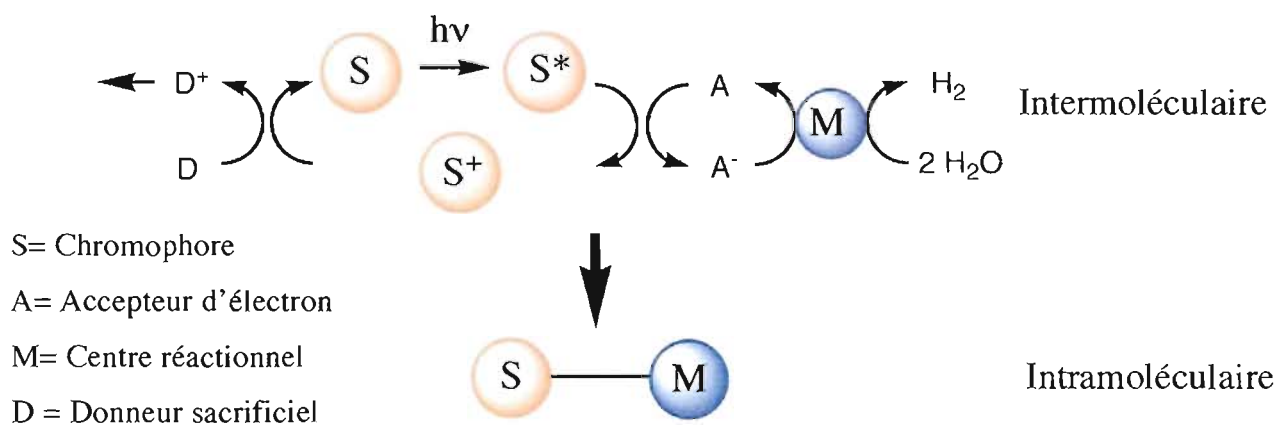


Figure 2.5 Schéma conceptuel d'un système catalytique utilisé pour la réduction de l'eau par un transfert d'énergie intramoléculaire

Dans ces systèmes, deux transferts intermoléculaires sont nécessaires afin d'acheminer l'énergie du chromophore au centre réactionnel de platine. En utilisant un ligand approprié, il est possible de ponter le ruthénium et le platine et ainsi obtenir

un nouveau complexe. Ce type de complexe permet un transfert intramoléculaire potentiellement plus efficace entre les métaux. De plus, le catalyseur est alors un complexe soluble, défini et caractérisable, contrairement au platine particulaire utilisé dans les systèmes mentionnés ci-haut. Le groupe Sakai a récemment préparé le premier complexe de ce type (figure 2.6)⁵.

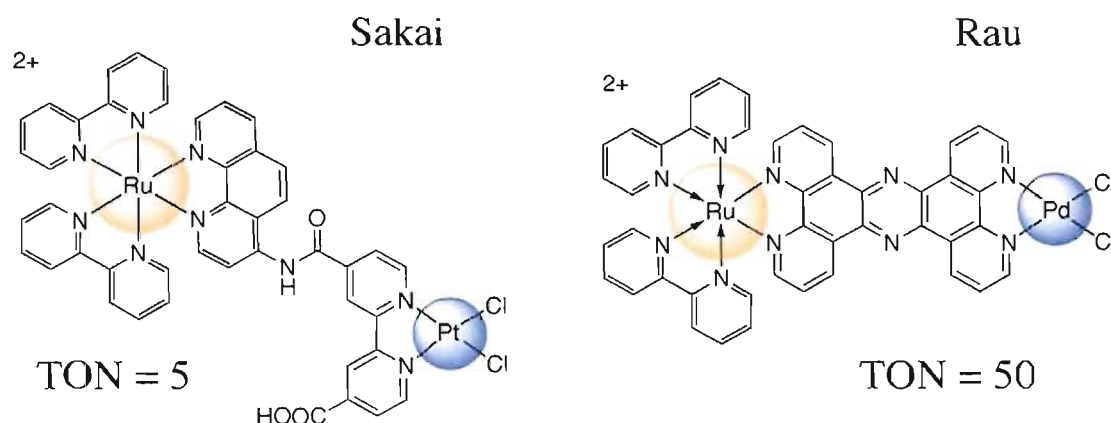


Figure 2.6 Complexes bimétalliques capables de produire de l'hydrogène sous irradiation de lumière visible

Ce complexe Ru/Pt hydrosoluble est capable de produire de l'hydrogène dans l'eau sous irradiation de lumière visible. Le nombre de cycles catalytiques (TON) effectués est bas, mais un avantage distinct d'un tel système est la possibilité de caractériser les produits de décomposition ou les produits durant la réaction. L'équipe de Sakai a poursuivi l'étude de ces complexes Ru/Pt et ils ont tenté de dégager les caractéristiques nécessaires pour la conceptualisation d'un catalyseur de photoproduction d'hydrogène. Dans leurs résultats⁶, ils proposent qu'un ligand où la communication électronique est limitée conduit à un catalyseur plus efficace. De plus, ils affirment que le composé doit conserver le plus possible les propriétés d'absorption de lumière du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ puisque tout changement entraîne un changement des propriétés convoitées de l'état excité du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.

D'autres équipes ont étudié des complexes pontés par différents ligands. L'équipe de MacDonnell et Campagna a investigué le tétraazatetrapyridopentacène

catalytique. De plus, l'équipe d'Iganaki a étudié une série de complexes Ru/Pd binucléaires avec un ligand pyrimidine pontant pour utilisation dans des systèmes de réactions photocatalytiques. Ils notent que l'intégrité du complexe est cruciale puisque qu'un simple mélange du complexe monométallique de ruthénium et une source de palladium (K_2PdCl_4) ne présente aucune activité mesurable.¹¹

Le choix du ligand pontant est visiblement crucial puisque celui-ci détermine les propriétés du complexe résultant et donc son activité catalytique. La tétrazine a été choisie comme version simplifiée de la tpphz pouvant agir comme réservoir multiélectronique. Bien qu'elle ne possède pas le réseau aromatique étendu des phénazines et pentacènes, son électrodéficiance hors du commun en fait un bon candidat pour des réactions successives de réduction. Il s'agit aussi d'un motif intéressant à incorporer dans des assemblages photoactifs. L'état triplet des tétrazines substituées possède une longue durée de vie à température de la pièce, mais doit être généré par photosensibilisation. Récemment, Fukuzumi a rapporté une durée de vie de l'état triplet de la biphenyltétrazine de 20 μs avec photosensibilisation par $Ru(bpy)_3^{2+}$.¹² Dans cet article, les auteurs affirment que l'état triplet de la tétrazine est un meilleur agent oxydant et agent réducteur que l'état excité de $Ru(bpy)_3^{2+}$, ce qui est intéressant pour les systèmes photorédox que l'on cherche à développer. D'ailleurs, la tétrazine a déjà été utilisée pour synthétiser un complexe hétérobimétallique de Re/Rh (figure 2.8).¹³

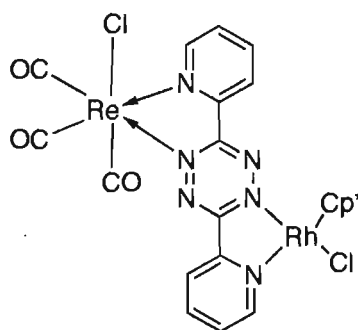


Figure 2.8 Complexe hétérobimétallique avec la 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine comme ligand pontant

Ce complexe a été complètement caractérisé, mais ses propriétés catalytiques n'ont pas été évaluées.

2.2 Résultats et discussion

2.2.1 Synthèse des ligands

La synthèse classique des tétrazines (figure 2.9) se fait à partir d'un nitrile par l'action de l'hydrazine.¹⁴ Le mécanisme proposé¹⁵ invoque une attaque nucléophile de l'hydrazine suivie d'une étape de fermeture de cycle qui constitue l'étape limitante. Dans certains protocoles, du soufre est utilisé en quantité variable (catalytique à surstoéchiométrique) comme additif. Aussi, le temps de réaction rapporté est souvent indûment long. Le rôle du soufre serait "d'activer" l'hydrazine et aussi favoriser l'étape de fermeture de cycle dans le mécanisme proposé par formation de H₂S gazeux.

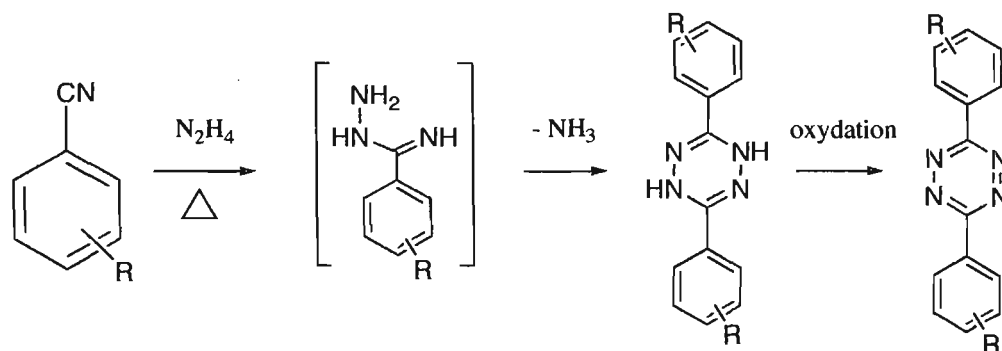


Figure 2.9 Synthèse classique de tétrazine symétrique

C'est ce protocole qui a été utilisé pour la synthèse des ligands symétriques dans ce chapitre. D'abord, les nitriles appropriés de la bipyridine et terpyridine ont dû être synthétisés. Pour la 4-cyanobipyridine, un hétérocouplage Negishi a été utilisé afin de donner le ligand désiré avec un rendement de 87% après purification par chromatographie (figure 2.10).

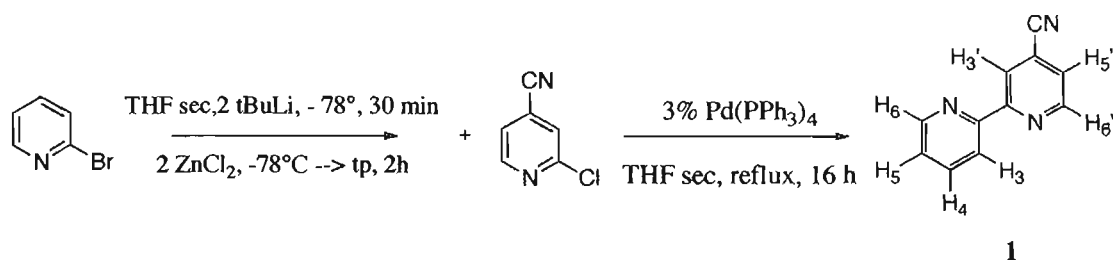


Figure 2.10 Synthèse de la 4'-cyanobipyridine par couplage Negishi

Pour ce protocole, l'utilisation de ZnCl_2 anhydre est crucial. Puisque le ZnCl_2 est très hygroscopique, il est préférable de le sécher sous vide à 100°C pendant quelques heures avant de l'utiliser. Il est préférable d'effectuer la réaction sous argon mais l'utilisation d'azote est également possible. Des conditions anhydres sont essentielles puisque le nitrile formé est sensible à l'hydrolyse en amide. Finalement, il faut utiliser le *t*-BuLi pour lithier la pyridine, puisque l'utilisation du *n*-BuLi mène à des rendements faibles de produit hydrolysé en carboxamide. Pour la synthèse des tétrazines (figures 2.11 et 2.13), le nitrile a été chauffé à reflux dans l'éthanol en présence de soufre et d'un excès d'hydrazine. D'après l'analyse des plaques CCM, cette réaction est rapide pour les deux nitriles utilisés. Dans les deux cas, il faut environ 1 heure pour que le produit initial soit consommé. Les ligands ont été oxydés *in situ* avec le NO_2 généré par ajout de nitrite de sodium 30% aqueux et d'acide acétique au milieu. Cette méthode d'oxydation est préférable à la méthode dans l'acide sulfurique et nitrique où le bas pH risque de conduire à la décomposition¹⁶ ou à l'oxydation au DDQ, où ce dernier doit être séparé du produit.

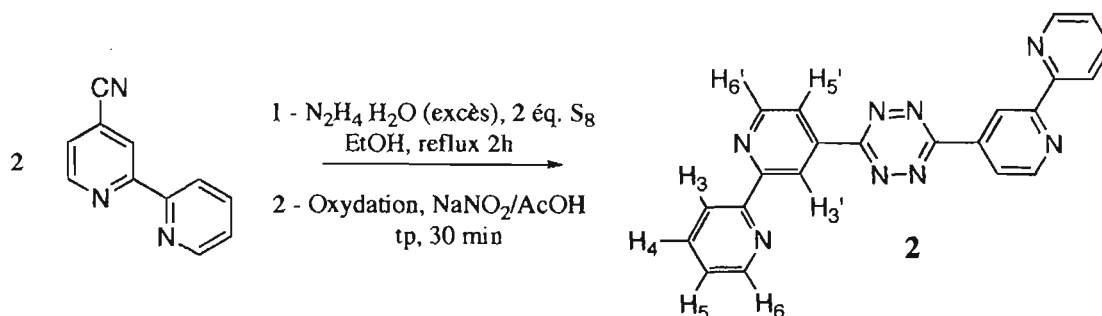


Figure 2.11 Synthèse de la bis 4' bipyridyl-1,2,4,5-tétrazine

Pour la terpyridine, une synthèse de la littérature a été utilisée pour synthétiser la 4-chloroterpyridine. Un protocole de cyanation catalytique au palladium utilisant le $\text{Zn}(\text{CN})_2$ comme agent de cyanation a été développé dans le groupe et s'est révélé très efficace pour la cyanation de complexes de ruthénium.¹⁷ Cependant, pour le ligand, les conditions sont problématiques à cause de la présence de zinc solide et la température élevée. Typiquement, des mélanges mauve foncé ont été obtenus. Il s'agit d'un mélange de chloro- et cyanoterpyridine complexés au zinc. Un protocole de cyanation avec 4% de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ utilisant l'irradiation aux micro-ondes sans additif de zinc solide a été employé pour donner le ligand désiré avec 82 % de rendement après 30 minutes de réaction (figure 2.12).¹⁸ De plus, aucune purification supplémentaire n'est nécessaire. Encouragé par ce résultat, la teneur en palladium a été réduite à 1%, mais malheureusement aucune conversion en produit n'a été observée.

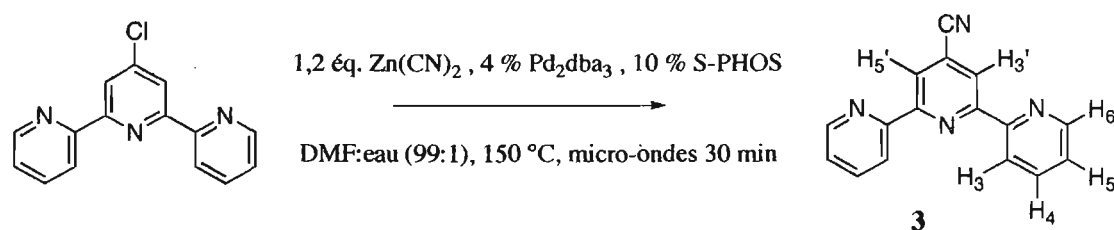


Figure 2.12 Cyanation catalytique de la 4'-chloroterpyridine

L'analogue terpyridine a été synthétisé avec la même méthode que l'analogue bipyridyle **2** (figure 2.13). Cependant, la purification par chromatographie n'est pas possible pour l'analogue tétrazine à cause de sa faible solubilité. Un lavage au MeOH/DCM est préféré.

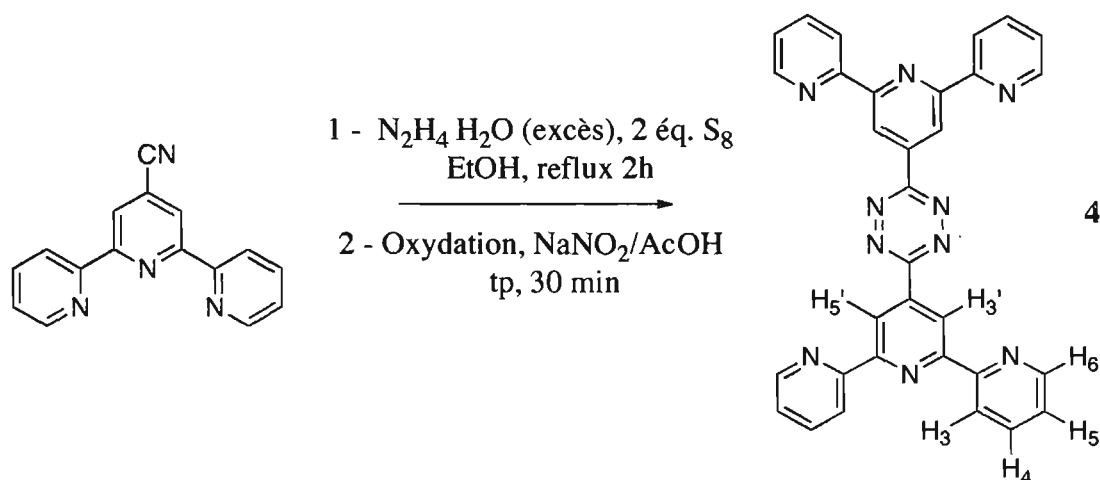


Figure 2.13 Synthèse de la bis 4'-terpyridyl-1,2,4,5-tétrazine

Les rendements pour la réaction de formation des ligands sont faibles (10-20%). Ceci est possiblement dû à la fragilité de la tétrazine dans les conditions de réaction. La chimie organique de la tétrazine a été investiguée en détail et est présentée dans une série de volumes de chimie hétérocyclique.² Une série de réarrangements en milieu acide ou basique pour former des aminotriazoles, triazoles et oxadiazoles sont possibles et il faut utiliser des conditions plus strictes afin d'éviter ces produits.

De façon générale, le nitrile utilisé détermine les conditions à employer. Deux facteurs influencent le choix des conditions: la solubilité et la distribution électronique du nitrile. En ce qui concerne la solubilité pour la réaction de formation de tétrazine dans l'éthanol, le nombre maximal d'anneaux aromatiques semble être trois. En effet, la synthèse de tétrazine avec l'analogue phényle terpyridine plus facile d'accès¹⁹ a été tenté dans plusieurs conditions et le produit désiré n'a pas été observé (figure 2.14).

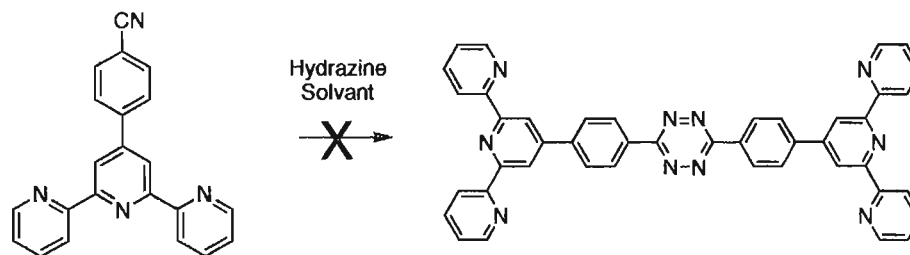


Figure 2.14 Réaction sans succès pour la formation de tétrazine

La synthèse de ligands non-symétriques a ensuite été envisagée afin d'étudier l'influence d'une différente substitution sur les propriétés des complexes. La première hypothèse a été d'employer les conditions de réaction classiques de synthèse à partir du nitrile (figure 2.9) et une stoechiométrie 1 : 1 de 2-cyanopyridine et de 4-cyanopyridine afin d'obtenir un mélange statistique des trois tétrazines avec le ligand désiré en majorité. Cependant, les deux pyridines ayant une réactivité très différente, seul le produit 2-pyridyle symétrique a été obtenu. La synthèse du ligand non-symétrique a donc été investiguée de plus près. Une analyse rétrosynthétique conduit à quatre possibilités de cibles synthétiques pour la synthèse du ligand, soient le nitrile, l'amidrazone, l'amidine et la diacylhydrazone (figure 2.15).

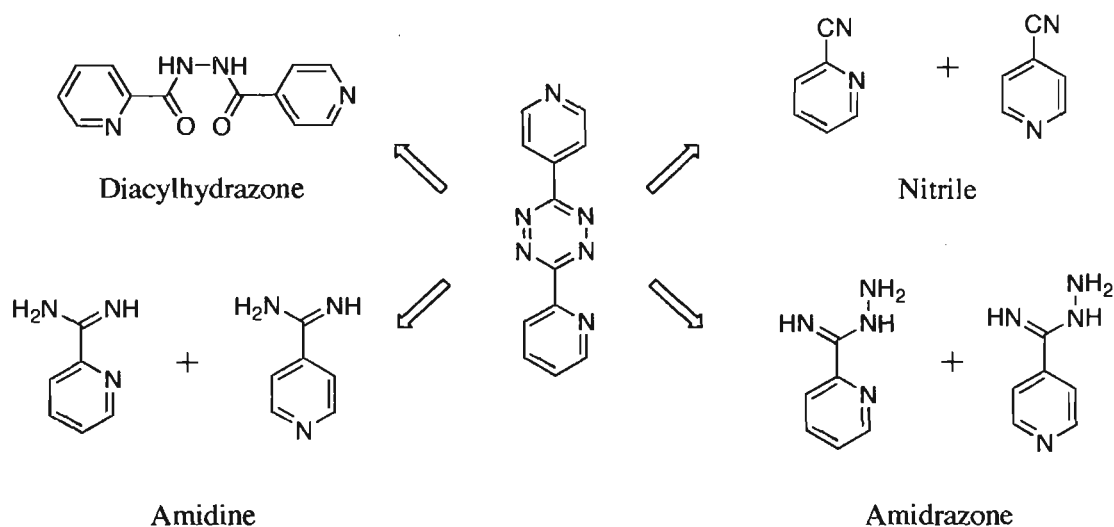


Figure 2.15 Analyse rétrosynthétique pour la formation de tétrazine non-symétrique

La synthèse de ligands non-symétriques est connue et comporte 5 étapes, c'est la voie de la diacylhydrazone.²⁰ Cette voie semble la plus logique et flexible puisque les deux fragments sont introduits indépendamment, mais cette synthèse multi-étapes donne ultimement de faibles rendements. Aussi, l'étape de formation de diacylhydrazone avec le 2-pyridyle et 4-pyridyle comme substituants est difficile.

La prochaine voie tentée a été celle de l'amidrazone. L'amidrazone est proposée comme intermédiaire dans la formation de tétrazines, donc le fait que ce soit une

molécule isolable est surprenant en soi. Toutefois, la voie de l'amidrazone a échoué puisque la formation du produit 4-pyridyle est problématique.²¹ L'attaque de l'hydrazine semble défavorisée en comparaison avec la réaction sur la 2-cyanopyridine.²² La voie de l'amidine a ensuite été tentée, les précurseurs aisément synthétisés.²³ Par contre, un mélange 1 : 1 des deux sels d'amidine chauffés dans le méthanol en présence d'un excès d'hydrazine conduit uniquement au produit *bis*(2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine. Ce résultat a été utilisé pour la synthèse préparative du ligand dihydro (figure 2.16). La formation de tétrazine à partir d'amidines est une réaction connue²⁴, mais la méthode de synthèse utilisée ici n'est pas rapportée dans la littérature.

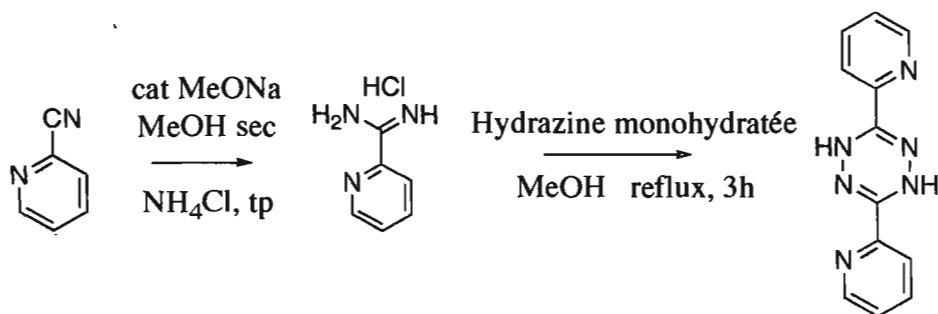


Figure 2.16 Synthèse du ligand 1,4-dihydro 3,6-*bis*(2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine

Il est devenu apparent que la nature de la pyridine change considérablement la réactivité du nitrile. La position de l'azote joue un rôle déterminant dans la distribution électronique de la molécule et donc sa réactivité. Par rapport au mécanisme proposé¹⁵, il faut stabiliser la forme de résonance qui présente un carbocation sur le carbone du nitrile afin de favoriser l'attaque nucléophile de l'hydrazine. Pour la 2-cyanopyridine, la réaction se fait aisément puisque la présence de l'azote directement à côté du nitrile polarise la molécule, ce qui apporte plus de densité électronique et aide à stabiliser le carbocation. Avec la 4-cyanopyridine, la position de l'azote produit un appauvrissement de densité à proximité du nitrile et ainsi, le carbocation est moins stabilisé. Il faut donc utiliser un réactif afin de contrebalancer l'électrodéfiance du nitrile. Un protocole de Hupp pour la synthèse de la *bis*(4-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine a été appliqué.²⁵ Dans ce protocole, des quantités

sous-stoechiométriques (mais non-catalytiques) de HCl et d'eau sont utilisées pour protonner le nitrile et ainsi favoriser l'attaque de l'hydrazine. Le proton agit comme acide de Lewis de façon analogue au soufre utilisé dans la synthèse classique (figure 2.9). L'addition d'acide chlorhydrique semble contre-intuitif à cause de la présence de l'hydrazine, une base forte qui pourrait simplement réagir préférentiellement avec HCl et devenir inefficace pour la réaction.

La synthèse des ligands non-symétriques s'est donc finalement faite à partir des nitriles correspondants étant donné la rapidité d'obtention des produits (la réaction est complète en une heure) et la disponibilité des réactifs. L'utilisation d'un excès de 2-cyanopyridine plus réactive, qui logiquement serait consommée plus rapidement, conduit majoritairement au 2-pyridyle symétrique. Il faut au contraire mettre la 4-cyanopyridine moins réactive en excès pour s'assurer qu'elle réagisse avec le 2-pyridyle plus réactif. Un ratio 2 : 1 de 4-cyanopyridine et 2-cyanopyridine a conduit au ligand désiré (figure 2.17).

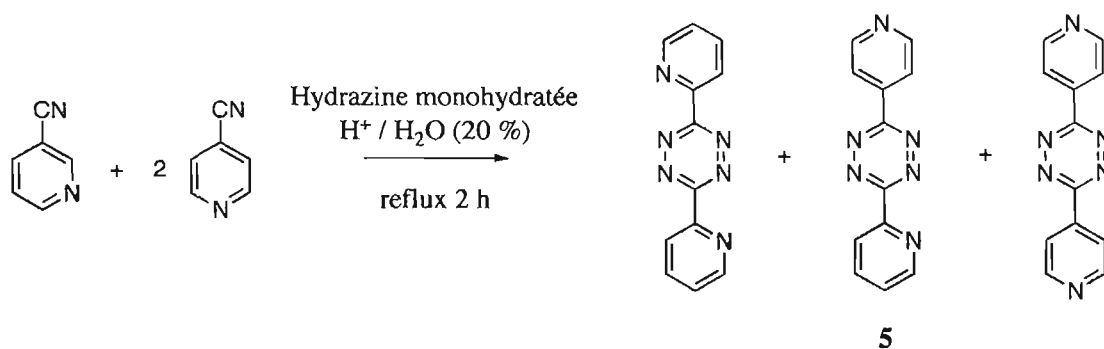


Figure 2.17 Synthèse de la 3-(2-pyridyl)-6-(4-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine

En somme, même si la voie diacylhydrazone est plus logique, le rendement global est supérieur à partir des nitriles. Il est important de considérer la nature de la pyridine du nitrile car ceci dicte le protocole à employer pour la synthèse d'une tétrazine donnée. Le protocole de Hupp donne de rendements acceptables pour les nitriles présentant un cycle aromatique, mais un autre protocole doit être employé avec les nitriles dérivés de la bipyridine ou de la terpyridine pour des raisons de solubilité.

2.2.2 Synthèse des complexes

Une fois les ligands synthétisés, les complexes ont pu être formés. Premièrement, l'analogue bipyridine a été complexé selon un protocole standard de reflux de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ et du ligand dans un mélange d'éthanol et d'eau.²⁶ Ce protocole n'a pas mené au produit désiré, mais plutôt à des mélanges difficilement séparables de tétrazine et d'oxadiazole (figure 2.18). L'utilisation d'éthanol sec mène aux mêmes produits. La décomposition de la tétrazine dans des complexes de ruthénium semblables a été rapporté.²⁷ Les produits d'hydrolyse rapportés dans cet article n'ont cependant pas été détectés par RMN ni pas MS dans notre cas. On s'attend à ce que les spectres RMN de la tétrazine et de l'oxadiazole soient très semblables, donc la spectrométrie de masse sert à l'identification des produits.

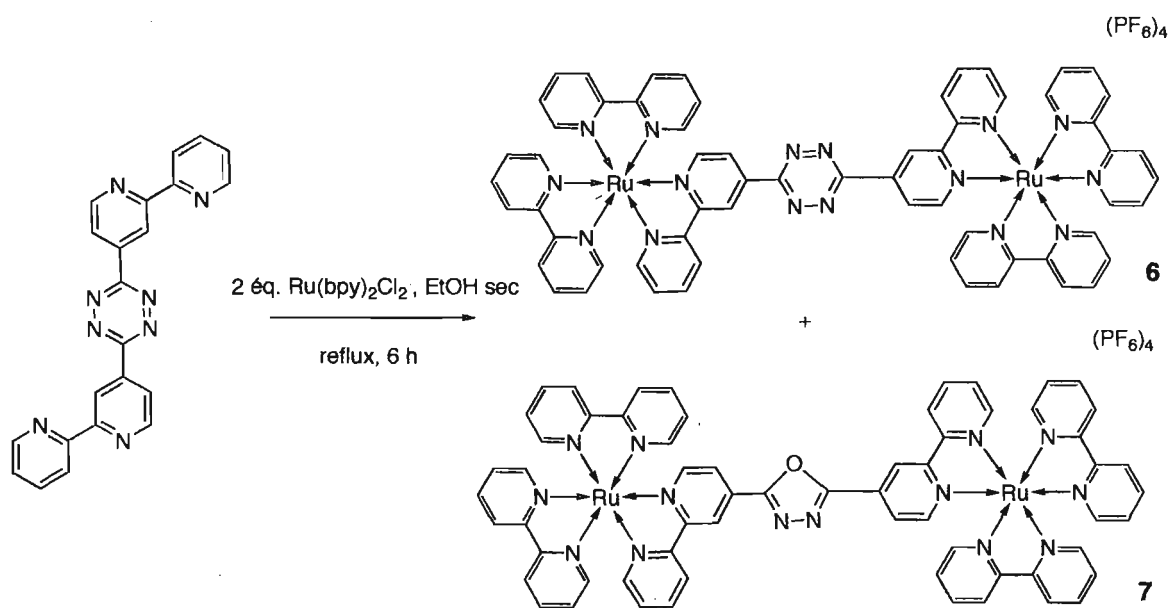


Figure 2.18 Tentative de synthèse du complexe de bpy-tétrazine

Par spectrométrie de masse, les signaux des ions $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, $[\text{M}-3\text{PF}_6]^{3+}$ et $[\text{M}-4\text{PF}_6]^{4+}$ de l'oxadiazole sont présents avec les distributions isotopiques attendues. Il y a aussi présence de signaux plus faibles correspondant à la tétrazine. Bien que le produit soit un mélange, il a été caractérisé. Il faudrait répéter la réaction sous azote afin d'éviter le réarrangement de la tétrazine.²⁸ Il se pourrait aussi que

lorsque la tétrazine est coordonnée de cette manière au ruthénium, elle se trouve plus vulnérable à l'attaque d'un nucléophile et aux réactions de réarrangement. Il se peut aussi que le ligand utilisé contenait une impureté. Compte tenu des faibles rendements pour la synthèse du ligand **2** et les multiples essais pour la complexation, une analyse élémentaire n'a pu être effectuée afin de confirmer la pureté du ligand.

Étant donné l'échec de la voie de synthèse classique, une stratégie de synthèse sur le complexe a été tentée. Cette stratégie permet dans certains cas d'effectuer une réaction difficile sous les conditions classiques ou d'améliorer le rendement de la réaction.²⁹

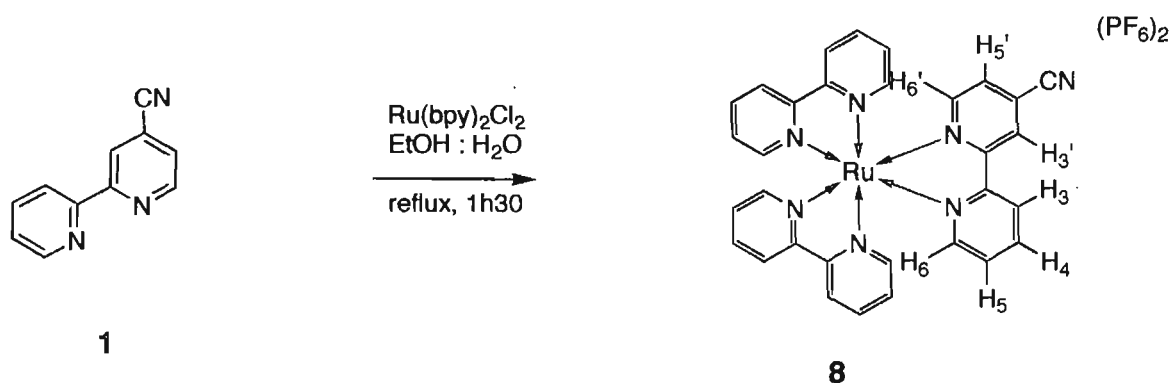


Figure 2.19 Formation du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2(4'\text{-CNbpy})$

La coordination directe de la 4-cyanobipyridine au $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ dans l'éthanol et l'eau a mené au produit désiré (figure 2.19). Ceci est surprenant puisque la réaction d'hydrolyse du nitrile en amide catalysée par un métal de transition est connue³⁰ et a aussi préalablement été observée par des membres du groupe pour d'autres nitriles. Lorsque cette réaction a été répétée, le spectre RMN du produit isolé présentait des signaux larges à 7,0 ppm et 6,5 ppm d'intensité variable. Ces pics pourraient indiquer la présence de carboxamide. Il semblerait qu'il y ait un équilibre entre l'amide et le nitrile (figure 2.20). Il existe plusieurs protocoles dans la littérature pour déshydrater des amides en nitriles. Dans le cas du complexe **8**, il suffit de s'assurer de bien sécher le produit au dessiccateur afin d'enlever le plus d'eau possible. Les deux complexes ne sont pas rapportés dans la littérature, donc ils ont été investigués de plus près.

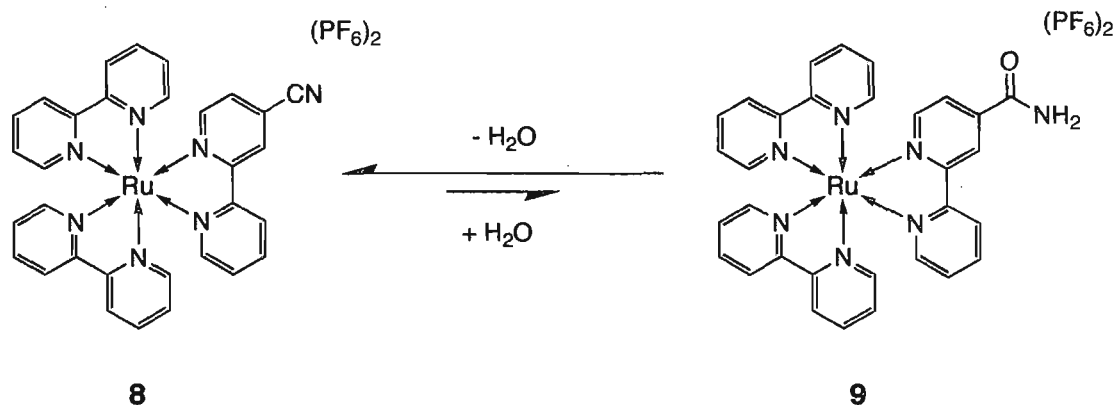


Figure 2.20 Équilibre proposé entre le cyano et le carboxamide

Des protocoles de cyanation du complexe chloro ont aussi été investigués. La réaction de cyanation catalytique est d'intérêt considérable dans la synthèse de molécules utilisés en chimie médicinale et aussi en chimie de coordination. En effet, l'incorporation d'un nitrile fortement électronégatif a un impact important sur les propriétés des complexes. En particulier, l'incorporation d'un nitrile au complexe $Ru(bpy)_3^{2+}$ mène à des temps de vie de l'état excité prolongés, une caractéristique très convoitée en photochimie.³¹ Le développement de protocoles de cyanation catalytique se fait surtout sur des systèmes organiques et est donc peu étudié sur des complexes. L'utilisation de $K_4Fe(CN)_6$ comme agent de cyanation a été investiguée sur nos complexes étant donné les résultats intéressants obtenus sur des systèmes organiques.³² L'hexacyanoferrate(II) constitue une source de cyanure aisément manipulée et à coût faible. Il est moins susceptible à l'hydrolyse en HCN par rapport au KCN ordinairement utilisé dans des cyanations. La réaction utilise un catalyseur de palladium et une phosphine. La nature de la phosphine a une influence importante sur l'activité du système. De façon générale, des phosphines fortement encombrées donnent des systèmes catalytiques très actifs. La phosphine de choix en ce moment pour des réaction de catalyse au palladium (couplage Buchwald-Hartwig, Suzuki, Sonogashira) est le dénommé SPHOS.³³ Le premier essai de cyanation a été effectué avec cette phosphine (figure 2.21) puisque les composés chloro sont d'habitude moins réactifs que les composés bromo dans des réactions de couplage de ce type.

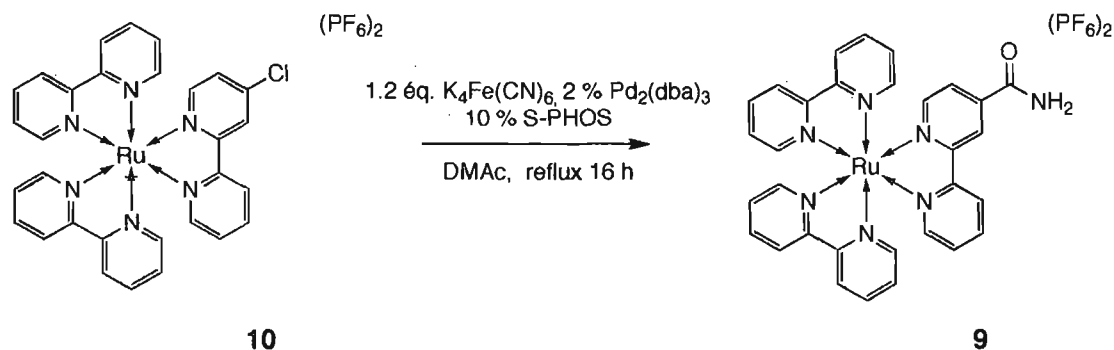


Figure 2.21 Cyanation catalytique du complexe de ruthénium **10** selon les conditions de Beller

Dans ces conditions, l'amide a été isolé en majorité après une purification sur colonne de silice. La réaction de cyanation a donc lieu avec le $K_4Fe(CN)_6$ comme source de cyanure, mais en prolongeant le temps de réaction, la majorité du produit a été hydrolysé. Un article publié récemment rapporte d'excellents rendements sans l'utilisation de phosphine, mais avec l'utilisation de base.³⁴ Cette réaction a été tentée sur le même substrat (figure 2.22).

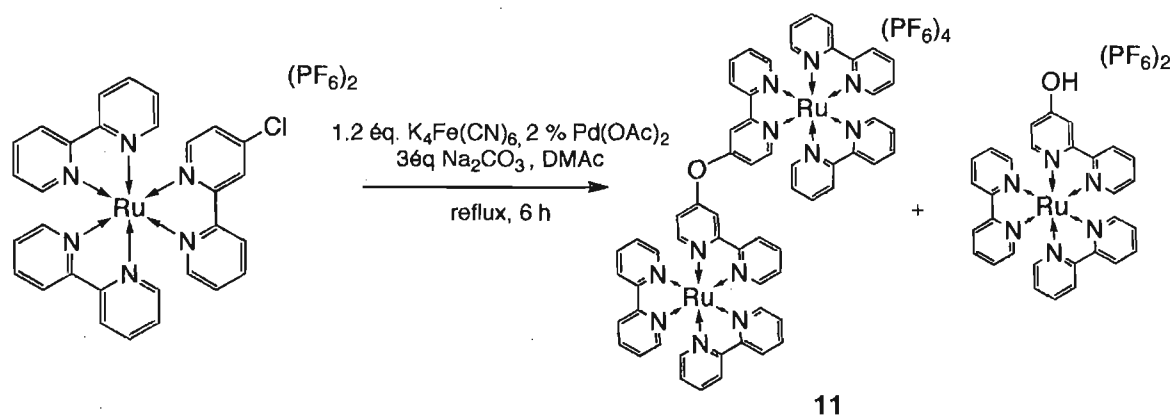


Figure 2.22 Cyanation catalytique du complexe **10** (ronde 2)

Dans ce cas, une espèce bimétallique a été isolée. En présence de base et à haute température, la fonction chloro est hydrolysée en hydroxyle, une réaction connue.³⁵ En présence d'acétate de palladium, il est possible d'effectuer une réaction de couplage afin de mener au produit bimétallique **11**. Ce produit a préalablement été rapporté dans la littérature³⁶, mais ceci constitue une autre voie pour la synthèse de

ce produit. La même réaction a été tentée sur l'analogue terpyridine et s'arrête à l'hydroxyterpyridine, un produit préalablement rapporté dans la littérature et obtenu dans des conditions de couplage Suzuki semblables.³⁷ La réaction de cyanation est donc versatile puisque le changement subtil de conditions mène à des produits différents avec de bons rendements.

Ensuite, la formation de tétrazine sur le complexe a été tentée. Vu que la conversion de l'amide en nitrile est réversible, il a été envisagé de simplement ajouter un agent asséchant afin de favoriser la formation du nitrile. Celui-ci pourra réagir avec l'hydrazine pour conduire au produit désiré. Ainsi, le nitrile est consommé, ce qui pousse l'équilibre vers la formation de nitrile par le principe de LeChâtelier. Le DMF a été utilisé comme solvant puisqu'il est polaire et solubilise bien les complexes. C'est aussi un solvant hygroscopique qui pourrait favoriser la déshydratation de l'amide. Le P_2O_5 a été utilisé comme agent de déshydratation. Après 1 heure à reflux, il y a évidence de formation de nouveaux produits par CCM. La réaction a été poursuivie pendant 16 heures jusqu'à ce que la tache correspondant à l'amide soit complètement disparue. Les deux nouvelles bandes ont été séparées et isolées par CCM préparative. Malheureusement, les deux bandes ne correspondent pas au produit désiré mais plutôt à des produits de réarrangement, d'après la RMN et la spectrométrie de masse (figure 2.23). Un produit aminotriazole semble s'être formé par réaction avec le solvant (DMF) qui est la seule source de carbone dans le milieu. En effet, la synthèse classique de la 4-amino-1,2,4-triazole implique la réaction de la formylhydrazine à haute température.³⁸ Le DMF décompose en acide formique en milieu acide et l'hydrazine est en excès dans la réaction, donc les conditions sont réunies pour former la 4-amino-1,2,4-triazole. Il s'agit possiblement de conditions trop acides pour la tétrazine qui résultent en sa décomposition. Les produits obtenus n'ont pas été caractérisés davantage.

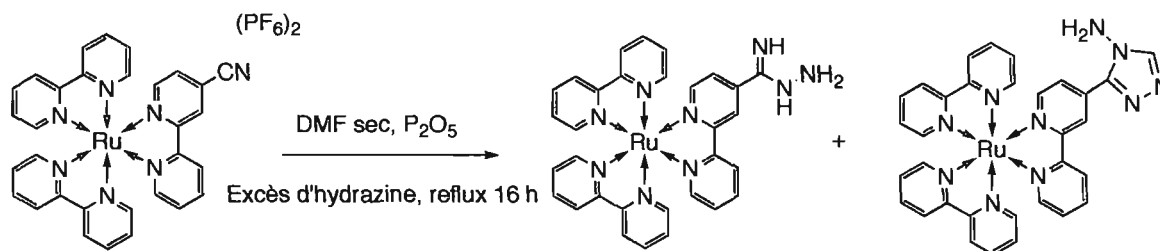


Figure 2.23 Tentative de formation de tétrazine sur le complexe à partir du nitrile

Le prochain au bâton a été l'analogue terpyridine. Étant donné l'échec de la synthèse avec la bipyridine, il a été pensé qu'un temps de réaction court pourrait défavoriser les réactions de décomposition de la tétrazine. Un protocole de complexation aux micro-ondes a donc été tenté. Ces protocoles réduisent significativement le temps de réaction et de plus, donnent souvent des rendements élevés.³⁹ Le produit désiré n'a pas été observé par CCM, possiblement à cause de la faible solubilité du ligand. En effet, seul le complexe homoleptique a été isolé dans ces conditions.

Pour contourner le problème de la faible solubilité du ligand, une stratégie de complexation de métal de première rangée a été employée. Le fer, l'élément au-dessus du ruthénium dans le tableau périodique a été utilisé pour former un complexe cible. Les métaux de deuxième rangée (Ru, Rh, Pd) sont typiquement inertes vis-à-vis la substitution de ligand et c'est pourquoi il faut chauffer à reflux pour synthétiser leurs complexes. Par contraste, les complexations de métaux de première rangée se font à la température de la pièce. Cette voie de synthèse permet de savoir si la température joue un rôle dans les réactions de réarrangement et de décomposition de la tétrazine pour cette famille de complexes. De plus, comparés aux complexes homoleptiques, les complexes hétéroleptiques de fer de la terpyridine sont rares dans la littérature. Une stratégie de la littérature a été employée pour synthétiser le complexe désiré.⁴⁰

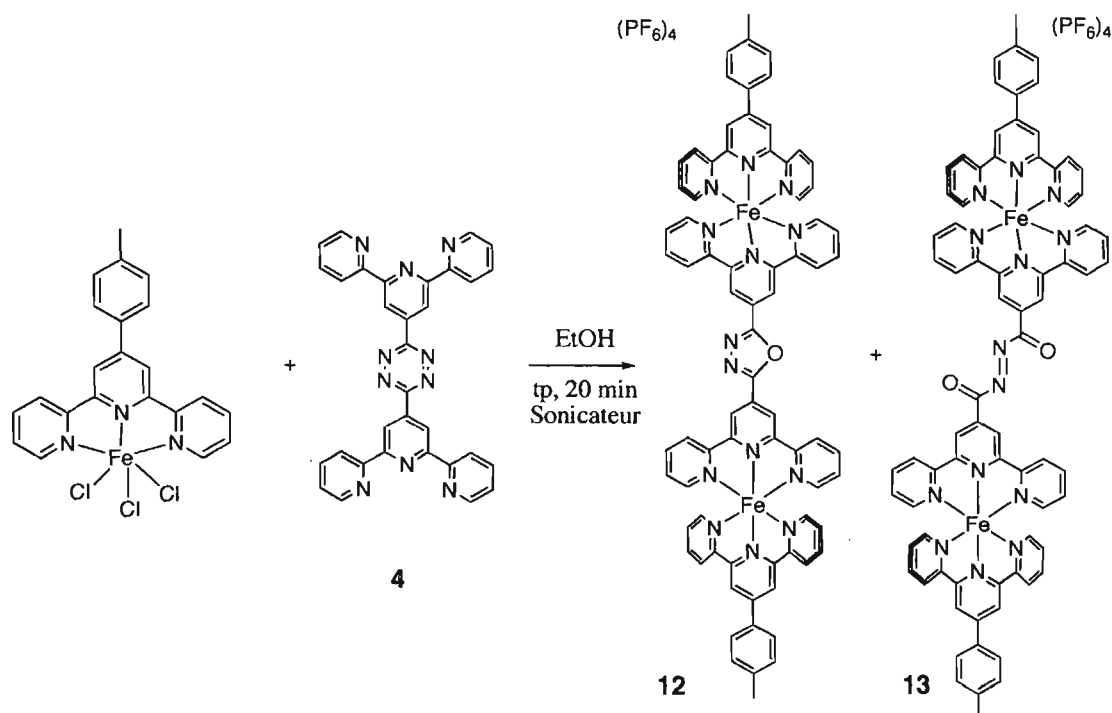


Figure 2.24 Synthèse du complexe bimétallique hétéroleptique de fer

La réaction a mené à un mélange de deux produits de réarrangement du cycle tétrazine central, soit l'oxadiazole et l'acyle d'hydrazine (figure 2.24). Ces deux produits ont été identifiés par spectrométrie de masse et la RMN confirme la présence de deux produits.

Suite à l'échec de la synthèse de complexe présentant une tétrazine libre, la synthèse de complexe de tétrazine directement coordonnée à un métal a été réalisée. Le ligand symétrique 2-pyridyle de la tétrazine a d'abord été utilisé pour la synthèse des complexes bimétalliques cibles, puisque c'est le ligand le plus étudié en chimie de coordination et la comparaison avec des résultats de la littérature est donc possible.³ Les complexes ont été synthétisés par une voie classique pour les complexes polypyridyles de ruthénium.⁴¹ Dans le cas du ligand symétrique, qui présente deux sites de coordinations identiques, un temps réactionnel court (2 heures) et un léger excès de ligand aide à minimiser la formation du complexe bimétallique (figure 2.25).

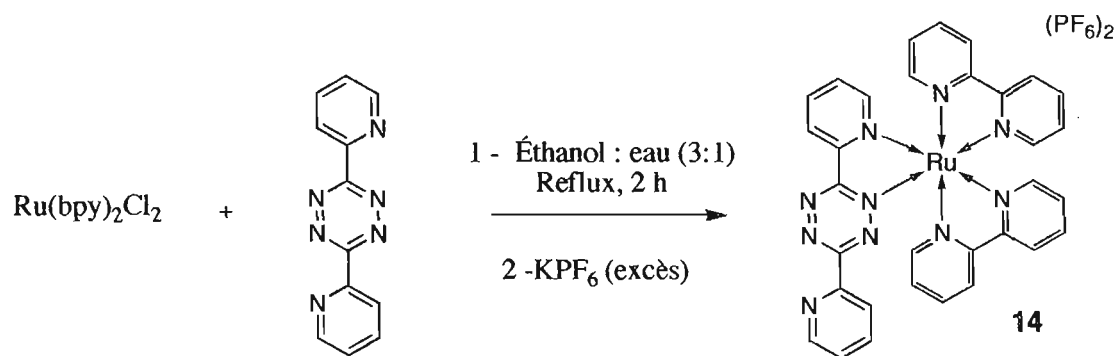


Figure 2.25 Synthèse du complexe monométallique **14**

Celui-ci est aisément séparé du complexe monométallique par chromatographie à cause de la différence de charge entre les deux complexes. Cette précaution n'est pas nécessaire pour les ligands non-symétriques puisqu'ils comportent un seul site de coordination bidentate. Pour la synthèse des complexes de platine, le précurseur $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ a été utilisé avec succès selon une procédure de la littérature pour des complexes semblables (figure 2.26).⁴²

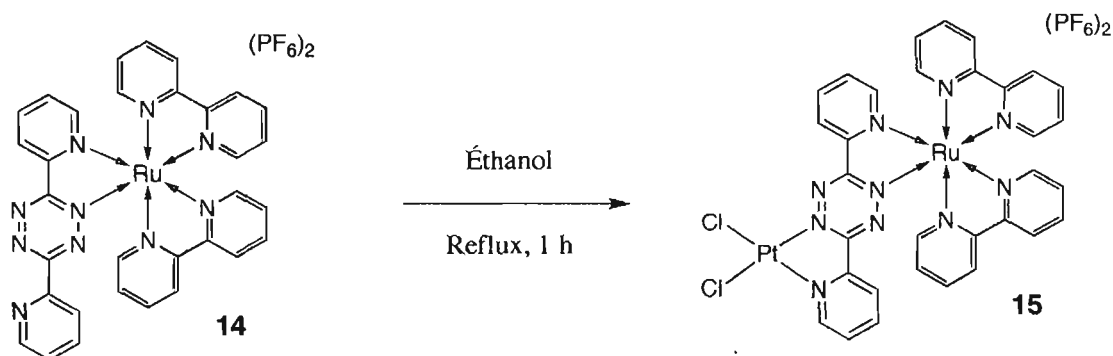


Figure 2.26 Synthèse du complexe hétérobimétallique **15**

La purification du complexe se fait par lavage à l'éthanol puisque la labilité des liens Pt-Cl rend les complexes instables sur silice. Une option de purification additionnelle est l'utilisation de *Sephadex* comme support solide pour la chromatographie. La synthèse d'un complexe trimétallique a été tentée avec le ligand non-symétrique **5** sans succès. Le précurseur monométallique ne se coordonne ni au platine ni au palladium dans les conditions expérimentales.

2.2.3 Caractérisation – Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN du proton permet de caractériser les complexes métalliques comme il est possible avec des molécules purement organiques à condition que le complexe soit diamagnétique, ce qui est le cas pour la majorité des molécules étudiées dans ce mémoire.

Tous les ligands et leurs complexes présentent leurs signaux dans la région aromatique du spectre. Les données de spectroscopie ^1H RMN pour les ligands et complexes reliés à la tétrazine non-coordonnée à un métal (figure 2.27) sont présentés au tableau 2.1. Les signaux 3' et 5' du ligand **2** portant la tétrazine sont fortement déblindés par rapport au précurseur **1** à cause de la formation de liens hydrogène de ces protons avec les azotes de la tétrazine. La tétrazine **4** n'a pas été caractérisée par RMN puisqu'elle n'est pas suffisamment soluble. Ensuite, lorsque le ligand est complexé au métal, les déplacements chimiques des protons changent puisque le ligand doit adopter une conformation *cis* par rapport aux azotes des pyridines. Ainsi, le signal 3' de la bipyridine substituée du complexe **8** est légèrement déblindé par rapport au ligand libre **1**. Les signaux du ligand complexé sont en général déblindés à cause de la présence du métal, mais les signaux 6', 5 et 6 sont significativement blindés puisqu'ils se trouvent dans les cônes d'anisotropie des bipyridines avoisinantes.

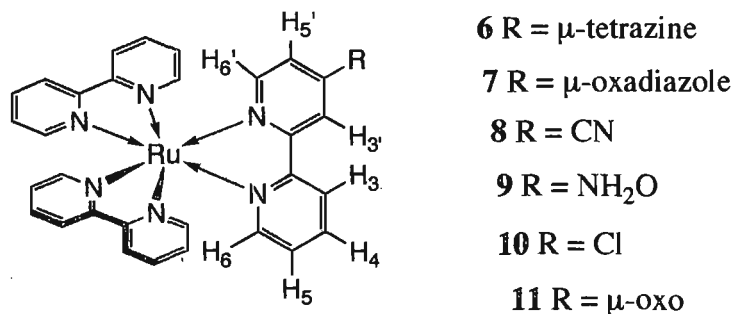


Figure 2.27 Complexes dérivés de la $\text{Ru}(\text{bpy})_2(4'\text{bpy})$ synthétisés dans ce chapitre avec étiquettes RMN ^1H

Tableau 2.1 Déplacements chimiques des composés dérivés de la bipyridine mesurés dans l'acétonitrile

Composé	3'	5'	6'	3	4	5	6	3 bpy	4 bpy	5 bpy	6 bpy
1 ^a	8,72	7,52	8,42	8,67	7,40	7,87	8,83	-	-	-	-
2 ^a	9,68	9,01	8,50	8,79	7,40	7,89	8,53	-	-	-	-
6	9,00		8,72					8,50	8,15-8,00	7,50-7,40	7,85-7,70
7	9,10		8,75					8,50	8,15-8,00	7,50-7,40	7,85-7,70
8	8,80	7,70	7,90	8,63	8,00-7,90	7,50-7,40	7,60	8,40	8,10-7,90	7,45-7,30	7,70-7,50
9	7,60	6,60	7,08	8,50	8,00	7,45-7,35	7,90	8,52-8,45	8,10-8,00	7,45-7,35	7,88-7,70
10	8,60	7,40	7,62	8,50	8,10-8,00	7,40	7,70	8,50	8,10-8,00	7,45-7,35	7,80-7,70
11	8,22	7,10	7,82	8,40	8,00	7,75	7,65	8,50	8,10-8,00	7,45-7,35	7,75-7,60

a) Spectre mesuré dans CDCl₃

Les complexes dans la série de dérivés Ru(bpy)₂(L) forment des énantiomères Λ et Δ et les composés synthétisés dans ce chapitre ont été obtenus sous forme de mélanges racémiques. Les propriétés spectroscopiques des énantiomères sont identiques, donc ceci ne pose pas problème. Les spectres des complexes sont compliqués puisque les complexes possèdent tous une symétrie octaédrique tordue C₁. On s'attend donc à observer un signal individuel pour chaque proton. Les spectres ont été assignés à l'aide d'une analyse comparative. Les signaux des anneaux bipyridines se trouvent à des déplacement chimiques similaires pour tous les composés puisque l'environnement chimique pour les molécules est très semblable autour des bipyridines (figure 2.28). Les signaux des bipyridines peuvent être assignés puisque les complexes présentent un profil caractéristique des complexes de bipyridines. Les signaux H_{3bpy} et H_{4bpy} sont relativement voisins les uns des autres et sont plus blindés que H_{6bpy} et H_{5bpy}, qui sont plus dispersés.³⁵

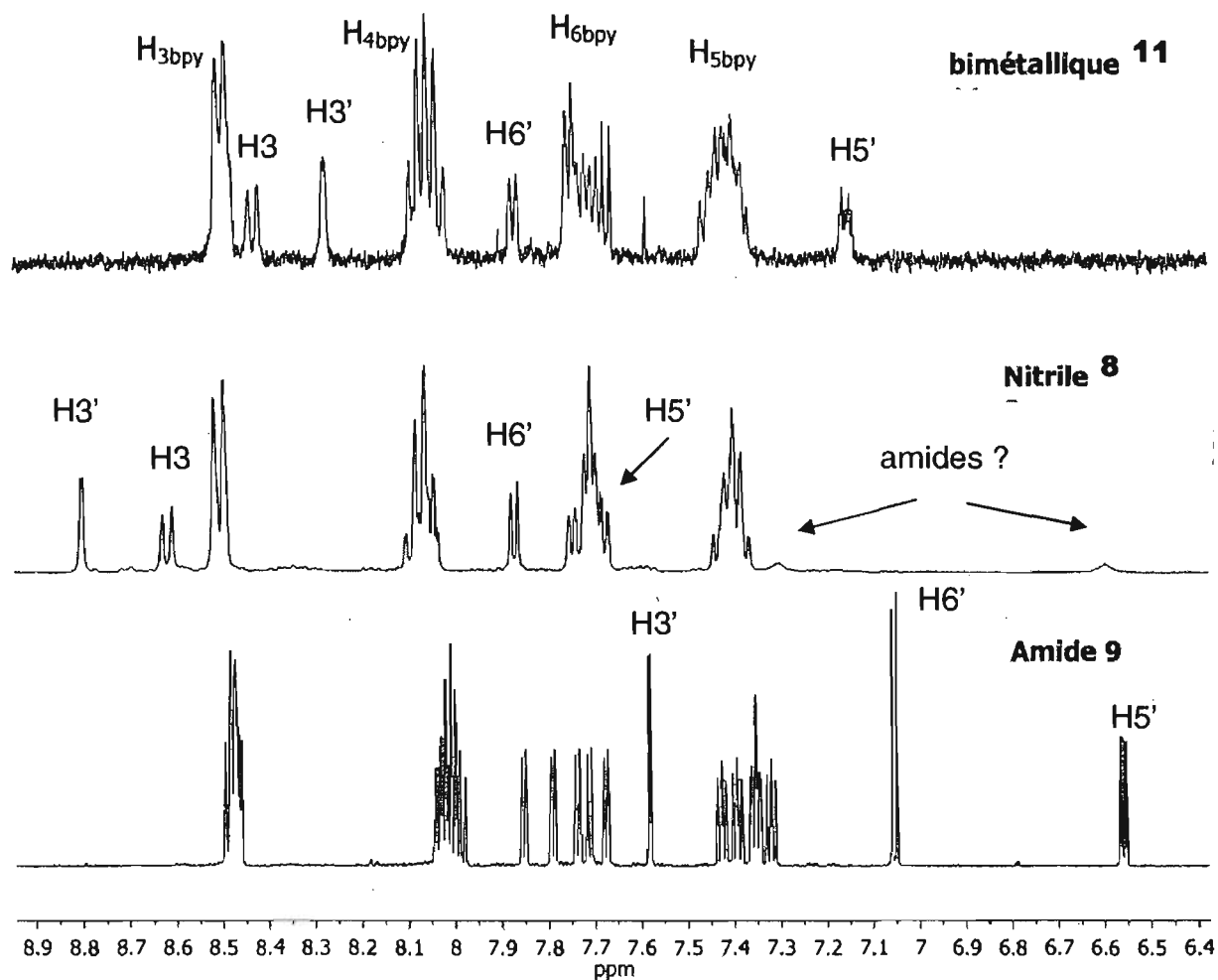


Figure 2.28 Comparaison des spectres RMN des composés dérivés de $\text{Ru}(\text{bpy})_2(4'\text{bpy})$

Pour les complexes de la tétrazine **6** et l'oxadiazole **7**, une purification par chromatographie a été tentée, mais les fractions isolées contenaient toujours deux produits. Ainsi, seulement une caractérisation partielle est donnée pour ces complexes au tableau 2.1. Les spectres RMN obtenus montrent qu'il s'agit d'un mélange puisque deux singulets sont présents vers 9 ppm. Ces deux signaux sont assignés aux protons 3' de l'oxadiazole à 9,1 ppm (majoritaire) et la tétrazine à 9,0 ppm (minoritaire). Selon les intégrations de ces signaux et d'après l'intensité des signaux en MS, les complexes **6** et **7** seraient respectivement présents dans un ratio 1 : 2.

Les signaux intéressants qui permettent d'identifier les molécules cibles sont les signaux de l'anneau substitué, soit les signaux 3', 5' et 6'. Le complexe **8** portant un nitrile en position 4' présente un signal diagnostique à 8,8 ppm correspondant au proton 3' ainsi déblindé (figure 2.28). Pour l'amide **9** ce signal se retrouve par contre fortement blindé à 7,60 ppm à cause de l'oxygène et l'amine électroriche de l'amide. La présence d'amide dans le spectre du nitrile est facilement décelable par des signaux larges à 7 ppm et 6,5 ppm qui correspondent aux proton 5' et 6' sur l'amide (figure 2.28). Ces signaux peuvent cependant être trompeurs. Comme présenté dans la figure 2.20, la réaction d'hydratation du nitrile pour former l'amide est un équilibre qui peut s'établir en présence de traces d'eau. Le solvant utilisé pour l'acquisition de spectres RMN est l'acétonitrile, un solvant hygroscopique. De plus, ces signaux sont larges, ce qui suggère un processus dynamique sur l'échelle temporelle de la spectroscopie RMN. L'intégration de ces signaux n'est donc pas une bonne indication de la quantité d'amide dans le produit synthétisé. La spectroscopie IR est une bonne technique pour distinguer entre le nitrile et l'amide pour ce complexe. La bande du nitrile vers 2238 cm^{-1} est un meilleur outil pour identifier le produit obtenu.

Les composés dérivés de la terpyridine présentent un spectre plus simple que les analogues bipyridine. En effet, ces composés ne forment pas d'énantiomères. Ainsi, deux ligand entourent le métal au lieu de trois, ce qui rend possible une symétrie se rapprochant de C_2 et simplifie le spectre (figure 2.29). Les résultats de caractérisation RMN ^1H sont présentés au tableau 2.2.

Tableau 2.2 Déplacements chimiques des complexes de Ru hétéroleptiques dérivés de la terpyridine mesurés dans l'acétonitrile

Composé	4'-Rtpy					tolyltpy							
	3,3''	4,4''	5,5''	6,6''	3',5'	3,3''	4,4''	5,5''	6,6''	3',5'	a	b	-Me
4^a	8,70	7,48	7,90	8,60	8,80	-	-	-	-	-	-	-	-
14	8,63	7,95	7,26	7,49	9,05	8,52	7,92	7,14	7,30	9,00	7,58	8,10	2,54
15	8,62	7,95	7,15	7,44	8,98	8,49	7,92	7,18	7,37	8,85	7,58	8,10	2,53
16	8,61	7,88	7,10	7,47	8,34	8,38	7,92	7,19	7,37	8,95	7,56	8,08	2,53

a) Spectre mesuré dans CDCl₃

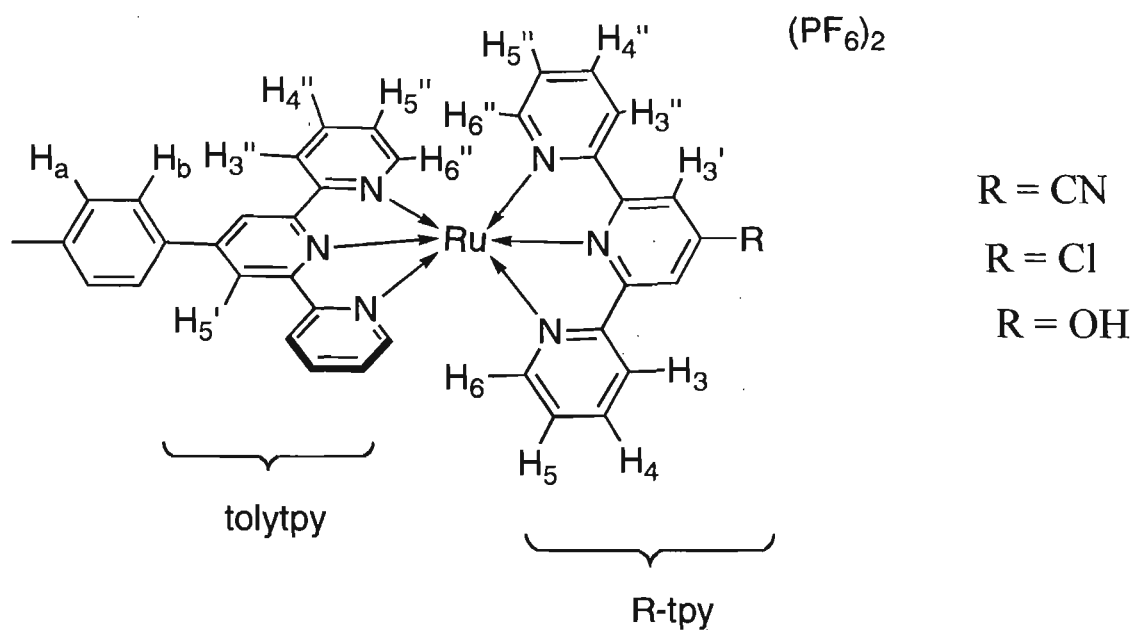


Figure 2.29 Complexes dérivés de type (tolyltpy)Ru(4'-tpy) décrits dans ce chapitre avec étiquettes RMN ¹H

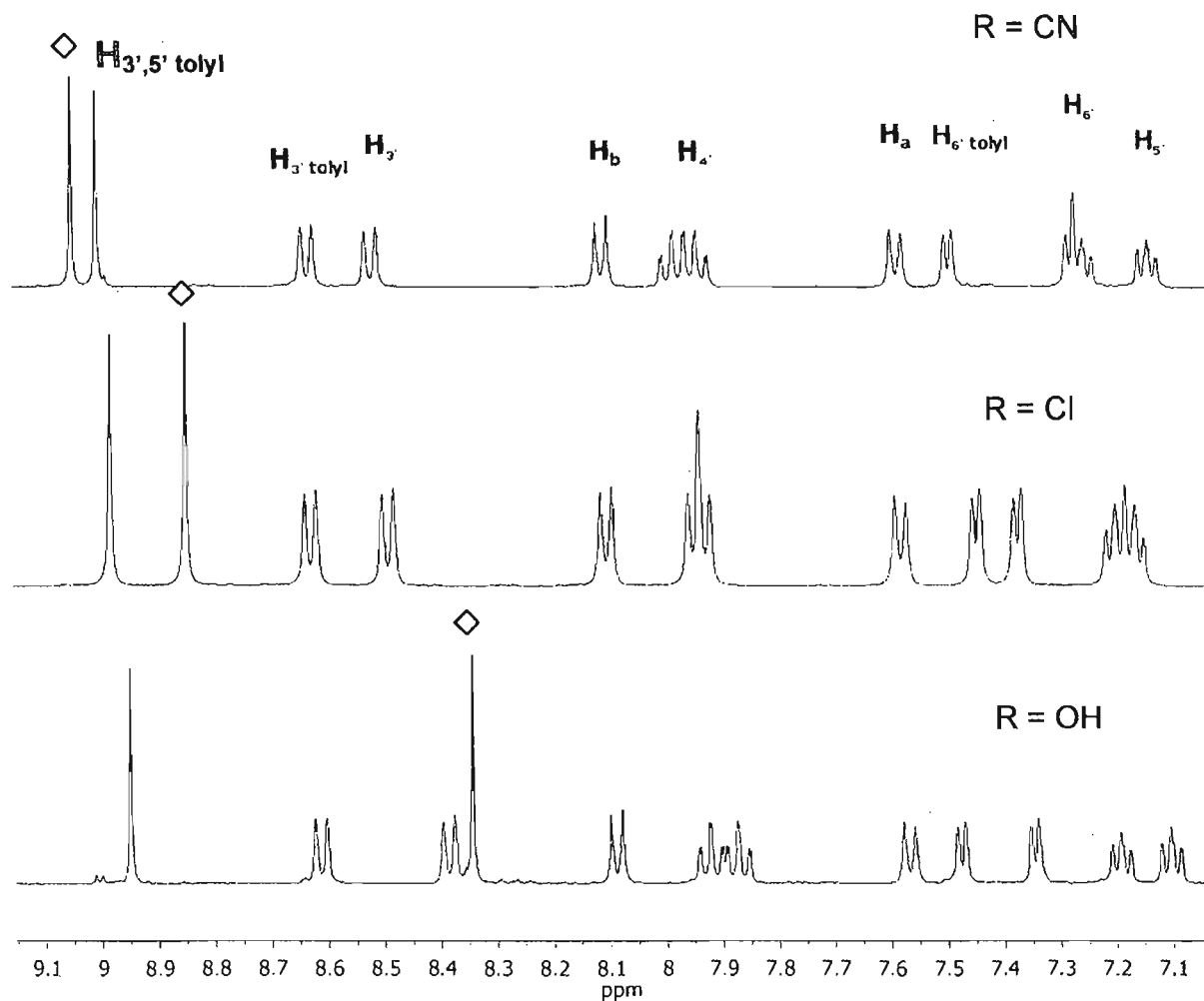


Figure 2.30 Comparaison des spectres RMN des différents complexes hétéroleptiques de type (tolyltpy)Ru(4'-tpy) décrits dans ce chapitre

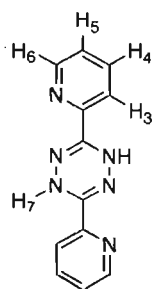
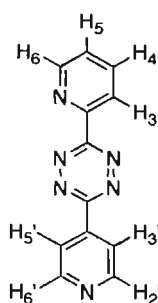
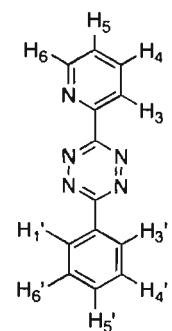
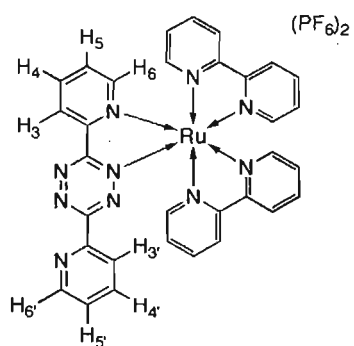
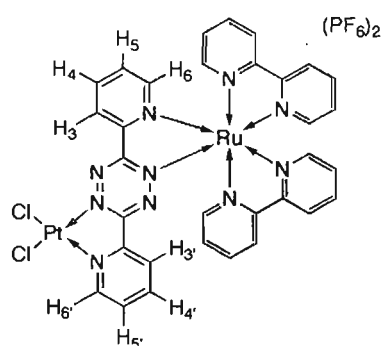
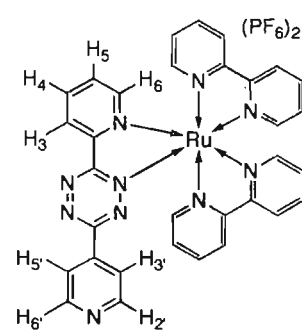
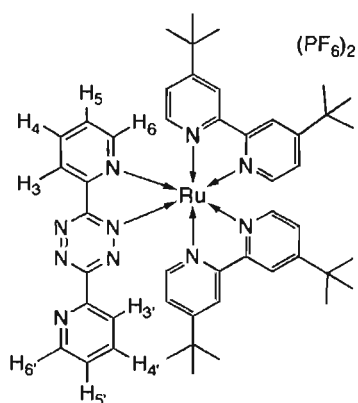
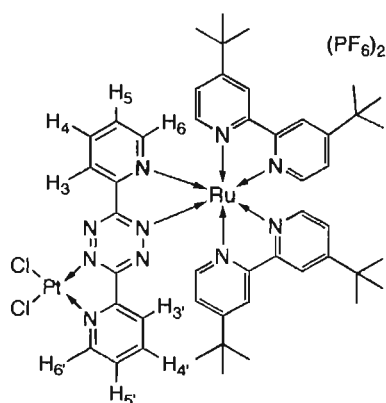
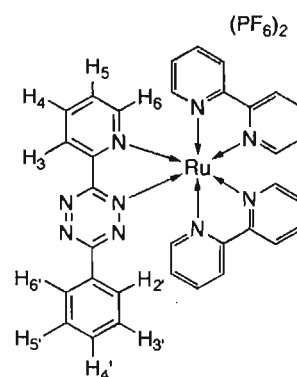
Les complexes hétéroleptiques synthétisés présentent des spectres RMN semblables (figure 2.30). La position du sigulet correspondant aux protons H_{3',5'} du ligand terpyridine substitué en 4' aide à distinguer les trois complexes. Ce sont ces protons qui se trouvent à proximité de la substitution en 4' et sont donc les plus influencés. Aussi, ce signal donne une indication de la pureté du produit obtenu. Dans le cas du complexe hydrolysé de fer (voir figure 2.24), le spectre présente 3 singulets entre 8,5 et 9,2 ppm, alors qu'on s'attend à observer 2 signaux pour le produit symétrique attendu. Ceci indique que la solution contient plus qu'un produit, donc est impur.

Tous les ligands et complexes de tétrazine coordonnée à un métal (figure 2.31) ont été caractérisés par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C dans l'acétonitrile, sauf exceptions notées (tableau 2.3).

Tableau 2.3 Déplacements chimiques ^1H NMR des ligands et complexes de tétrazine coordonnée à un métal

Composé	3	4	5	6	3'	4'	5'	6'	7,7'
H₂bptz	8,60	7,46	7,87	8,05	8,60	7,46	7,87	8,05	8,55
bptz	8,71	7,95	7,50	8,95	8,71	7,95	7,50	8,95	-
2p6phtz^a	8,70	8,00	7,57	8,97	8,72-8,68	7,7-7,6	7,7-7,6	7,7-7,6	-
5^a	9,00	7,61	8,04	8,75	8,96	-	8,96	8,54	-
14	8,94	8,28	7,72	7,88	7,86	7,94	7,65-7,55	8,80	-
15	8,75	8,25	7,75	7,80	7,50	8,32	7,95	9,68	-
16	8,94	8,25	7,72	7,86	7,81	-	7,81	8,78	-
17	8,92	8,22	7,71	7,85	7,82	7,88	7,70	8,77	-
18	8,71	8,25	7,76	7,75	7,42	8,22	7,95	9,68	-
19	8,90	8,22	7,67	7,85	7,45-7,70	7,45-7,70	7,45-7,70	8,00	-

a) Dans CDCl_3

**H₂bptz****5****2p6phtz****14****15****16****17****18****19**

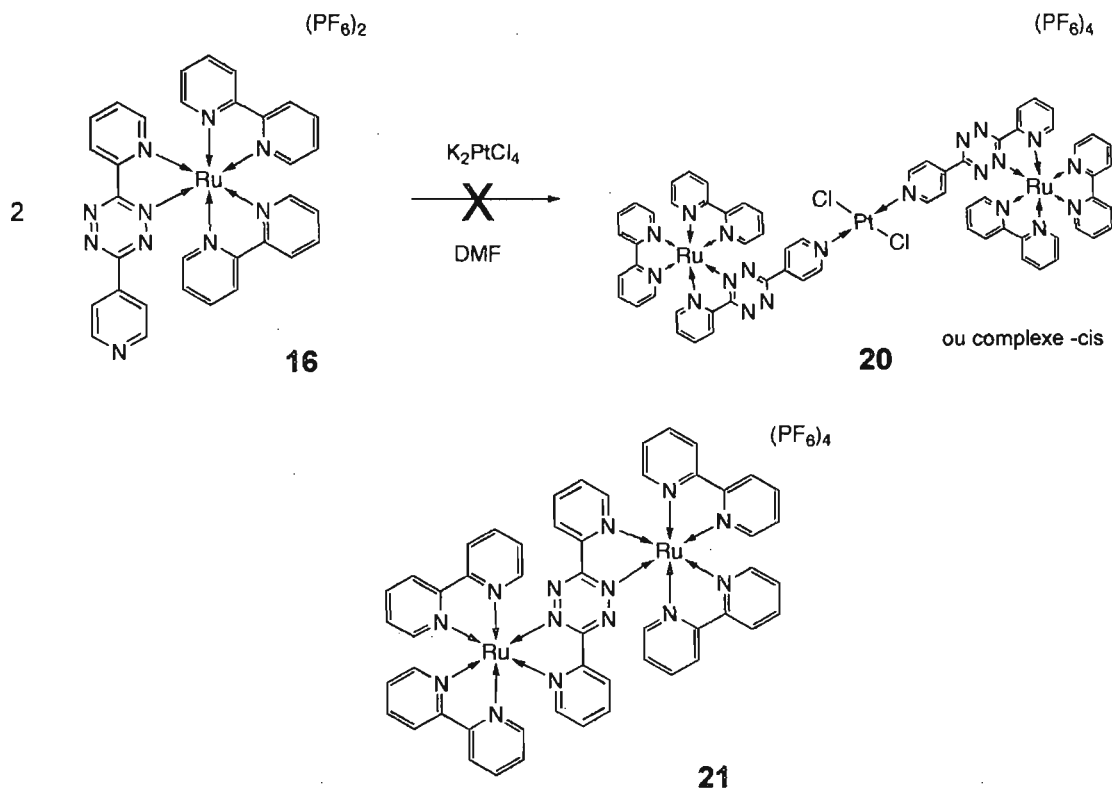


Figure 2.31 Ligands et complexes de tétrazine avec étiquettes RMN 1H

L'assignation complète des signaux RMN de cette molécule est non-triviale à cause des signaux des bipyridines qui compliquent considérablement le spectre. En effet, les complexes présentent 24 signaux sur une plage de 1,6 ppm. Pour cette raison, dans la littérature, l'assignation complète des spectres 1H des composés de tétrazine comportant des bipyridines comme ligands auxiliaires est rarement rapportée. L'assignation complète est cependant possible par une étude comparative de complexes analogues et l'acquisition des spectres proton et COSY sur un spectromètre à 700 MHz afin d'obtenir une résolution suffisante entre les signaux. Les spectres des ligands sont assignés par les constantes de couplages typiques des pyridines.⁴³ Fait notable, les déplacements chimiques sont différents pour la forme dihydro et la forme réduite de la 2-pyridyl-tétrazine, surtout pour le signal H_6 de la pyridine (tableau 2.3). La différence vient du fait que la forme réduite de la tétrazine est plane tandis que la forme dihydro adopte une conformation coudée puisqu'il s'agit dans ce cas d'un système antiaromatique cyclique à 8 électrons π qui se stabilise en adoptant une conformation tordue.^{44,45}

Pour les complexes, de façon générale, la coordination du fragment $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ déblindé les signaux de la pyridine de 0,20-0,25 ppm. Par contre, le signal H_6 est blindé parce qu'il est figé dans une position qui le pointe vers le cône d'anisotropie d'un anneau bipyridine (figure 2.32). Le signal $\text{H}_{3'}$ est aussi fortement blindé par rapport au ligand libre. En examinant la géométrie de la molécule à l'état solide pour un complexe analogue, on voit que le proton $\text{H}_{3'}$ pointe aussi vers un cône d'anisotropie d'une bipyridine.

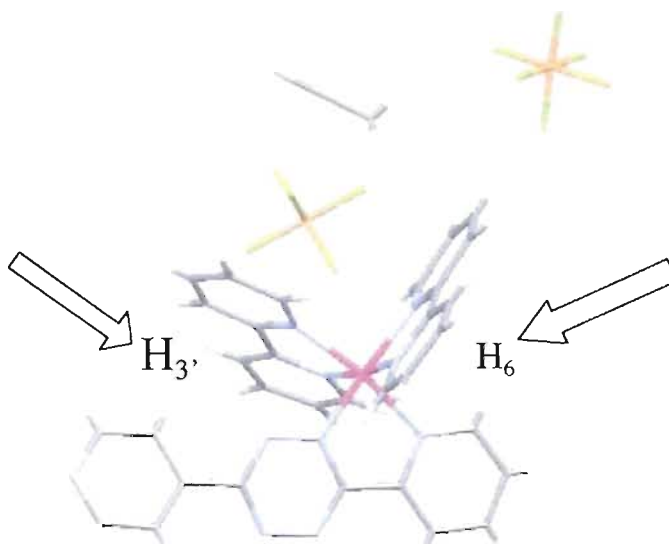


Figure 2.32 Modèle bâtonnets du complexe **16** montrant le déblindage des protons H_6 et $\text{H}_{3'}$ de la tétrazine

Pour ce qui est du complexe bimétallique cible, l'aspect le plus frappant du spectre de proton est la présence du signal à 9,4 ppm, qui confirme la coordination au fragment PtCl_2 plan-carré. Le signal $\text{H}_{6'}$ se trouve ainsi à proximité d'un chloro qui le déblindé de 0,8 ppm, le démarquant nettement des autres signaux (figure 2.33). Les signaux H_3 et H_6 de la pyridine coordonnée au ruthénium sont blindés par rapport au complexe **14**. Aussi, les signaux $\text{H}_{4'}$ et $\text{H}_{5'}$ sont déblindés d'environ 0,4 ppm. Ceci reflète l'influence du fragment PtCl_2 électroattracteur sur le complexe et

l'impossibilité de rétrodonation vers les ligands chloro par rapport aux ligands bipyridine.

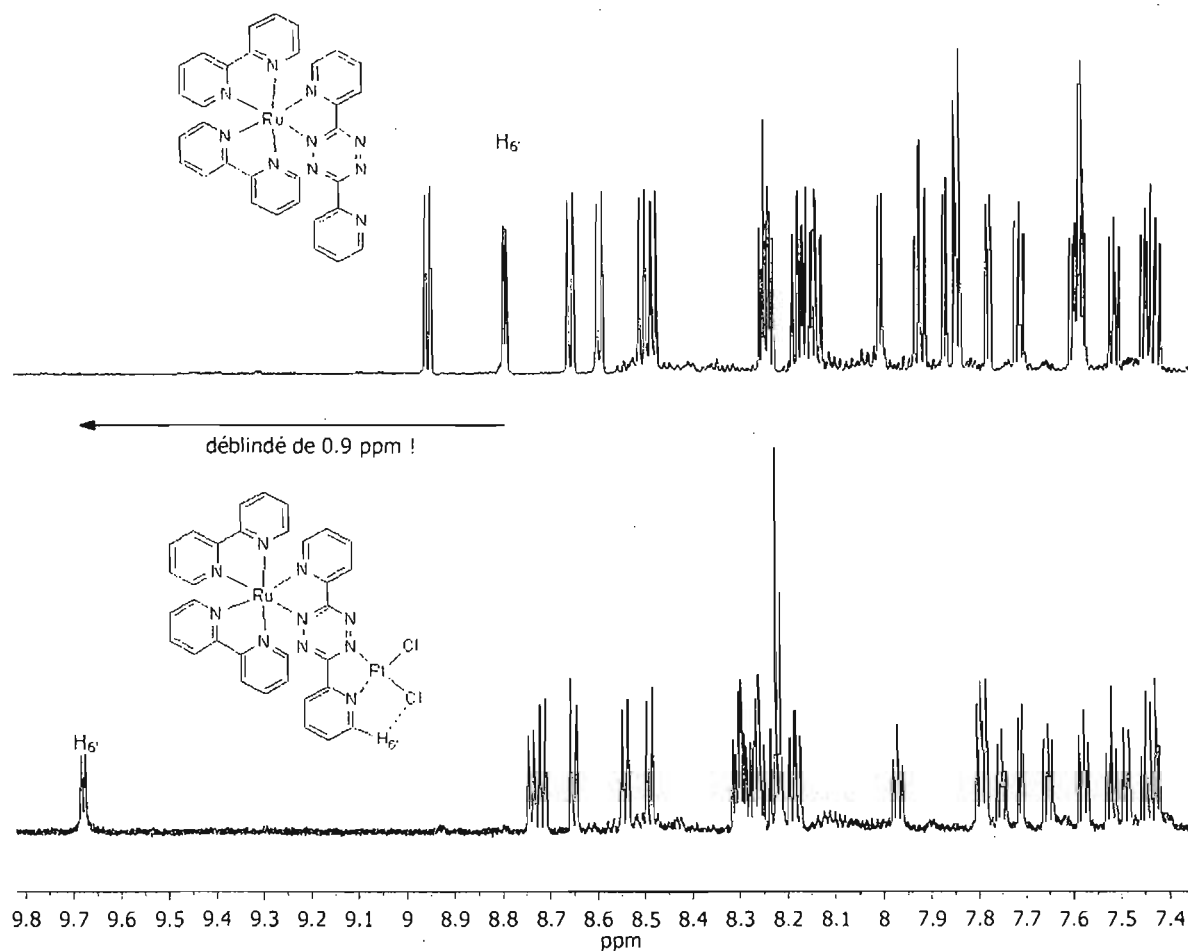


Figure 2.33 Comparaison des spectres RMN 700 MHz du complexe mononucléaire **14** et hétérobinucléaire **15**

L'analogue tBu-bpy aide à assigner les signaux puisqu'il simplifie le spectre. Le complexe monométallique **17** présente des signaux semblables aux autres complexes monométalliques. Les signaux des bipyridines sont légèrement déplacés à cause des *tert*-butyles qui blindent légèrement (0,2 ppm) les signaux 5 tBu-bpy et 6 tBu-bpy.

2.2.4 Cristallographie

Des cristaux de qualité cristallographique ont été obtenus pour deux composés de ce chapitre, soient le ligand **5** (figure 2.34) et le complexe **16** (figure 2.35). Les données cristallographiques se trouvent dans le tableau suivant :

Tableau 2.4 Données cristallographiques recueillies à 100 K

Composé	5	16
Formule empirique	C ₁₃ H ₉ N ₅	C ₃₄ H ₂₇ F ₁₂ N ₁₁ P ₂ Ru
Masse moléculaire	235,25	980,68
Système cristallin	Monoclinique	Triclinique
Groupe spatial	P2 ₁ /n	P-1
Longueur d'onde/Å	1,54178	1,54178
<i>a</i> /Å	5,313(3)	10,324(6)
<i>b</i> /Å	5,2867(3)	13,521(8)
<i>c</i> /Å	18,905(1)	14,264(8)
α /°	90	89,50(2)
β /°	91,94(4)	70,25(2)
γ /°	90	86,28(2)
<i>V</i> /Å ³	530,7(5)	1869,2(19)
Z	2	2
D _{calc} /g cm ⁻³	1,472	1,742
μ /mm ⁻¹	0,769	5,157
Dimensions du cristal/mm	0,24 x 0,10 x 0,03	0,16 x 0,08 x 0,08
F(000)	244	980
θ_{max} /°	67,86	67,06
R(int)	0,036	0,025
R	0,0419	0,0506
wR2	0,1116	0,1178

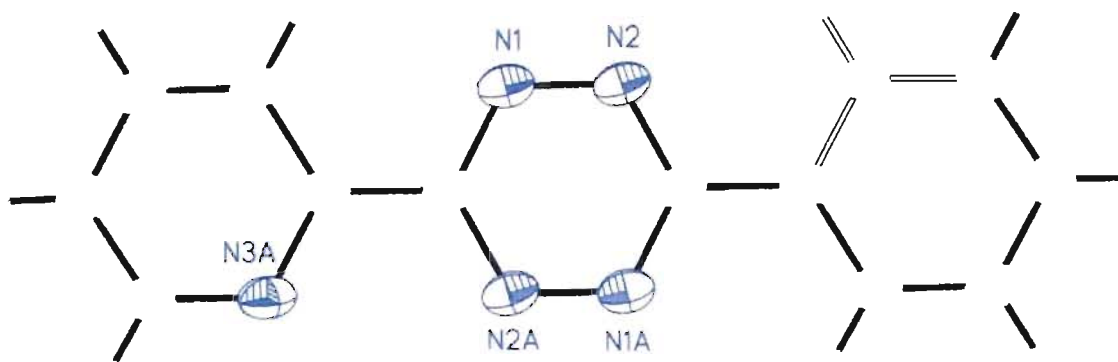


Figure 2.34 Diagramme ORTEP (ellipsoïdes à 50% de probabilité) de la tétrazine non-symétrique **5** (les atomes désordonnés N3 et C7A ont été supprimés)

Le ligand **5** présente des longueurs de liaisons semblables pour l'anneau tétrazine central d'environ 1,34 Å, des valeurs typiques pour la forme oxydée de la tétrazine.³ La molécule est essentiellement plane, présentant des angles de torsion très proches de 180° entre l'anneau tétrazine et les anneaux substituants en position 3 et 6. La molécule ne forme pas de liens hydrogène et s'empile de façon à maximiser les interactions π - π des anneaux aromatiques avec des distances de 3,6 Å entre les plans formés par les molécules. Enfin, la structure a été résolue dans un groupe d'espace centrosymétrique malgré le fait qu'il s'agisse d'une molécule non-symétrique. Lors de l'affinement de la structure, la densité électronique en C7 était trop haute pour un carbone et trop basse pour l'azote, mais concordait très bien si l'atome était modélisé comme un demi-carbone et un demi-azote.

Tableau 2.5 Distances interatomiques (Å) et angles (deg) choisis pour le ligand **3**

N(1)-N(2)	1,318(2)
N(2)-C(1)	1,351(2)
C(1)-N(1A)	1,346(2)
N(2)-C(1)-C(2)-C(7)	0,0(2)
N(3A)-C(2A)-C(1A)-N(2A)	180,0(2)

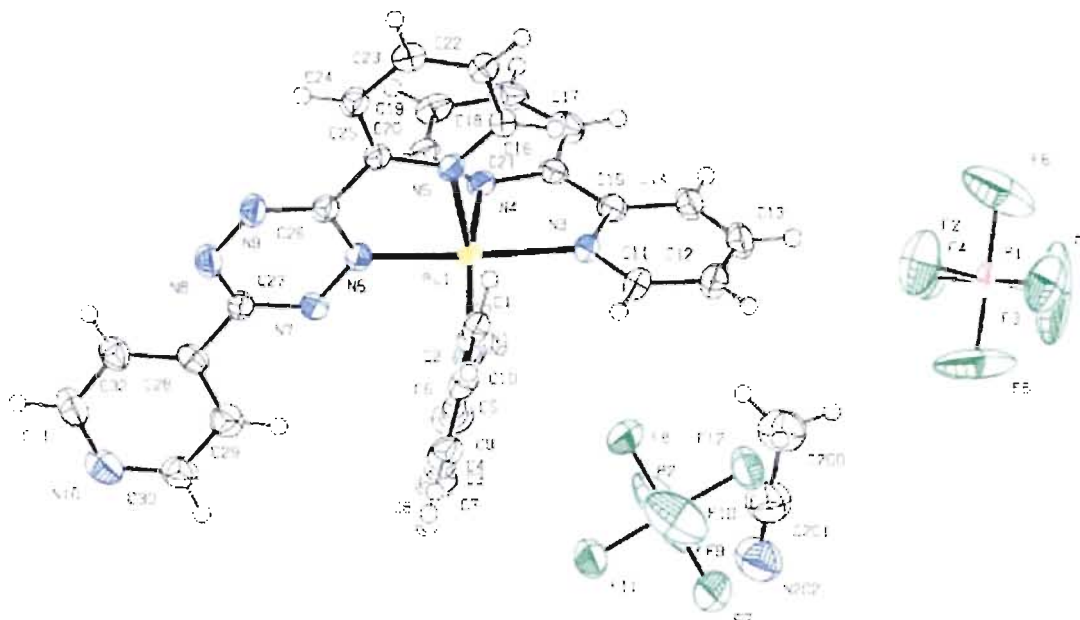


Figure 2.35 Diagramme ORTEP (ellipsoïdes à 50% de probabilité) du complexe **16**

Tableau 2.6 Distances interatomiques (Å) et angles (deg) choisis pour le complexe **16**

Ru-N(5)	2,089(3)
Ru-N(6)	1,965(3)
Ru-N(1)	2,065(3)
N(6)-N(7)	1,330(4)
N(6)-C(26)	1,369(5)
N(7)-C(27)	1,333(5)
N(8)-N(9)	1,339(5)
N(8)-C(27)	1,343(5)
N(9)-C(26)	1,319(5)
N(5)-C(25)	1,356(5)
N(8)-C(27)-C(28)-C(32)	18,8(6)

Le azotes du cycle tétrazine et de l'anneau pyridine présentent des longueurs de liaisons significativement différentes (tableau 2.6). C'est à quoi on s'attend puisque la pyridine est un bon donneur- σ mais mauvais accepteur- π tandis que l'azote de la tétrazine est mauvais donneur- σ à cause de la forte électrodéficiéce, mais bon accepteur- π . Les longueurs de liaisons C-C et C-N des anneaux pyridine et tétrazine

sont proches des valeurs attendues de 1,34 Å. Les liaisons C-N sont par contre modifiées par la coordination du ruthénium. L'anneau 4-pyridyle présente une torsion d'environ 20° par rapport au cycle tétrazine afin de minimiser l'interaction non-favorable entre les paires d'électrons libres de l'azote et les hydrogènes du pyridyle. C'est la valeur moyenne de torsion pour une tétrazine libre. Le complexe ne présente pas de liens-H et l'empilement des molécules dans la maille se fait de manière à maximiser les interactions π - π de l'anneau pyridine libre.

2.2.5 Spectroscopie UV-visible et émission

Pour l'ensemble des complexes monométalliques reliés à la tétrazine non-coordonnée, le profil d'absorption est très semblable à celui du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (figure 2.36). Ces complexes orange présentent une bande dans le visible vers 450 nm et des bandes plus intenses dans la région UV vers 288 nm (tableau 2.7). Par comparaison avec le $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, ces bandes sont respectivement assignées à la transition MLCT métal vers ligand et une transition sur le ligand. Les maxima d'émission des complexes varient légèrement en variant le substituant en position 4'. L'excitation des complexes dans la bande MLCT produit une luminescence orange à température de la pièce. Le complexe cyano et le complexe bimétallique sont luminescents à température de la pièce, mais l'amide n'est que faiblement luminescent.

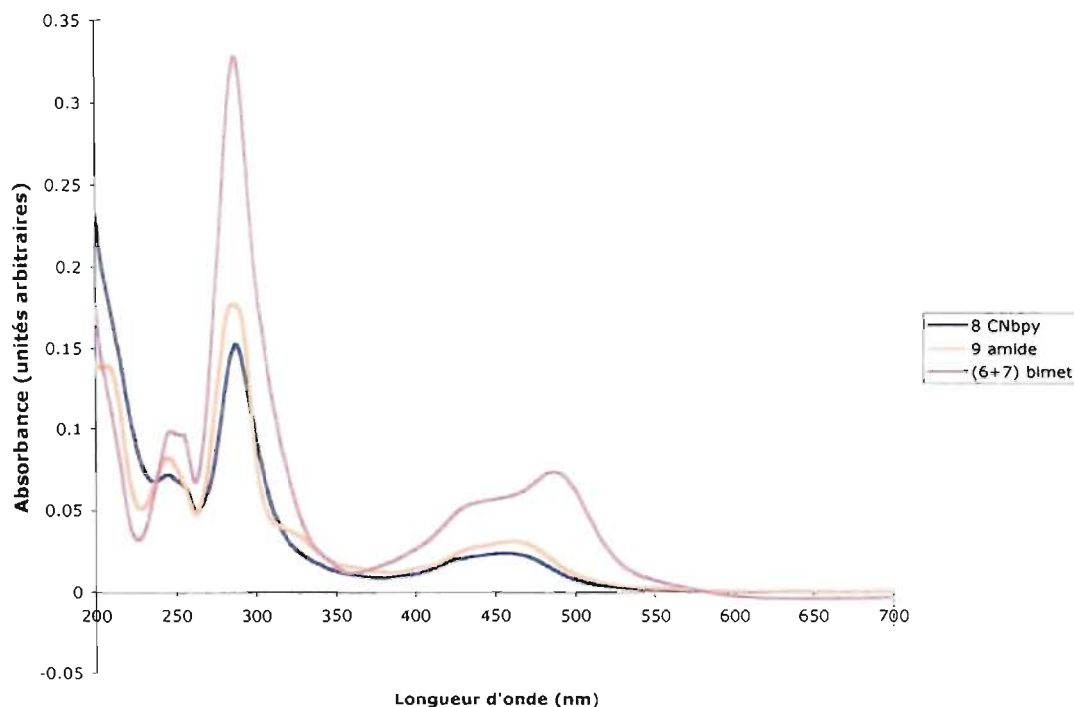


Figure 2.36 Spectres d'absorption des composés dérivés de $\text{Ru}(\text{bpy})_2(4'\text{bpy})$

Tableau 2.7 Données spectroscopiques UV-visibles mesurées dans CH_3CN à 298 K

composé	Absorption		Luminescence 298 K	
	λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ILCT bpy, nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{max} nm	τ , ns
7 Oxadiazole	486 (20000)	288 (84000)	667	1340
8 Nitrile	454 (9000)	287 (45600)	641	1000
9 Amide	461 (6000)	286 (32000)	642	-
10 Chloro	448 (10200)	284 (57000)	628	n.d
Amino^a	458 (12500)	288 (68500)	645	n.d
$[(\text{bpy})_2\text{Ru}]_2(\text{bpy-ph-bpy})^{\text{b}}$	460 (48000)	n.d.	624	2008
$[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{bpy})]_2^{\text{b}}$	471 (22000)	287 (110000)	685	2000
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{\text{b}}$	452 (11000)	n.d.	620	870

a) Réf 35 b) Réf 46

En contraste, les propriétés d'absorption et de luminescence se trouvent grandement modifiées par la coordination directe de métaux à la tétrazine (tableau 2.8). Les spectres d'absorption des complexes monométalliques présentent tous un

profil essentiellement identique (figure 2.37). Ces complexes présentent une luminescence faible à température de la pièce.

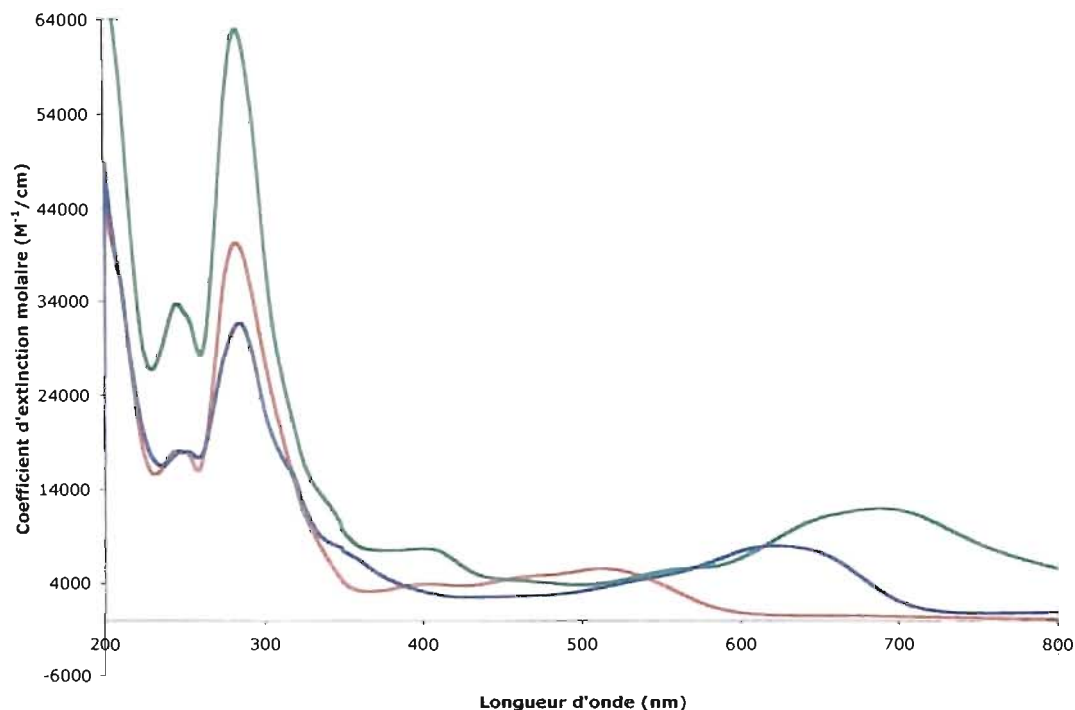


Figure 2.37 Spectres d'absorption du complexe monométallique **14** (bourgogne), bimétallique **15** (bleu) et bimétallique RuRu (vert)

La complexation du fragment Ru(bpy)₂ à la tétrazine donne un complexe rouge foncé qui présente trois bandes dans le visible: une bande large de plus grande intensité centrée à 515 nm, un épaulement à 464 nm et une bande à 402 nm. La première bande est assignée à une transition de type MLCT Ru(dπ) → tétrazine(π*) à cause de sa forme large et par comparaison à un complexe semblable de la littérature.⁴⁷ L'épaulement est assigné à une transition MLCT à un ligand bipyridine et la troisième bande à une autre MLCT impliquant la tétrazine. Enfin, dans la région UV, il y a une bande intense π → π* centrée sur la tétrazine. Plusieurs particularités observées dans le spectre UV-visible des complexes découlent du niveau π* de la tétrazine qui est exceptionnellement bas en énergie. Par exemple, la bande d'absorption maximale λ_{max} dans le visible assignée à la tétrazine est aussi intense que la bande provenant de deux bipyridines. Il y a donc autant de transitions au niveau

énergétique π^* de la tétrazine qu'aux niveaux énergétiques des bipyridines. Aussi, la LUMO de la tétrazine est située sur les quatre azotes du cycle³, donc la coordination du métal affecte directement cette orbitale. La coordination du platine pour former le complexe bimétallique bleu modifie encore une fois le niveau LUMO du complexe de façon importante. Comme observé pour des complexes similaires, la coordination du fragment PtCl_2 stabilise d'avantage le niveau π^* du ligand. Cependant, ce fragment ne stabilise pas autant que le $\text{Ru}(\text{bpy})_2$. Ceci pourrait être à cause de la nature électrodéficiente de la tétrazine, donc de la stabilisation apportée par le métal mais aussi par une certaine rétrodonation qui stabilise la tétrazine. Aussi, le complexe RuPt 15 présente une luminescence plus faible par rapport au complexe monométallique 14, ce qui pourrait indiquer un processus de transfert d'énergie favorable au platine.

Tableau 2.8 Données spectroscopiques UV-visibles mesurées dans CH_3CN à 298 K

Composé	Absorption			Luminescence
	MLCT tz, nm	MLCT bpy, nm	$\pi-\pi^*$, nm	298 K
	($\epsilon \times 10^3$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	($\epsilon \times 10^3$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	($\epsilon \times 10^3$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{max} , nm
14	515 (6,0)	402 (4,0)	288 (40)	660
15	620 (8,5)	390 (8,0)	288 (30)	-
Radical 15	510	456	288	
16	515 (6,0)	392 (4,5)	285 (40)	650
17	530 (9,5)	392 (6,5)	285 (50)	650
19	513 (8,3)	398 (5,3)	282 (40)	650
21	692 (13)	407 (7,0)	288 (60)	
Radical 21 ^a	491 (14,7)	434 (14,6)	n.d.	n.d.
21 valence- mixte ^a	604 (12,2)	478 (4,6)	IVCT = 1483 (2,8)	n.d.

a) selon réf 48

2.2.6 Electrochimie

L'électrochimie est une méthode de caractérisation importante pour nos complexes dans le groupe. Elle permet d'assigner les niveaux HOMO et LUMO des complexes et donne aussi de l'information à propos de leur stabilité et des différents processus de transfert d'électron possibles pour la molécule étudiée. La technique de voltampérométrie cyclique est utilisée comme outil de caractérisation dans le groupe. Plusieurs références d'introduction à l'électrochimie sont disponibles⁴⁹ mais seules des précisions liées aux résultats expérimentaux présentés ici seront données. Dans la grande majorité des cas, les complexes présentent une série de processus monoélectroniques définis qu'il est possible d'investiguer un à la suite de l'autre.

Les paramètres investigués sont la position des processus pour des fins de comparaison avec d'autres composés et la forme des vagues de courant, qui donne de l'information à propos de la réversibilité d'un processus. Pour un processus réversible, on s'intéresse aux maxima de courant E_{pc} et E_{pa} , respectivement les maxima cathodique et anodique d'un processus électrochimique donné. De ces valeurs, nous pouvons caractériser un complexe. Les potentiels des processus correspondent à $(i_{pc} + i_{pa})/2$ et la réversibilité par $E_{pc} - E_{pa}$ (ou ΔE). De l'équation de Nernst, pour être chimiquement réversible, un processus monoélectronique doit présenter une valeur de 59 mV. Souvent, les complexes que nous étudions présentent des processus avec une différence $E_{pc} - E_{pa}$ supérieure à ce chiffre. C'est souvent le cas pour des complexes de polypyridines de ruthénium que nous étudions. Les processus sont alors dits quasi-réversibles. Ceci vient d'un élargissement des pics observés découlant des conditions expérimentales. Pour nos complexes, deux facteurs influencent surtout la forme des vagues des processus observés : la nature du contreion et la présence d'eau. Nous utilisons l'hexafluorophosphate comme contreion des complexes puisque la purification des complexes se fait plus aisément. Cependant, ce contreion produit un élargissement des vagues à cause de sa grosse taille (comparativement à un contreion comme Cl^- ou NO_3^-).⁵⁰ Ensuite, la présence d'eau influence également la forme de la vague. Les complexes retiennent les

molécules d'eau à cause de leur charge et il est souvent difficile d'obtenir un complexe parfaitement anhydre. Ainsi, la réversibilité des processus observés divergent souvent du 59 mV théorique pour les complexes polypyridines étudiés dans ce mémoire. Les résultats de caractérisation des complexes liés à l'étude de la tétrazine libre sont présentés au tableau 2.9.

Tableau 2.9 Données électrochimiques pour les complexes dérivés Ru(bpy)₂(4' bpy)^a

Composé	$E_{1/2}$ (oxydation)		$E_{1/2}$ (réductions)	
7 Oxadiazole	+1,38 (119)	-0,95 (80)	-1,14 (80)	-1,40 (irr) ^b
8 Nitrile	+1,37 (113)	-1,00 (70)	-1,16 (66)	-
9 Amide	+1,07 (80)	-	-	-
10 Chloro	+1,31	-1,37	-1,56	-
Amino^c	+1,11	-1,37	-1,56	-
Ru(bpy)₃²⁺ d	+1,27	-1,31	-1,50	-1,77

a) Potentiels en volts vs ECS Mesuré dans des solutions d'acétonitrile 0.1 M TBAP à (25 ± 1) °C à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Différence entre pics cathodique et anodique (millivolts) entre parenthèses. b) Irréversible; potentiel de vague cathodique rapporté c) Réf 35 d) Réf 51

L'introduction du nitrile a une influence marquée sur l'électrochimie du complexe. Pour comparaison, les données expérimentales des composés analogues tirées de la littérature sont présentées au tableau 2.9. La série comprend le complexe non-substitué Ru(bpy)₃ ainsi que des complexes portant un groupe électroattracteur (chloro) ou électrodonneur (amino). Le profil des voltampérogrammes dans tous les cas est semblable, montrant une oxydation réversible du métal de Ru(II) à Ru(III) ainsi que deux ou trois réductions réversibles assignées à des réductions des ligands bipyridines. Le caractère fortement électroattracteur du nitrile rend l'oxydation du ruthénium plus difficile de 0,1 V comparativement au complexe non-substitué. De plus, le complexe est plus facile à réduire étant donné la déficience électronique du

ligand 4'-cyanobipyridine **8**. Les potentiels de réduction sont influencés et sont déplacés à des valeurs plus positives d'environ 0.3 V par rapport au Ru(bpy)₃. Bien que semblables en RMN, les complexes nitrile **8** et amide **9** sont nettement distincts en ce qui concerne l'électrochimie. La présence de l'amide riche en électrons comparativement au nitrile, change les potentiels d'oxydation et réduction du complexe. L'oxydation du métal est plus facile et de plus, aucune vague de réduction n'est observée dans la plage de potentiel étudiée (+ 1.6 V à -1.6 V) pour le complexe amide.

Les produits **6** et **7** obtenus lors des essais de synthèse de complexes binucléaires sont un mélange difficilement séparable, mais l'électrochimie a été effectuée afin d'obtenir de l'information à propos du complexe synthétisé. Le profil du voltampérogramme s'agit d'une vague d'oxydation et quatre processus de réduction (figure 2.38). Le processus d'oxydation est l'oxydation des centres de ruthénium, tout comme les processus d'oxydation observés pour les complexes monométalliques. Pour le complexe bimétallique, ce processus présente une séparation du pic anodique et cathodique supérieure à 69 mV, donc est théoriquement irréversible. Cependant, ce processus correspond à 2 oxydations très proches l'une de l'autre étant donné l'aire sous la courbe plus grande pour cette vague par rapport aux vagues de réduction. Les deux métaux interagissent donc faiblement et les centres métalliques sont successivement oxydés à des potentiels rapprochés. Il n'y a donc pas de complexe de valence mixte stable de formé, comme c'est le cas pour certains complexes bimétalliques.

Pour les réductions, le complexe présente une première réduction irréversible suivie de deux vagues de réduction réversibles rapprochées à -0.9 V et -1.1 V. Ces trois premières vagues sont assignées à des processus sur le cycle oxadiazole électrodéficient puisqu'ils apparaissent à des potentiels plus bas que la réduction d'une bipyridine complexée. Le quatrième processus présente une forme particulière. L'augmentation du courant observé et la séparation des vagues anodiques et cathodiques indiquent un processus multiélectronique irréversible. Un comportement

semblable a été rapporté pour des complexes bimétalliques analogues.⁵² Il s'agirait d'une adsorption du produit à la surface de l'électrode suivie de sa désorption et de sa redissolution (vague anodique en pic). Un comportement semblable a également été observé pour les complexes de fer **12** et **13** synthétisés avec le motif terpyridine. Il est intéressant de constater que le complexe de 4-cyanobipyridine **8** et le complexe bimétallique **7** isolé présentent des potentiels d'oxydation et de réduction très semblables. Les propriétés électrodéficientes sont conservées dans les deux cas.

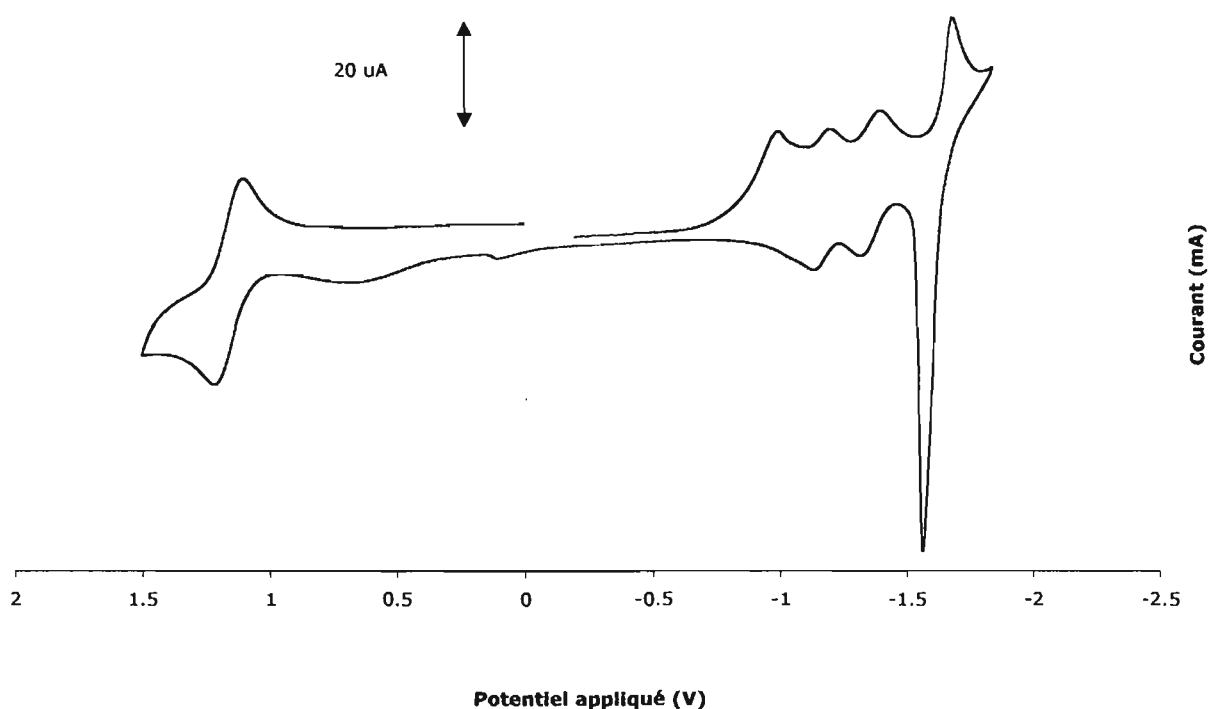


Figure 2.38 Voltampérométrie du complexe bimétallique de ruthénium **7**

Les complexes de tétrazine présentent tous une première réduction réversible typique de la chimie des tétrazines qui s'agit de la formation d'un radical stable (figure 2.39). Ceci vient confirmer que l'orbitale LUMO est située sur la tétrazine, comme présenté dans la section précédente. Pour les complexes monométalliques, cette première réduction est suivie des réductions irréversibles des ligands bipyridines. La coordination du PtCl_2 électroattracteur rend cette première réduction

très facile et rend une deuxième réduction réversible vers -1 V possible. Cette deuxième réduction est centrée sur le ligand et correspond à la génération de la forme dihydro du ligand tétrazine. Elle est assignée ainsi puisqu'elle se trouve à potentiel trop haut pour être une réduction de bipyridine. D'habitude, la deuxième réduction est irréversible car la forme dihydro de la tétrazine ainsi formée est susceptible à l'hydrolyse.^{27,53} La complexation de métaux directement à la tétrazine semble apporter une certaine stabilisation face à l'hydrolyse du complexe pour ce ligand. Une attaque nucléophile pourrait être défavorisée soit pour des raisons stériques (les bipyridines) ou électroniques. Pour ce qui est des oxydations, les complexes présentent tous une oxydation à environ $+1.7$ V assignée à l'oxydation Ru(II)/Ru(III) (tableau 2.10). Les complexes sont beaucoup plus difficiles à oxyder que le Ru(bpy)₃, ce qui reflète l'électrodéficiéce importante de la tétrazine. La réversibilité de ce couple est difficile à déterminer puisque la vague se trouve très proche de la limite de potentiel du solvant utilisé.

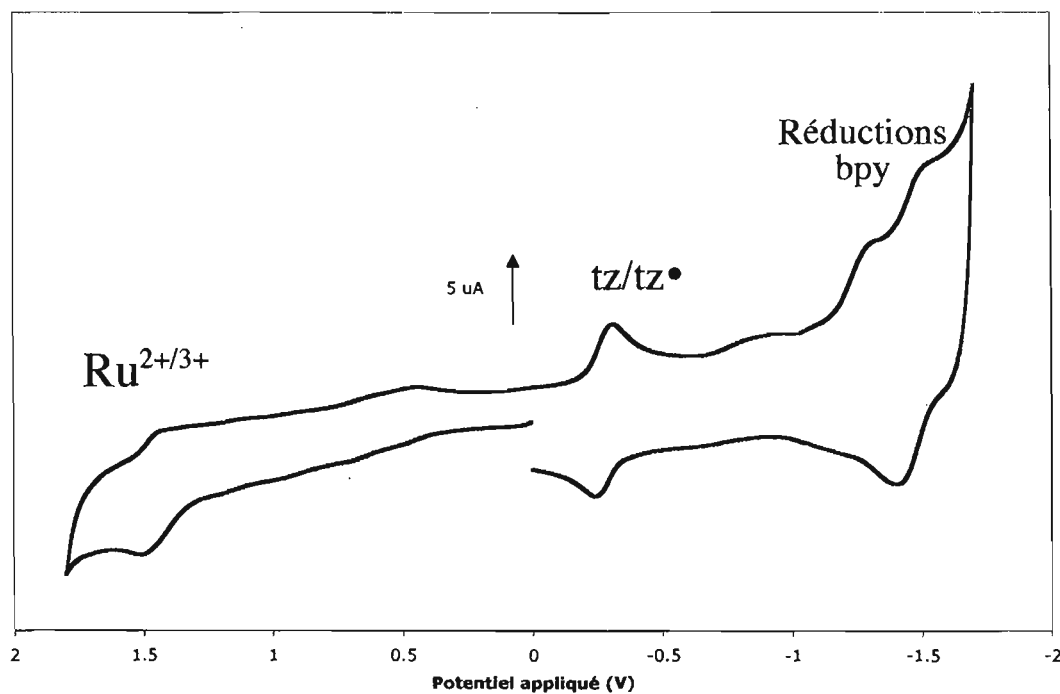


Figure 2.39 Voltampérométrie du composé 14 dans l'acétonitrile

Tableau 2.10 Données électrochimiques pour les complexes de tétrazine

Complexe	$E_{1/2}(\text{oxydation})^a$	$E_{1/2}(\text{réductions})$			
14	+1,7 (86)	-0,37 (120)	-1,34 (130)	-1,72 (irr ^b)	
15 (DMF)	Pas observée	+ 0,09 (84)	-0,85 (73)	-1,50 (92)	-1,73 (irr)
16	+ 1,7 (120)	-0,20 (85)	-1,34 (122)	-	
17	+1,7 (160)	-0,35 (85)	-1,34 (100)	-1,68 (irr)	
18	+1,7	+ 0,13 (78)	-0,88	-1,12	- 1,40
19	+1,6 (66)	-0,34 (75)	-1,14 (irr)	-	
21 (DMF)	+1,5 et +2,0	-0,20	-0,90	-1,42	
Ru(bpy)₃²⁺ c	+1,27	-1,31	-1,50	-1,77	

a) Potentiels en volts vs ECS Mesurés dans des solutions d'acétonitrile 0,1 M TBAP à (25 ± 1) °C à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Différence entre pics cathodique et anodique (millivolts) entre parenthèses. b) Irréversible; potentiel de vague cathodique rapporté c) selon référence 51

2.2.7 Spectroscopie RPE

Le spectre du radical monoréduit du complexe hétérobimétallique **15** a été obtenu et mesuré à température ambiante et à 77 K. L'étude du spectre RPE d'un complexe est d'intérêt puisqu'elle permet l'étude du premier état excité impliquant l'occupation de l'orbitale LUMO, soit l'orbitale π^* de la tétrazine dans notre cas. Cette technique fournit des informations à propos des propriétés photochimiques et photophysiques reliés aux états de transfert de charge métal à ligand (MLCT).⁵⁴ En effet, l'état excité résulte de la promotion d'un électron à une orbitale d'énergie supérieure de façon à produire une espèce dans laquelle les spins électroniques sont non-pairés. Les complexes de tétrazine sont parmi les rares à produire un radical qui donne un signal assez stable et suffisamment résolu en spectroscopie de résonance paramagnétique électronique suite à la génération du radical par réduction. En effet,

le radical de la tétrazine se trouve délocalisé sur les quatre azotes du cycle qui couplent et donnent un signal suffisamment intense.³ Plusieurs expériences ont été effectuées avec des complexes homobinucléaire de tétrazine avec Ru, Re et Pt et souvent le radical généré électrochimiquement ou chimiquement produit un signal détectable, mais certains composés sont “silencieux” et ne donnent pas de signal. Les valeurs expérimentales d'intérêt sont l'anisotropie g du radical, le moment magnétique de l'électron, qui donne une indication du degré de délocalisation de l'électron dans le radical et aussi la forme générale du signal qui indique le couplage hyperfin et donne de l'information à propos du radical généré. Les atomes ayant un moment angulaire (ou spin) non-nul sont actifs en spectroscopie RPE, tout comme en spectroscopie RMN où on observe les spins nucléaires. Le couplage hyperfin en RPE est analogue au couplage J observé en RMN entre les noyaux actifs.

Un signal a été obtenu par génération chimique du radical du complexe bimétallique **15** avec de la poudre de Zn dans l'acétonitrile sec sous argon (figure 2.40). La solution initialement bleu foncé devient graduellement (environ 10 minutes) rouge vin en agitant la solution. Le signal a été mesuré à 77 K et à température de la pièce (298 K). Le radical ainsi formé est suffisamment stable pour qu'on puisse effectuer une mesure spectrale sur une période prolongée (4 heures).

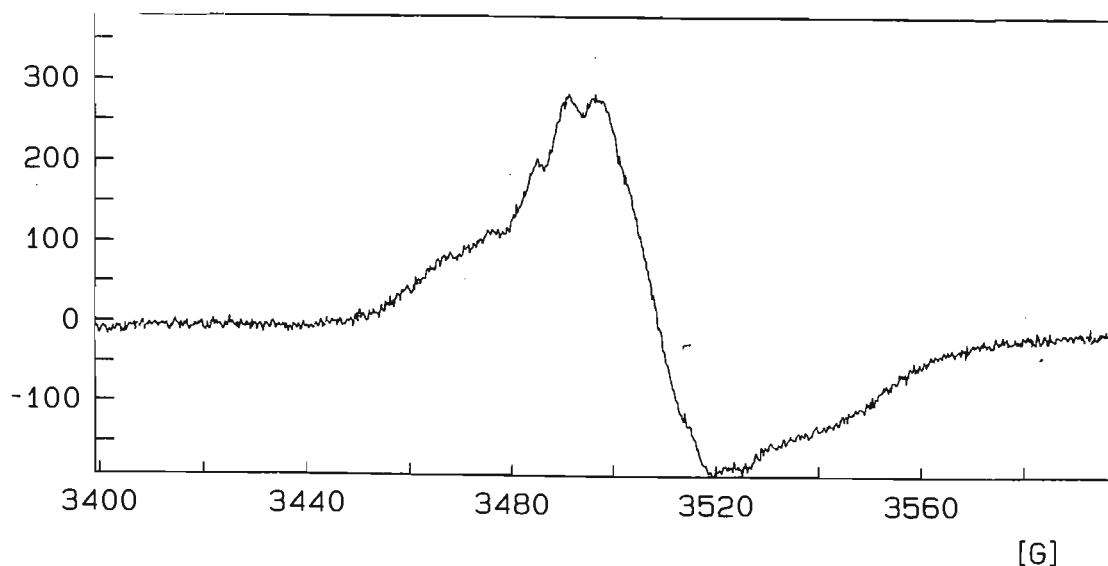


Figure 2.40 Spectre RPE du complexe **15** à 77 K généré par réduction chimique au zinc

Le signal du complexe RuPt est semblable au signal de l'espèce homobimétallique rapportée dans la littérature⁵⁵ (figure 2.41), mais le couplage hyperfin est moins résolu. Cette situation est souvent observée pour des complexes semblables⁴⁴ et est probablement due à un couplage supplémentaire qui vient élargir les lignes du spectre. En effet, dans cette molécule, il y a plusieurs atomes qui présentent des isotopes actifs en RPE tels le platine, les azotes et le ruthénium. On doit s'attendre à observer du couplage entre les azotes ^{14}N et le ^{195}Pt , ayant $I = 1$ et d'abondance relative élevée (99% pour ^{14}N , 34% pour ^{195}Pt). Le signal obtenu a le profil général du signal obtenu pour le complexe homodinuéaire, mais puisque les azotes sont non-équivalents, le couplage hyperfin est peu résolu et un signal large plutôt que net est observé.

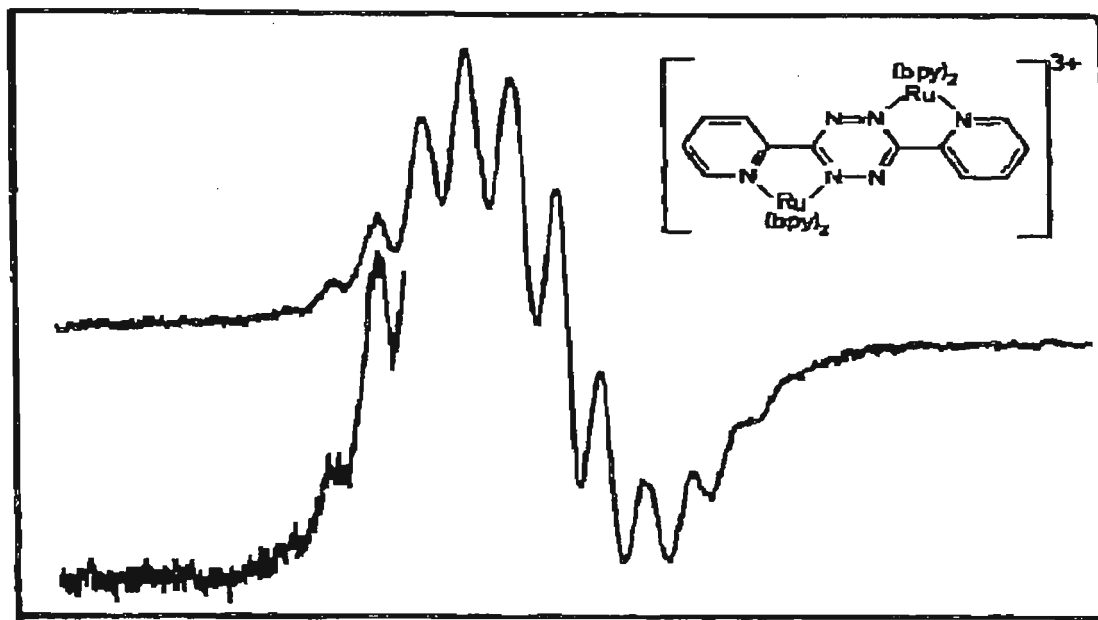


Figure 2.41 Signal RPE du complexe homobimétallique à 297 K dans l'acétonitrile (tiré de la référence 55)

La valeur du g d'anisotropie obtenue (2.0048) est proche de la valeur pour l'électron libre (2.0023) et indicative d'un radical localisé sur la tétrazine, donc sans couplage spin-orbite significatif du radical entre les métaux comme la majorité des complexes analogues. En comparaison, le complexe homobimétallique de Pt avec la même tétrazine pontante, mais avec des mésityles coordonnés au platine présente une valeur g de 2.0244. Les mésityles fortement σ -donneurs contribuent au mélange des orbitales d_x du métal et π^* du ligand et changent la valeur g .⁵⁶

Une génération de l'espèce radicalaire sous irradiation lumineuse a été tentée sans succès. Aussi, en présence de triéthylamine, le complexe bimétallique étudié 15 donne un signal faible, mais détectable à température de la pièce. Ceci indique qu'il y a présence minoritaire d'un radical, qui pourrait être aussi bien le complexe que la triéthylamine.

2.2.8 Étude de photoproduction d'hydrogène

Puisqu'aucun complexe de tétrazine libre n'a été obtenu, les études de photoproduction d'hydrogène ont seulement été réalisées avec les composés à tétrazine coordonnée. Dans les conditions expérimentales utilisées dans le groupe Rau (acétonitrile sec, 2M Et₃N sec, sous argon), les complexes hétérobimétalliques produisent des quantités détectables d'hydrogène (tableau 2.11) Les complexes monométalliques n'en produisent pas. La détection d'hydrogène est un résultat surprenant puisque les tétrazines, qui assurent une bonne communication électronique entre les métaux, devraient donner de mauvais catalyseurs pour cette réaction selon les théories postulées.^{6,10} La lumière est essentielle à la réaction puisqu'aucune quantité d'hydrogène est détectée lorsque le tube Schlenk est protégé de la lumière par un papier d'aluminium et chauffé sous agitation dans un bain d'huile à 37 °C pendant 4 heures.

Tableau 2.11 Résultats pour l'étude de photoproduction d'hydrogène pour les complexes bimétalliques RuPt synthétisés

Complexe	Temps d'irradiation (h)	Conc (μM)	H ₂ produit (μmole)	TON
15 (RuPt)	2,8	45	3,0	5
15 (RuPt)	21	45	4,4	8
18 (tBu-bpy)	2,8	105	5,5	4
18 (tBu-bpy)	21	105	9,3	7

Lors des expériences de photoproduction, la triéthylamine est utilisée comme donneur sacrificiel. Lors de l'ajout de l'amine au complexe RuPt **15**, la couleur de la solution change de bleu à orange. Après 10 à 15 minutes d'irradiation, la solution orange devient foncée et demeure ainsi tout au long de l'irradiation. La solution reprend sa coloration orange initiale après 2 jours lorsqu'elle est laissée sur la paille. Le changement de couleur se produit également dans des solutions diluées (10⁻⁵ M) d'acétonitrile après 10 minutes et d'acétone après 1 jour. Un comportement semblable est observé pour les complexes mononucléaires et le complexe

homobinucléaire RuRu. Des investigations de ce changement de couleur ont été tentées afin d'obtenir plus d'information à propos de ce qui se produit en solution. Une étude de l'absorption d'un complexe analogue dans différents solvants a été effectuée afin de vérifier si ce comportement serait simplement un cas de solvatochromisme. En effet, bien qu'ils ne possèdent pas de moment dipolaire, c'est connu que les complexes de tétrazine démontrent un certain degré de solvatochromisme.⁵⁷ À cause de la solubilité limitée du complexe d'hexafluorophosphate **15**, les solvants disponibles sont limités. Cependant, dans l'acétone la bande MLCT Ru → tétrazine à 620 nm est déplacée vers 630 nm et est plus intense. L'incorporation de *tert*-butyles sur les bipyridines auxiliaires permet l'étude du complexe dans le dichlorométhane et la comparaison avec les autres complexes. Dans le dichlorométhane, la bande MLCT est déplacée à 645 nm. C'est un comportement normal pour la bande MLCT puisque le changement de polarité du solvant change la position de la bande MLCT, une transition à caractère polaire. Cependant, un déplacement de 200 nm est difficile à expliquer par un argument de solvatochromisme seulement. Vu que la triéthylamine est une base forte, une étude de l'absorption en fonction du pH a été effectuée pour la série de complexes. La tétrazine présente deux azotes disponibles pour interagir avec des protons en solution. L'addition de NaOH aqueux donne un spectre identique au spectre obtenu en ajoutant de la triéthylamine. Aussi, lors de l'ajout d'un acide, la bande se redéplace à 550 nm (figure 2.42). Le changement est donc réversible, une observation confirmée par électrochimie.

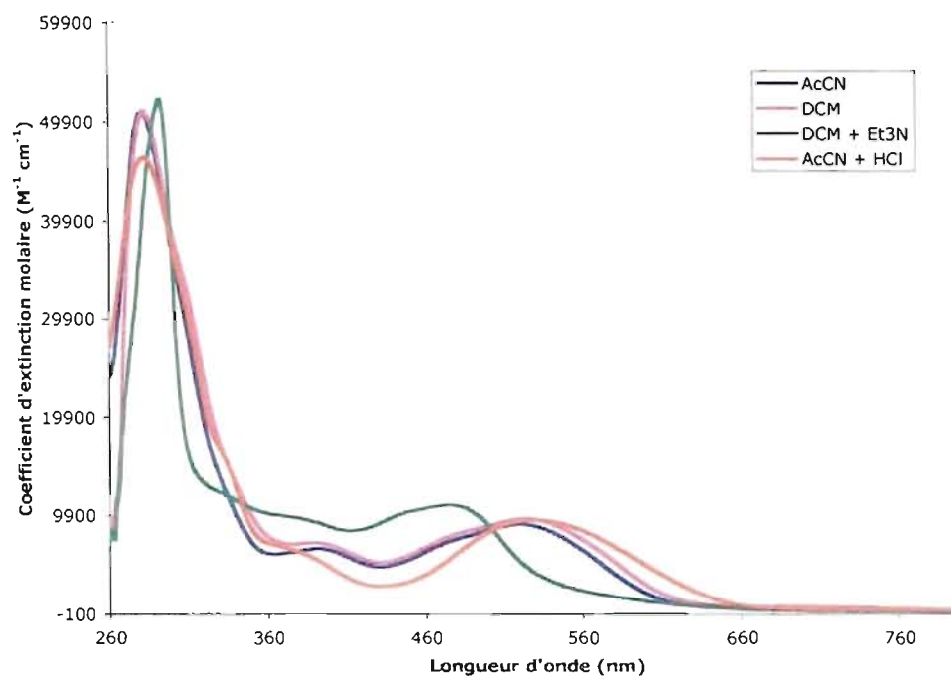
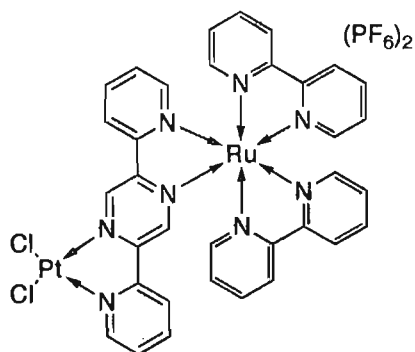


Figure 2.42 Spectres d'absorption du complexe bimétallique **18** sous différentes conditions

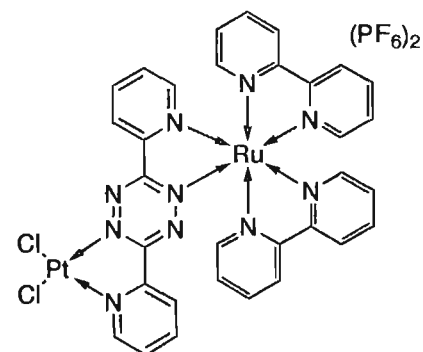
Une autre hypothèse est que la triéthylamine agisse comme agent de réduction en solution et réduise directement le ligand coordonné. Le potentiel de la Et_3N est +1.1 V dans l'acétonitrile (vs ECS) et le potentiel de réduction mesuré par électrochimie dans les mêmes conditions est de -0.9 V. La triéthylamine est donc thermodynamiquement capable de réduire le complexe à la forme dihydro. La formation de l'espèce dihydro serait une hypothèse plausible puisqu'un composé étudié par spectroélectrochimie démontre des changements spectraux semblables lors de la formation de l'espèce dihydro.⁵⁸ Une dernière hypothèse plus vraisemblable est que sous lumière ambiante, un transfert MLCT a lieu du ruthénium à la tétrazine et qu'en présence d'un donneur d'électron (l'amine ou OH^-) le Ru(III) est réduit en Ru(II) d'où un second MLCT à la tétrazine génère la forme doublement réduite (forme dihydro) du ligand. Le fragment $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ semble absolument nécessaire au changement de couleur observé, puisque le même genre de changement est observé avec le complexe homodinuéaire.

Des études de RMN sous irradiation ont aussi été réalisées. Des spectres RMN ont été mesurés suite à l'ajout de triéthylamine et aussi suite à différentes périodes d'irradiation de la solution. Lors de l'ajout de triéthylamine, les déplacements chimiques des signaux changent. Ceci pourrait être à cause du changement de polarité du solvant ou bien à cause du changement de géométrie du complexe à la forme dihydro. Ensuite, lors de l'irradiation, il y a apparition de plusieurs pics, probablement indicatif de la décomposition partielle du complexe. Par contre, étant donné que le spectre de la molécule pure est compliqué, l'interprétation du spectre après irradiation est très compliquée.

Le petit nombre de cycles catalytiques (TON) effectués par le complexe pourrait être dû à l'instabilité de la tétrazine en milieu fortement basique (Et_3N est une base forte) ou acide.² Le complexe pourrait également être sensible à l'hydrogénation par l'hydrogène en solution qui formerait un complexe catalytiquement inactif. C'est possible que le complexe ne soit pas stable dans un état photoexcité et que l'anneau tétrazine subisse un réarrangement afin d'assouvir sa forte lacune électronique. Cependant, le fait que de l'hydrogène a été détecté est surprenant en soi puisque le ligand offre une très bonne communication électronique. D'ailleurs, un article de survol à propos de catalyseurs homogènes pour la production d'hydrogène récemment publié par le groupe du professeur Sakai mentionne un catalyseur très semblable à la molécule 15, qui est inactif pour la production d'hydrogène (figure 2.43).⁵⁹



Ne produit pas H_2 sous irradiation



Produit H_2 sous irradiation

Figure 2.43 Complexes bimétalliques RuPt étudiés pour la photoproduction d'hydrogène

Une différence notable est la possibilité de former l'espèce dihydro pour la tétrazine, ce qui n'est pas possible pour l'analogue pyrazine. Cette propriété semble déterminante pour l'activité du catalyseur.

2.3 Conclusion

La formation de complexes présentant une tétrazine non-coordonnée a d'abord été tentée sans succès. La synthèse de la 4'-cyanobipyridine a été effectuée par couplage Negishi. Avec ce ligand et la 4-cyanoterpyridine, de nouveaux ligands tétrazine ont été synthétisés. La voie de synthèse classique à partir du ligand et la voie de "chimie sur le complexe" ont échouées. L'absence d'eau et d'oxygène semble nécessaire pour les synthèses de tétrazines ciblées dans ce chapitre. Le motif de tétrazine libre est sensible au réarrangement ou la décomposition lorsqu'il n'est pas directement coordonné à un métal. À cause de problèmes de stabilité, la tétrazine non-coordonnée à un métal ne constitue donc pas un candidat idéal pour utilisation dans une optique de chimie multiélectronique. Les complexes bimétalliques de ce type présentent des réductions réversibles proches de -1 V suivies d'un processus multiélectronique non-réversible vers $-1,5$ V et ne peuvent donc pas agir comme réservoirs électroniques puisqu'ils subissent plutôt une réaction chimique lorsque réduits. L'oxadiazole ne peut pas exister sous la forme dihydro retrouvée chez la tétrazine, mais présente néanmoins des propriétés intéressantes de luminescence, notamment un temps de vie de luminescence de $1,3 \mu\text{s}$ à la température de la pièce.

Par ailleurs, une nouvelle famille de complexes présentant le motif tétrazine a été synthétisée et caractérisée. Les produits monométalliques présentent des propriétés semblables indépendamment de la substitution du ligand tétrazine en position 6. La coordination de métaux à l'anneau tétrazine influence grandement les propriétés d'absorption des complexes, la transition MLCT étant successivement déplacée à plus basse énergie lors de la coordination de deux métaux. En

électrochimie, deux réductions réversibles sont possibles sur le ligand pour les complexes bimétalliques. Le complexe bimétallique RuPt produit un radical stable qui donne un signal en RPE. Enfin, le complexe produit de l'hydrogène sous irradiation à 470 nm en présence de triéthylamine. Le mécanisme de production d'hydrogène demeure cependant à être investigué.

2.4 Partie expérimentale

Généralités

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AV400 à 400 MHz pour ^1H RMN et ^{13}C RMN. Les déplacements chimiques sont présentés en partie par million (ppm) relatif au solvant résiduel. Le signal utilisé pour référencer les spectres est le signal résiduel du solvant employé selon l'échantillon. Les déplacements chimiques utilisés sont 1,94 ppm pour l'acétonitrile, 2,05 ppm pour l'acétone, 2,50 ppm pour le DMSO et 7,26 ppm pour le chloroforme. Les analyses spectroscopiques ont été effectuées dans des solvants de grade spectrophotométrique (99,9% Aldrich) à tp. Les spectres d'absorption ont été mesurés sur un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Cary 500i et les spectres d'émission, un spectrophotomètre Cary Eclipse Fluorescence. Les temps de vie ont été mesurés sur un fluorimètre Edinburgh Instruments utilisant une source nF 900. Tous les solvants d'usage routinier proviennent de VWR Canada et étaient de grade solvant (pureté 95% et plus). Les solvants secs ont été obtenus d'un système Pure-Solv.

L'électrochimie a été effectuée dans des solvants secs et purgés à l'argon à la température de la pièce sur un BAS Epsilon Multipurpose relié à un ordinateur PC. Le montage utilisé est un montage classique à trois électrodes avec une électrode de Pt (travail), un fil de platine comme électrode auxiliaire et un fil d'argent comme pseudo-référence. Une solution 0.1 M d'hexafluorophosphate de *n*-tétrabutylammonium (TBAP) a été utilisé comme électrolyte de support. Les

potentiels ont été corrigés en utilisant le couple ferrocène-ferrocénium comme référence interne (432 mV vs ECS).

Les cristaux du ligand **5** ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution concentrée du produit dissous dans le dichlorométhane à la température de la pièce. Les cristaux du complexe **16** ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution concentrée du produit dissous dans l'acétonitrile à la température de la pièce. Les données de diffraction pour la cristallographie ont été collectées et traitées par Marie-Pierre Santoni et Daniel Chartrand sur l'appareil Bruker Microstar au laboratoire régional de rayons X de l'Université de Montréal.

Les analyses élémentaires pour tous les produits ont été réalisées dans le Laboratoire d'Analyse Élémentaire de l'Université de Montréal par Johanne Couture et Francine Bélanger-Gariépy. Les analyses de spectrométrie de masse ont été réalisées dans le laboratoire régional MS de l'Université de Montréal par l'équipe de Dr. Alexandra Furtos, Dalbir Singh Sekhon et Karine Venne. Les analyses de masses exactes ont été faites sur un LC-MSD-TOF de Agilent Technologies par ionisation d'électronébulisation (*Electrospray ionisation* ou ESI) en mode positif. Les espèces simplement ou multiplement chargées $[M]^+$ à $[M]^{4+}$, ont été utilisées pour la confirmation de la formule empirique.

Les expériences de RPE ont été effectuées à l'Universität Friedrich-Schiller à Jena en Allemagne sur un appareil ESP300E de Bruker par Dr. Manfred Friedrich dans des tubes prévus à cet effet. Le radical a été généré chimiquement par ajout de poudre de zinc solide à une solution du complexe dans l'acétonitrile sec sous argon.

Les expériences de production d'hydrogène et d'irradiation ont été effectuées à l'Universität Friedrich-Schiller à Jena en Allemagne en collaboration avec le groupe du Dr. Sven Rau. Les échantillons ont été préparés sous atmosphère inerte (argon) dans des tubes Schlenk et irradiés par lumière LED ($\lambda = 460$ nm). Lors de l'irradiation, les échantillons ont été maintenus à la température de la pièce avec une

variabilité de température de ± 3 °C par des ventilateurs. Un montage fait sur place qui permet l'irradiation simultanée de deux Schlenks a été utilisé pour les expérience de production d'hydrogène. Les échantillons ont été préparés avec une concentration de catalyseur de 5×10^{-5} M avec de l'acétonitrile sec et une concentration de 2M de triéthylamine sec dans des Schlenks de volume connu avec un volume de gaz surnageant (*headspace*) connu. Les expériences d'irradiation ont été faites en triplicata. Des prélèvements de 100 μ L de volume de gaz surnageant sont effectués avec une seringue et injectés dans la colonne. La détection d'hydrogène se fait par un chromatographe CP3800 de Varian avec colonne CP7536 Plot Fused Silica 25MX 0.32 MMID et azote comme gaz vecteur calibré avec des portions connues d'hydrogène pur.

Un micro-onde de synthèse Biotage Discover a été utilisé au laboratoire de chimie combinatoire de l'Université de Montréal sous la direction de Dr. Pierre Lavallée pour les synthèses aux micro-ondes.

Les erreurs expérimentales sont les suivantes : maxima d'absorption ± 2 nm; coefficients d'extinction molaire $\pm 10\%$; maxima d'émission ± 5 nm ; potentiels rédox ± 10 mV.

Synthèses

Les composés 4'-chlorobipyridine⁶⁰, 4'-chloroterpyridine⁶¹, 4'-tolylterpyridine¹⁹, 2-pyridylamidine¹⁶, RuCl₃(tpty)⁶², Fe(tpty)Cl₃⁴⁰, Ru(bpy)₂Cl₂²⁶, Pt(DMSO)₂Cl₂⁶³, ont été synthétisés par des méthodes de la littérature. Les autres produits chimiques utilisés proviennent de chez Aldrich et ont été utilisés tels quels.

4'-cyano-2,2'-bipyridine (1)

Selon Kiehne⁶⁴. Purification sur colonne de silice avec DCM : MeOH (3%) comme éluant. Obtenu 757 mg (85%) de solide gris-blanc.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 8.28 (d, 1H, $J = 5$ Hz, H_6), 8.70 (m, 2H, $\text{H}_3 + \text{H}_3'$), 8.42 (d, 1H, $J = 6$ Hz, H_6'), 7.87 (ddd, $J = 5$ Hz, 5 Hz, 1 Hz, 1H, H_4), 7.53 (dd, 1H, $J = 6$ Hz, 1 Hz, H_5), 7.40 (ddd, 1H, $J = 5$ Hz, 5 Hz, 1 Hz, H_5).

IR (pastille KBr) : 2233 cm^{-1} (bande nitrile)

Bis-4'-bipyridyl-1,2,4,5-tétrazine (2)

1 éq (0,77 mmole, 140 mg) de 4'-cyanobipyridine 1 et 2 éq (1,55 mmole, 50 mg) de soufre sont mis dans un ballon de 10 mL. Ensuite, 5 mL d'éthanol 95% et 0,56 mL (15 éq, 11,6 mmoles) d'hydrazine monohydratée sont ajoutés. Le mélange orange est chauffé et devient graduellement plus foncé. Pendant le reflux, il y a émission vigoureuse de gaz (H_2S). Après 1h30 de réaction, le mélange est refroidi à la température de la pièce et filtré pour récupérer un solide orange qui est rincé successivement à l'eau, l'éthanol et l'éther. Ce solide est dissous dans l'acide acétique (15 mL) et 2 mL de solution 30% NaNO_2 sont ajoutés goutte à goutte avec agitation. Le mélange rosé est versé dans l'eau (30 mL) et le tout est extrait au dichlorométhane et rotavapé pour obtenir un solide rose. Purification par chromatographie sur silice avec DCM : AcOEt (1 : 1) comme éluant. La deuxième bande rose est récupérée, séchée sur Na_2SO_4 et rotavapée pour donner 16 mg (10 %) de solide rose.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 9.68 (s, 1H, H_3), 9.02 (d, 1H, $J = 5$ Hz, H_6), 8.79 (d, 1H, $J = 2$ Hz, H_3), 8.52 (dd, $J = 5$ Hz, 2 Hz, 1H, H_6), 8.50 (d, 1H, $J = 8$ Hz, H_6), 7.89 (ddd, 1H, $J = 8$ Hz, 8 Hz, 2 Hz, H_5), 7.40 (dd, 1H, $J = 8$ Hz, 5 Hz, H_4).

^{13}C RMN : Le ligand n'est pas suffisamment soluble pour l'acquisition du spectre de carbone. Spectrométrie de masse (ESI) 391.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4'-cyanoterpyridine (3)

1 éq de 4'-chloroterpyridine (1,1 mmole, 295 mg), 1,2 éq de $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (1,32 mmole, 155 mg), 10% S-PHOS (0,1 mmole, 45 mg) et 4% de Pd_2dba_3 (0,044 mmole, 45 mg) sont placés dans un vial pour micro-ondes de 5 mL contenant un agitateur magnétique. 5 mL de solvant (DMF : H_2O à 99 : 1) sont ajoutés au vial et le tout est bullé à l'azote pendant 5 minutes. Le vial est chauffé aux micro-ondes à 130 °C

pendant 30 minutes. Le mélange initialement brun caramel est plus pâle après le chauffage. Le mélange est filtré sur célite et 20 mL de solution NaOH 1 M sont ajoutés au filtrat. Le produit est extrait au dichlorométhane (3 x 20 mL), la phase organique séchée sur Na₂SO₄ et rotavapé pour donner 219 mg (77 %) de solide blanc.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 8.80 (s, 1H, H_{3',5'}), 8.70 (dd, 1H, J= 5 Hz, 1 Hz, H_{6,6'}), 8.60 (dd, 1H, J= 8 Hz, 1 Hz, H_{3,3'}), 7.90 (ddd, 1H, J= 8 Hz, 1 Hz, 1 Hz, H_{4,4'}), 7.48 (ddd, 1H, J= 5 Hz, 1 Hz, 1 Hz, H_{5,5'}). (Identique à la littérature)⁶⁵

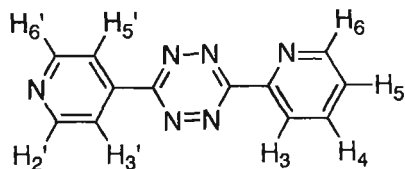
Bis 4'-terpyridyl-1,2,4,5-tétrazine (4)

Le même protocole que pour 2 est suivi avec 1 éq de 4'-cyanoterpyridine (0,5 mmole, 130 mg), 10 éq d'hydrazine monohydratée (5 mmoles, 0,25 mL), 1,55 éq de soufre (0,775 mmole, 25 mg) et 2,5 mL d'éthanol. Le produit oxydé est purifié en y ajoutant un mélange (1 : 1) MeOH : DCM et le plaçant dans le sonicateur pendant 5 minutes. Le solide rose est récupéré à la centrifuge et le lavage est répété. Obtenu 28 mg (18 %) de solide rose.

Le produit est insoluble dans tous les solvants.

Analyse élémentaire : résultat attendu pour C₃₂H₂₀N₁₀·2CH₂Cl₂·CH₃COOH : C=55.8% ; H=3.6% ; N=18.1% ; obtenu : C=55.1% ; H=2.2% ; N=18.7%.

3-(2-Pyridyl)-6-(4-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine (5)



2 éq. de 4-cyanopyridine (7 mmoles, 730 mg), 1 éq. de 2-cyanopyridine (3,5 mmoles, 366 mg) et 10 éq. d'hydrazine monohydratée (35 mmoles, 2,5 mL) sont placés dans un ballon de 10 mL. Du HCl et de l'eau (0,5 mL de chaque) sont ajoutés et la solution est portée à reflux. Après 2 h, le mélange est refroidi à la température de la

pièce et de l'eau distillée (25 mL) est ajoutée. Le solide rosé obtenu est filtré et dissous immédiatement dans un minimum d'acide acétique (20 mL). Ensuite, 3,5 mL de solution 30% NaNO₂ sont ajoutés goutte à goutte pour donner une solution rose. Le mélange est brassé 1 heure et ensuite 60 mL d'eau sont ajoutés et le mélange est extrait au dichlorométhane. Les fractions organiques sont lavées à l'eau et le solvant évaporé. Le produit brut est purifié par colonne de silice utilisant 1:1 hexanes : AcOEt avec gradient jusqu'à 1:3 hexanes:AcOEt comme éluant. La première bande est la tétrazine symétrique à saveur 4-pyridyle (130 mg, 16%) et la deuxième bande est recueillie et le solvant évaporé pour donner le produit désiré (40 mg, 5%).

¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz); 9.00 (ddd, 1H, J=5 Hz, 1Hz, H₆), 8.95 (dd, 2H, J=5 Hz, 2 Hz, H_{3',5'}), 8.75 (d, 1H, J=8 Hz, H₃), 8.54 (d, 2H, J= 5 Hz, 2 Hz, H_{2',6'}), 8.04 (ddd, 1H, J= 8 Hz, 8 Hz, 2 Hz, H₄), 7.61 (ddd, 1H, J=8 Hz, 5 Hz, 1 Hz, H₅).

¹³C RMN (CDCl₃, 196 MHz); 164.09, 163.42, 151.20, 151.15, 149.77, 138.86, 137.57, 126.81, 124.42, 121.49.

Analyse élémentaire: résultat attendu pour C₁₂H₈N₆; C = 61.01 %, H = 3.41 %, N = 35.58 %; obtenu: C = 63.22 %, H = 2.75 %, N = 33.12 %. Spectrométrie de masse; (ESI) 237.09 [M+H]⁺

Hexafluorophosphate de *bis*(2,2'-bipyridine)(4'-cyanobipyridine)ruthénium(II)
Ru(bpy)₂(4'-cyanobipyridine) (PF₆)₂ (**8**)

1 éq de ligand (15 mg, 0,08 mmole) et 1 éq de Ru(bpy)₂Cl₂•2H₂O (43 mg, 0,08 mmole) sont placés dans un mélange 3:1 ethanol:eau (2 mL). Ce mélange est porté à reflux pendant 1h30, ensuite refroidi à la température de la pièce et enfin rotavapé pour enlever l'éthanol. Le liquide orange foncé résultant est purifié par chromatographie (SiO₂, acetonitrile:eau:KNO₃ (aq) sat, 9:1:1). La première bande brune est éluée et la deuxième bande orange est récupérée. Afin d'effectuer la métathèse en sel d'hexafluorophosphate, 100 mg de KPF₆ sont ajoutés et le mélange

est rotavapé pour enlever l'acétonitrile. Le précipité obtenu est récupéré par filtration et séché sous vide pour donner 60 mg (82%) de solide brun-rouge.

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ ppm 8.80 (s, 1H, H_3), 8.63 (d, 1H, 8 Hz, H_3), 8.50 (m, 4H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$), 8.10-8.00 (m, 5H, $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 7.95 (d, $J = 5$ Hz, 1H, H_6), 7.80-7.60 (m, 6H), 7.50-7.35 (m, 5H). IR (pastille KBr) : 2238 cm^{-1} (bande nitrile).

Spectrométrie de masse; (ESI) 740.07 $[\text{M-PF}_6]^+$, 297.55 $[\text{M-2PF}_6]^{2+}$

Hexafluorophosphate de *bis*(2,2'-bipyridine)(4'-amidebipyridine)ruthénium(II)
 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(4'\text{-amidebipyridine})(\text{PF}_6)_2$ (**9**)

1 éq de $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ (4'-chlorobipyridine) (0,056 mmole, 50 mg), 0,22 éq de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,0123 mmole, 4,5 mg), 10% S-PHOS (0,0056 mmole, 2,3 mg) et 4% de Pd_2dba_3 (0,022 mmole, 2,3 mg) sont placés dans un ballon de 5 mL avec 1,5 mL de diméthylacétamide (DMAc). Trois cycles vide-azote sont effectués et le mélange est chauffé à 120-140 °C pendant 16 h. Le mélange orange est purifié par chromatographie sur silice avec un mélange (9 : 2 : 0.2) acétone : H_2O : KNO_3 (sat) comme éluant. La deuxième bande orangée est récupérée et la métathèse en sel PF_6^- est effectuée en ajoutant du KPF_6 et de l'eau et en évaporant l'acétone au rotavap. Le précipité est récupéré par filtration et séché au four à 100 °C. Obtenu 40 mg (77%) de solide orange.

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ ppm 8.52-8.43 (m, 5.5H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$), 8.01 (m, 5.5H, $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 7.87 (ddd, $J = 6$ Hz, 1 Hz, 1 Hz, 1H, H_6), 7.80 (ddd, $J = 6$ Hz, 1 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.75 (ddd, $J = 6$ Hz, 1 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.73 (ddd, $J = 6$ Hz, 1 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.69 (ddd, $J = 6$ Hz, 1 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.70 (ddd, $J = 6$ Hz, 1 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.60 (d, $J = 3$ Hz, 1H, H_3), 7.45-7.30 (ddd, $J = 8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 5H, $\text{H}_{5\text{bpy}}$), 7.08 (d, $J = 7$ Hz, 1H, H_6), 6.55 (dd, $J = 7$ Hz, 3 Hz, 1H, H_5).

Spectrométrie de masse; (ESI) 758.12 $[\text{M-PF}_6]^+$, 306.6 $[\text{M-2PF}_6]^{2+}$

Complexes hydrolysés de l'hexafluorophosphate de *bis*((4'-tolylterpyridine)Fe) μ (*bis*-4'-terpyridyl-1,2,4,5-tétrazine) (tpty)Fe(tpytztpy)Fe(tpty)(PF₆)₄ (12, 13)

Le ligand (1 éq, 0,011 mmole, 3 mg) et du sulfite de sodium (100 éq, 1,1 mmole, 145 mg) sont mis en suspension dans de l'éthanol (2 mL) et 90 μ L d'eau sont ajoutés. La suspension est mise au sonicateur 5 minutes. Le complexe trichloro Fe(tpty)Cl₃ (3 éq, 0,033 mmole, 14 mg) est délayé dans 2 mL d'éthanol et ajouté goutte à goutte au ligand tout en continuant la sonication. Le mélange rose devient graduellement mauve foncé. Après 30 minutes de sonication, 50 mL d'eau et un excès d'hexafluorophosphate d'ammonium (10 éq, 0,11 mmole, 25 mg) sont ajoutés. Le précipité formé est filtré et rincé à l'eau. La purification se fait par chromatographie sur silice. L'éluant utilisé est 7:1:0.1 (Acétone:eau:KNO₃ sat). La première bande mauve foncé est éluée (c'est le complexe homoleptique Fe(tpty)₂) et la prochaine bande bleue est recueillie en fractions. Les fractions propres sont réunies, NH₄PF₆ est ajouté et le tout est rotavapé pour enlever l'acétone. Le précipité résultant dans l'eau est filtré, rincé successivement au méthanol et à l'éther et séché à l'air pour obtenir 12 mg (58 %) de produit bleu.

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ ppm : 9.90 (s, 2H), 9.67 (s, 2H), 9.23 (s, 4H, H_{3',5'}tpty), 8.97 (d, Hz, 2H), 8.82 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 8.65 (d, *J* = 8 Hz, 4H, H_b), 8.26 (d, *J* = 8 Hz, 4H, H_a), 8.00 (ddd, 4H, H4tpty), 7.95 (ddd, 4H, H4tztpy), 7.65 (d, 4H, H6tpty), 7.30-7.25 (m, 8H,), 7.18 (ddd, 4H, H5tpty), 7.13 (ddd, 4H, H5tztpy) 2.59 (s, 6H, tolyl).

Spectrométrie de masse; (ESI) 322.5871 [M-4PF₆]⁴⁻ = oxadiazole, 326.582 [M-4PF₆]⁴⁻ = hydrazine d'acyle

Hexafluorophosphate de (4'-Chloroterpyridine)(4'-tolylterpyridine)ruthénium(II)
(4'-Cltpy)Ru(tpy)(PF₆)₂

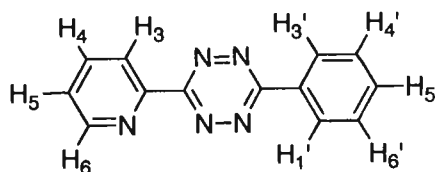
Placé 1 éq de ligand (122 mg, 0,47) et 1 éq de Ru(tolyltpy)Cl₃ (134 mg, 0,47 mmol) et un mélange 3:1 ethanol:eau (15 mL) dans un ballon rond. Le mélange a été porté à reflux 4 h, a été refroidi à la température de la pièce et rotavapé pour enlever EtOH. Le liquide rouge foncé résultant est purifié par chromatographie (SiO₂, acetone:eau:KNO₃ (aq) sat, 9:2:0.1). La première bande rouge (le complexe homoleptique tolyltpy) est élué et la deuxième bande rouge (le complexe hétéroleptique) est recueillie. La métathèse en sel d'hexafluorophosphate est effectuée en ajoutant 5 éq de KPF₆ et en évaporant l'acétone au rotavap. Le précipité formé est filtré sur célite et rincé à l'eau 1 fois pour enlever l'excès de KPF₆. Ensuite, le solide dissous dans un minimum d'acétone et rotavapé à sec. Le produit est séché au four pendant 18 h pour donner 145 mg (34%) de solide rouge.

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ ppm : 8.98 (s, 1H), 8.85 (s, 1H), 8.63 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8.49 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8.1 (d, *J* = 8 Hz, 1 H), 7.94 (t, *J* = 8 Hz, 8 Hz, 1H), 7.58 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 5 Hz, 1H), 7.37 (d, *J* = 5 Hz, 1H), 7.23-7.12 (m, 2H), 2.54 (s, 1.5H).

¹³C NMR (CD₃CN, 196 MHz); 169.7, 164.6, 144.71, 157.59, 157.41, 156.69, 155.86, 153.48, 153.15, 153.02, 152.54, 151.89, 151.74, 150.08, 140.93, 140.47, 140.31, 140.26, 139.90 138.42, 131.69, 129.01, 128.95, 128.23, 128.05, 127.63, 125.64, 125.55, 125.36, 124.75.

Spectrométrie de masse; (ESI) 837.07 [M-PF₆]⁺, 346.05 [M-2PF₆]²⁺

3-Phényl-6-(2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine



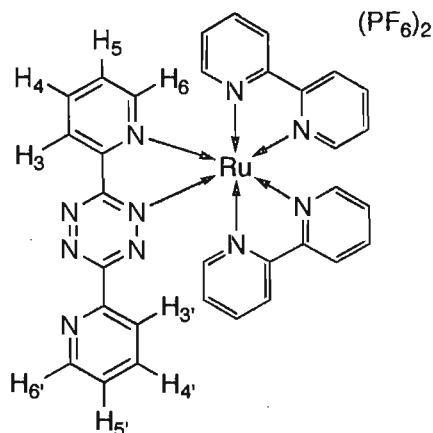
3 éq. de benzonitrile (27 mmoles, 2,7 mL), 1 éq. de 2-cyanopyridine (8,95 mmoles, 932 mg) et 10 éq. d'hydrazine monohydratée (89,5 mmoles, 4,3 mL) sont placés dans un ballon de 25 mL. Des gouttes de HCl et d'eau (0,8 mL de chaque) sont ajoutées et la solution est portée à reflux. Après 2 h, le mélange est refroidi à température de la pièce et de l'eau distillée (25 mL) est ajoutée. Le solide rosé obtenu est filtré et dissous immédiatement dans un minimum d'acide acétique (15-20 mL). Ensuite, 1 mL de solution 30% NaNO₂ est ajouté goutte à goutte pour donner une solution rose. Le mélange est brassé 1 heure et ensuite 35 mL d'eau sont ajoutés et le mélange est extrait au dichlorométhane (3 x 25 mL). Les fractions organiques réunies sont lavées à l'eau et rotavapées pour donner le produit brut. Celui-ci est purifié par colonne de silice avec un mélange DCM : 4% MeOH comme éluant. La première bande est la tétrazine symétrique phényle (160 mg, 7 %). La deuxième bande est recueillie et rotavapée pour donner 133 mg (6 %) du produit désiré. La troisième bande est le produit symétrique 2-pyridyle (620 mg, 30 %).

¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz); 8.97 (d, 1H, J=5 Hz, 1 Hz, H₆), 8.70 (m, 3H, H_{3,1',3'}), 8.00 (ddd, 1H, J=8 Hz, 8 Hz, 1 Hz, H₄), 7.7-7.6 (m, 3H, H_{4',5',6'}), 7.56 (ddd, 1H, J=8 Hz, 5 Hz, 1 Hz, H₅).

¹³C RMN (CDCl₃, 196 MHz); 164.40, 163.44, 150.94, 137.42, 133.04, 131.53, 129.34, 128.42, 126.33, 123.90.

Spectrométrie de masse; (ESI) 236.09 [M+H]⁺, Analyse élémentaire: résultat attendu pour C₁₃H₉N₅; C = 66.37 %, H = 3.86 %, N = 29.77 %; obtenu: C = 66.12 %, H = 3.18 %, N = 30.12 %.

Hexafluorophosphate de bis(2,2'-bipyridine)(3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine)ruthénium(II) - $(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{bptz})(\text{PF}_6)_2$ (14)



2 éq. de ligand (122 mg, 0,47) et 1 éq. de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (134 mg, 0,23 mmol) sont placés dans un ballon rond et un mélange 3:1 ethanol:eau (15 mL) est ajouté. Le mélange est porté à reflux pendant 2 h, refroidi à la température de la pièce et rotavapé pour enlever l'éthanol. Le liquide mauve résultant est purifié par chromatographie (SiO_2 , acetone:eau: KNO_3 (aq) sat, 9:2:0.1). La bande rouge vin est recueillie en fractions en laissant passer la bande jaune légèrement plus rapide. La métathèse en sel d'hexafluorophosphate est effectuée en ajoutant 5 éq. de KPF_6 et 10 mL d'eau aux fractions pures réunies et en évaporant l'acétone au rotavap. Le précipité formé est filtré sur célite et rincé à l'eau 1 fois pour enlever l'excès de KPF_6 . Ensuite, le solide est recueilli en rinçant à l'acétone et en rotavapant à sec. Le solide est finalement séché au four pendant 18 h pour donner 145 mg (60 %) de solide mauve.

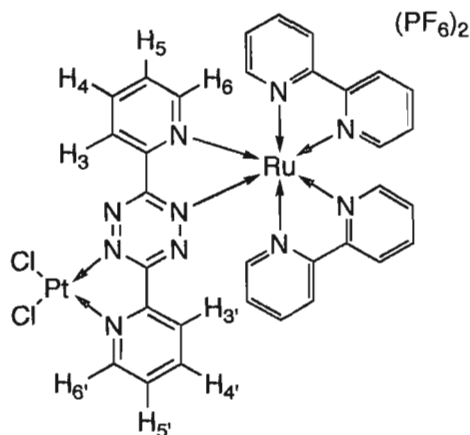
^1H NMR (CD_3CN , 700 MHz) : 8.94 (ddd, $J=8$ Hz, 2 Hz, 1 Hz, 1H, H_3), 8.79 (ddd, $J=8$ Hz, 2 Hz, 1 Hz, 1H, H_6'), 8.65 (dd, $J=8$ Hz, 2 Hz, 1H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$) 8.60 (dd, $J=8$ Hz, 2 Hz, 1H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$), 8.51 (dd, $J=8$ Hz, 2 Hz, 1H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$), 8.48 (dd, $J=8$ Hz, 2 Hz, 1H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$), 8.24 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, H_4), 8.22 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 8.18 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 8.16 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 8.14 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 8.05 (ddd, $J=6$ Hz, 1 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.93 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, H_4'), 7.88 (ddd, 6 Hz, 1 Hz, 1 Hz, 1H, H_6), 7.86 (m, 2H, $\text{H}_{3'}$, $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.80 (ddd, $J=6$ Hz, 1 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.72

(ddd, 8 Hz, 6Hz, 1 Hz, 1H, H₅), 7.62-7.58 (m, 3H, H₅, H_{5bpy}, H_{6bpy}), 7.52 (ddd, J= 8 Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, H_{5bpy}), 7.48 (ddd, J= 8Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, H_{5bpy}), 7.46 (ddd, J= 8Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, H_{5bpy}).

¹³C NMR (CD₃CN, 196 MHz); 169.7, 164.6, 144.71, 157.59, 157.41, 156.69, 155.86, 153.48, 153.15, 153.02, 152.54, 151.89, 151.74, 150.08, 140.93, 140.47, 140.31, 140.26, 139.90 138.42, 131.69, 129.01, 128.95, 128.23, 128.05, 127.63, 125.64, 125.55, 125.36, 124.75.

Spectrométrie de masse; (ESI) 795.1 [M-PF₆]⁺, 325.1 [M-2PF₆]²⁺, Analyse Élémentaire: résultat attendu pour C₃₂H₂₄F₁₂N₁₀P₂Ru·3KPF₆; C = 25.76 %, H = 1.62 %, N = 9.39 %; obtenu: C = 26.10 %, H = 2.02 %, N = 9.08 %.

Hexafluorophosphate de dichloroplatine(II)-μ-(3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine)bis(2,2'-bipyridine)ruthénium(II) - (bpy)₂Ru(bptz)PtCl₂ (PF₆)₂ (15)



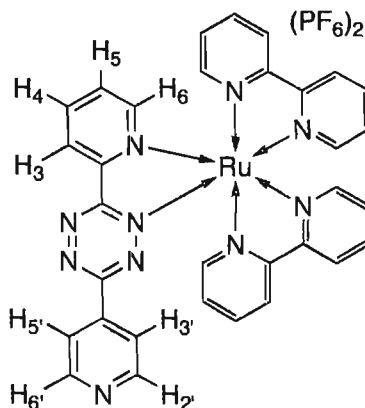
Le complexe monométallique 14 (1 éq., 0,2 mmole, 23 mg) et le *cis*-Pt(DMSO)₂Cl₂ (1 éq., 0,2 mole, 10 mg) sont mis dans un ballon de 5 mL et 2 mL d'éthanol 95 % sont ajoutés. Le mélange mauve est porté à reflux sous azote pendant 1 heure. Après ce temps, le mélange est refroidi à tp et le précipité est isolé par centrifugation. Ce solide est lavé 2 fois avec de l'éthanol (2 x 1mL), 1 fois au chloroforme (1 mL) et séché à l'air pendant 2-3 h. Recueilli 36 mg (61 %) de solide bleu.

^1H NMR (CD_3CN , 700 MHz); 9.60 (d, $J = 6$ Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{6'}$), 8.75 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H_3), 8.71 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$), 8.65 (d, $J = 8$ Hz, 1H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$), 8.53 (d, $J = 8$ Hz, 1H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$), 8.48 (d, $J = 8$ Hz, 1H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$), 8.35-8.30 (m, 2H, $\text{H}_{4'}$ + $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 8.30-8.25 (m, 2H, H_4 + $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 8.22-8.20 (m, 2H, $\text{H}_{6\text{bpy}}$ + $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 8.20 (ddd, $J = 8$ Hz, 8 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 7.95 (ddd, $J = 8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{5'}$), 7.80 (m, 2H, H_6 + $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.78 (ddd, $J = 8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, H_5), 7.72 (ddd, $J = 6$ Hz, 1 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.68 (ddd, $J = 8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{5\text{bpy}}$), 7.58 (ddd, $J = 8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{5\text{bpy}}$), 7.52 (ddd, $J = 8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{5\text{bpy}}$), 7.50 (ddd, 8 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{3'}$), 7.50-7.43 (m, 2H, $\text{H}_{5\text{bpy}}$ + $\text{H}_{6\text{bpy}}$).

^{13}C NMR (CD_3CN , 196 MHz); 157.31, 157.21, 156.12, 153.85, 153.60, 153.47, 152.54, 150.14, 149.42, 142.28, 141.51, 141.32, 141.00, 129.70, 129.42, 128.74, 126.06, 125.96, 125.87, 125.13.

Spectrométrie de masse; (ESI) 947.5 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, Analyse Élémentaire: résultat attendu pour $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{N}_{10}\text{P}_2\text{PtRu}\cdot\text{H}_2\text{O}$; C = 31.41 %, H = 2.14 %, N = 11.45 %; obtenu: C = 29.87 %, H = 2.56 %, N = 10.34 %.

Hexafluorophosphate de *bis*(2,2'-bipyridine)(3-(2-Pyridyl)-6-(4-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine)ruthénium(II) $\text{Ru}(\text{bpy})_2(2\text{tz4})(\text{PF}_6)_2$ (**16**)



Même protocole que pour complexe **14**.

Ajouté 1 éq. de ligand (30 mg, 0,127 mmole) et 1 éq. de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (66 mg, 0,127 mmol) dans 2 mL d'éthanol et porté à reflux pendant 3 h. La purification se fait par chromatographie sur silice avec 7 : 1 : 0,2 (acétone : eau : KNO_3 (aq) sat).

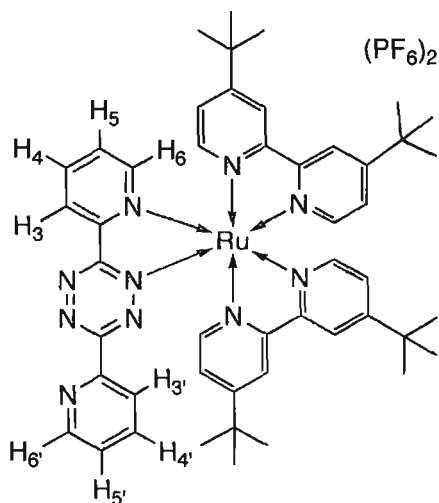
Obtenu 29 mg (24 %) de solide mauve après la purification.

^1H NMR (CD_3CN , 700 MHz) : 8.94 (ddd, $J=8$ Hz, 2 Hz, 1 Hz, 1H, H_3), 8.78 (dd, $J=5$ Hz, 1 Hz, 2H, $\text{H}_{6',2'}$), 8.65 (ddd, $J=8$ Hz, 2 Hz, 1H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$), 8.60 (dd, $J=8$ Hz, 2 Hz, 1H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$), 8.51 (dd, $J=8$ Hz, 2 Hz, 1H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$), 8.48 (dd, $J=8$ Hz, 2 Hz, 1H, $\text{H}_{3\text{bpy}}$), 8.25 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, H_4), 8.23 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 8.18 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 3H, $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 8.16 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 8.15 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{4\text{bpy}}$), 7.98 (ddd, $J=6$ Hz, 2 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.86 (ddd, 6 Hz, 2 Hz, 1 Hz, 1H, H_6), 7.84 (ddd, 6 Hz, 2 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.81 (dd, $J=5$ Hz, 2 Hz, 2H, $\text{H}_{5',3'}$), 7.76 (ddd, 6 Hz, 2 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.72 (ddd, 8 Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, H_5), 7.60 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{5\text{bpy}}$), 7.58 (ddd, $J=6$ Hz, 2 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{bpy}}$), 7.51 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{5\text{bpy}}$), 7.46 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{5\text{bpy}}$), 7.44 (ddd, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, 1H, $\text{H}_{5\text{bpy}}$).

^{13}C NMR (CD_3CN , 196 MHz); 170.10, 164.4, 157.56, 157.43, 156.66, 155.79, 153.48, 153.19, 153.04, 152.66, 152.01, 151.88, 151.54, 141.12, 140.62, 140.47, 140.35, 140.12, 139.26, 131.89, 129.10, 129.06, 129.02, 128.33, 127.83, 125.71, 125.62, 125.48, 125.83, 122.20.

Spectrométrie de masse; (ESI) 794.1 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 649.1 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+} + \text{e}^-$, Analyse Élémentaire: résultat attendu pour $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{F}_{12}\text{N}_{10}\text{P}_2\text{Ru} \cdot \text{H}_2\text{O}$; C = 40.14 %, H = 2.74 %, N = 14.63 %; obtenu: C = 30.49 %, H = 1.87 %, N = 11.30 %.

Hexafluorophosphate de *bis*(4,4'-ditert-butyl-2,2'-bipyridine)(3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine)ruthénium(II) - (*tBu*bpy)₂Ru(bptz) (PF₆)₂ (17)



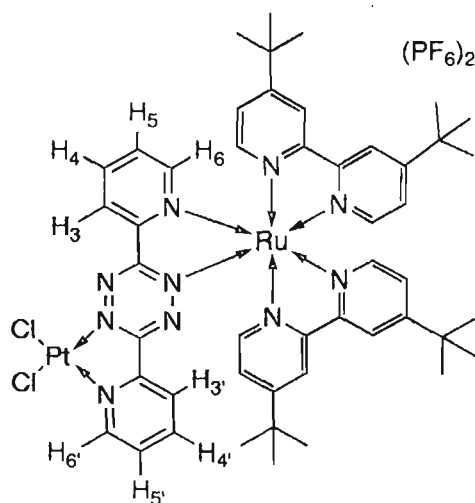
1 éq. de Ru(*tBu*-bpy)₂Cl₂ (319 mg, 0.45 mmole) est dissous dans 50 mL d'éthanol et ajouté goutte à goutte à une solution de 900 mL 2:1 EtOH:H₂O du ligand 1 (161 mg, 0,675 mmole, 1,5 éq.) sous reflux dans une cavité de micro-onde (200 W) sur une période de 30 minutes. La solution est chauffée à reflux pendant 1h30 une fois l'addition terminée. La solution est refroidie à la température de la pièce, 2 éq. de NH₄PF₆ (0,9 mmole, 146 mg) sont ajoutés, la solution rouge foncée est concentrée à environ 30 mL et est ensuite filtrée pour isoler le produit brut (poudre rouge). Le produit est purifié par chromatographie sur silice avec 16 : 1 : 0,05 (acétonitrile : eau : KNO₃ (aq) sat) comme éluant. La première bande orange foncé est éluée en premier et la prochaine bande rouge-mauve foncée est récupérée en fractions. Les fractions propres sont réunies, un excès de NH₄PF₆ (15 mg) est ajouté et l'acétone est évaporée au rotovap afin d'obtenir un précipité. Le produit (, 6%) est récupéré par filtration pour donner 30 mg (6 %) de poudre mauve.

¹H RMN (CD₃CN, 400 MHz) : 8.92 ppm (d, 1H, J=8 Hz, H₃), 8.76 (d, 1H, J=8 Hz, H₆), 8.62 (dd, 1H, J=8 Hz, H_{3tBu-bpy}), 8.55 (dd, 1H, J=8 Hz, H_{3tBu-bpy}), 8.44 (dd, J=2H, 8 Hz, H_{3tBu-bpy}), 8.22 (dd, 1H, J=2H, 8 Hz, H₄), 7.88-7.81 (m, 4H, H_{4'}, H_{3'}, H₆, H_{6tBu-bpy}), 7.71 (dd, 1H, J=2H, 8 Hz, H₅), 7.66 (d, 1H, J=8 Hz, H_{5tBu-bpy}), 7.60-7.52 (m, 3H, 2 x

$H_{6tBu-bpy}$, H_5), 7.46 (dd, 1H, $J=8$ Hz, $H_{5tBu-bpy}$), 7.42 (dd, 1H, $J=8$ Hz, $H_{5tBu-bpy}$), 7.39-7.37 (m, 2H, $H_{6tBu-bpy}$, $H_{5tBu-bpy}$), 1.45-1.43 (d, 17H, t-Bu), 1.42-1.40 (d, 17H, t-Bu).

Spectrométrie de masse; (ESI) (AcCN-MeOH) – 1019.2 [M^+ - $1PF_6 + MeO$].

Hexafluorophosphate de dichloroplatine(II)- μ -(3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine)*bis*(4,4'-ditert-butyl-2,2'-bipyridine)ruthénium(II) - (*tBubpy*)₂Ru(bptz)PtCl₂ (PF₆)₂ (**18**)

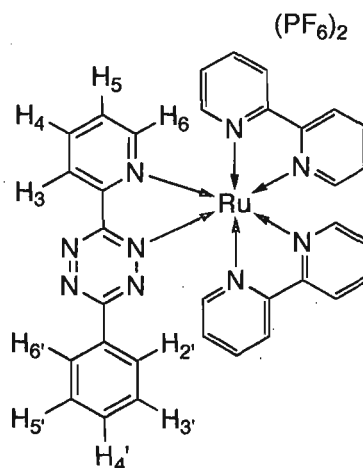


Le même protocole que pour le complexe **15** est employé. Le complexe monométallique **17** (1 éq., 0,0086 mmole, 10 mg) et le *cis*-Pt(DMSO)₂Cl₂ (1 éq., 0,0086 mole, 4 mg) sont mis dans un ballon de 5 mL avec 2 mL d'éthanol et chauffés à reflux pendant 30 minutes. Le produit précipité est rincé 2 fois à l'éthanol, 1 fois à l'éther et finalement séché à l'air pour donner 5 mg (42 %) de solide bleu.

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) : 9.68 (d, 1H, $J=8$ Hz, H_6), 8.70 (d, 1H, $J=8$ Hz, H_3), 8.69 (dd, 1H, $J=8$ Hz, 1 Hz, $H_{3tBu-bpy}$), 8.61 (dd, 1H, $J=8$ Hz, 1 Hz, $H_{3tBu-bpy}$), 8.48 (dd, 1H, $J=8$ Hz, 1 Hz, $H_{3tBu-bpy}$), 8.45 (dd, 1H, 1 Hz, $H_{3tBu-bpy}$), 8.24 (ddd, 1H, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, H_4), 8.22 (ddd, 1H, $J=8$ Hz, 6 Hz, 1 Hz, H_4), 8.02 (d, 1H, 8 Hz), 7.95 (ddd, 1H, 8 Hz, 6 Hz, 1 Hz, H_5), 7.75 (d, 2H, 8 Hz), 7.64 (d, 2H, 0.5 Hz), 7.53 (d, 2H, 0.5 Hz), 7.46 (dd, 1H, $J=8$ Hz), 7.44-7.42 (m, 2H), 7.31 (d, 1H), 1.47-1.40 (4 x s, 36H, t-Bu).

Spectrométrie de masse; (ESI) (AcCN-MeOH) – 1171.1 [M-2PF₆ + MeO⁻]

Hexafluorophosphate de *bis*(2,2'-bipyridine)(3-phényl-6-(2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine)ruthénium(II) - (phtzpy)Ru(bpy)₂(PF₆)₂ (**19**)



Le même protocole que pour le complexe **14** est employé.

Ajouté 1,1 éq. de ligand (17 mg, 0,072 mmole) et 1 éq. de Ru(bpy)₂Cl₂·2H₂O (34 mg, 0,066 mmol) dans 5 mL de 3:1 d'éthanol:eau et porté à reflux pendant 3 h. La purification se fait par chromatographie sur silice avec 7 : 1 : 0,2 (acétone : eau : KNO₃ (aq) sat). Obtenu 24 mg (38 %) de solide rouge vin après la purification.

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) 8.90 (d, J = 8 Hz, 1H, H₃), 8.64 (d, J^d = 4 Hz, 1H, H_{3bpy}), 8.58 (d, J = 8, 1H, H_{3bpy}) 8.49 (d, J^d = 8 Hz, 2H, H_{3bpy}), 8.25-8.10 (m, 5H, H₄ + 4 x H_{4bpy}), 8.01 (d, 3H, H_{6bpy}, H_{6'}, H_{2'}), 7.85 (d, 2H, H₆, H_{6bpy}), 7.78 (d, J = 5 Hz, 1H, H_{6bpy}), 7.67 (ddd, 1H, H₅), 7.65-7.49 (m, 8H, 4 x H_{5bpy}, H_{6bpy}, H_{3'}, H_{4'}, H₅).

¹³C NMR (CD₃CN, 196 MHz); 169.11, 165.24, 157.62, 157.54, 156.75, 155.95, 153.45, 153.02, 152.69, 151.97, 151.94, 140.90, 140.44, 140.28, 140.19, 139.90, 134.75, 131.81, 131.45 130.36, 129.27, 129.04, 129.02, 128.94, 128.23, 127.23, 125.64, 125.56, 125.40, 124.73.

Spectrométrie de masse; (ESI) 794.1 [M-PF₆]⁺, 649.1 [M-2PF₆]²⁺ + e⁻.

2.5 Références

1. Hantzsch, A.; Lehmann, M. *Chem. Ber.* **1900**, 3668.
2. *Chemistry of 1,2,4,5-tetrazines*; 1st ed.; Neunfoeffer, H., Ed.; Pergamon: Frankfurt, 1984; Vol. 3.
3. Kaim, W. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 127.
4. Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85.
5. Ozawa, H.; Haga, M.; Sakai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4926.
6. Ozawa, H.; Yokoyama, Y.; Haga, M.-A.; Sakai, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2007**, 1197.
7. Quan, M.; Sanchez, D.; Wasylkiw, M. F.; Smith, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12847.
8. Konduri, R.; deTacconi, N. R.; Rajeshwar, K.; MacDonnell, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11621.
9. Konduri, R.; Ye, H.; MacDonnell, F. M.; Serroni, S.; Campagna, S.; Rajeshwar, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3185.
10. Rau, S.; Schaefer, B.; Gleich, D.; Anders, E.; Rudolph, M.; Friedrich, M.; Goerls, H.; Henry, W.; Vos, J. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6215.
11. Inagaki, A.; Yatsuda, S.; Edure, S.; Suzuki, A.; Takahashi, T.; Akita, M. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2432.
12. Yuasa, J.; Fukuzumi, S. *Chem. Commun.* **2006**, 561.
13. Scheiring, T.; Fiedler, J.; Kaim, W. *Organometallics* **2001**, 20, 1437.
14. Grakauskas, V. A.; Tomasewski, A. J.; Horwitz, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3155.
15. Audebert, P.; Sadki, S.; Miomandre, F.; Clavier, G.; Vernières, M. C.; Saoud, M.; Hapiot, P. *New J. Chem.* **2004**, 28, 387.
16. Geldard, J. F.; Lions, F. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 318.

17. Wang, J.; Fang, Y. Q.; Hanan, G. S.; Loiseau, F.; Campagna, S. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5.
18. Chobanian, H. R.; Fors, B. P.; Lin, L. S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3303.
19. Wang, J.; Hanan, G. S. *Synlett* **2005**, *08*, 1251.
20. Hartmann, K.-P.; Heuschmann, M. *Tetrahedron* **2000**, 4213.
21. Neilson, D. G.; Roger, R.; Heatlie, J. W. M.; Newlands, L. R. *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 151.
22. Case, F. H. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 931.
23. Schaefer, F. C.; Peters, G. A. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 412.
24. Bowie, R. A.; Gardner, M. D.; Neilson, D. G.; Watson, K. M.; Mahmood, S.; Ridd, V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2395.
25. Dinolfo, P. H.; Williams, M. E.; Stern, C. L.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12989.
26. Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334.
27. Maji, S.; Sarkar, B.; Patra, S.; Fiedler, J.; Mobin, S. M.; Puranik, V. G.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1316.
28. Hunter, D.; Neilson, D. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 1081.
29. Beley, M.; Collin, J. P.; Louis, R.; Metz, B.; Sauvage, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8521.
30. Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1.
31. Maestri, M.; Armaroli, N.; Balzani, V.; Constable, E. C.; Thompson, A. M. W. C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759.
32. Schareina, T.; Zapf, A.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2004**, *12*, 1389.
33. Barder, T. E.; Walker, S. D.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685.
34. Weissman, S. A.; Zewge, D.; Chen, C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1508.
35. Constable, E. C.; Harverson, P.; Housecroft, C. E.; Nordlander, E.; Olsson, J. *Polyhedron* **2006**, *25*, 437.

36. Börje, A.; Köther, O.; Juris, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 843.
37. Aspley, C. J.; Williams, J. A. G. *New J. Chem.* **2001**, 25, 1136.
38. Ruhemann, S.; Stapleton, H. E. *J. Chem. Soc.* **1899**, 75, 1131.
39. Martineau, D.; Beley, M.; Gros, P. C. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 566.
40. Hathcock, D. J.; Stone, K.; Madder, J.; Slattery, S. J. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 282, 131.
41. Goldsby, K. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3002.
42. Williams, R. L.; Toft, H. N.; Winkel, B.; Brewer, K. J. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4394.
43. Kaim, W.; Kohlmann, S. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 68.
44. Sarkar, B.; Laye, R. H.; Mondal, B.; Chakraborty, S.; Paul, R. L.; Jeffery, J. C.; Puranik, V. G.; Ward, M. D.; Lahiri, G. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2097.
45. Kaim, W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1985**, 1633.
46. Downard, A. J.; Honey, G. E.; Phillips, L. F.; Steel, P. J. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2259.
47. Johnson, J. E. B.; Degroff, C.; Ruminski, R. R. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 187, 73.
48. Gordon, K. C.; Burrell, A. K.; Simpson, T. J.; Page, S. E.; Kelso, G.; Polson, M. I. J.; Flood, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 554.
49. Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 702.
50. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; 1ère éd.; John Wiley & Sons: New York, 1980.
51. Ernst, S. D.; Kaim, W. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1520.
52. Arana, C.; Yan, S.; Keshavarz, M.; Potts, K. T.; Abruna, H. D. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3680.
53. Bu, X. H.; Liu, H.; Du, M.; Zhang, L.; Guo, Y. M.; Shionoya, M.; Ribas, J. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1855.

54. Sarkar, B.; Frantz, S.; Kaim, W.; Duboc, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 3727.
55. Kaim, W.; Ernst, S.; Kohlmann, S.; Welkerling, P. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *118*, 431.
56. Klein, A.; Hasenzahl, S.; Kaim, W.; Fiedler, J. *Organometallics* **1998**, *17*, 3532.
57. Kaim, W.; Kohlmann, S. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3306.
58. Frantz, S.; Kaim, W.; Fiedler, J.; Duboc, C. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3657.
59. Sakai, K.; Ozawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2766.
60. Moran, D. B.; Morton, G. O.; Albright, J. D. *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, *23*, 1071.
61. Constable, E. C.; D., W. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, *4*, 1405.
62. Alcock, N. W.; Barker, P. R.; Haider, J. M.; Hannon, M. J.; Painting, C. L.; Pikramenou, Z.; Plummer, E. A.; Rissanen, K.; Saarenketo, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *9*, 1447.
63. Price, J. H.; Williamson, A. N.; Schramm, R. F.; Wayland, B. B. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1280.
64. Kiehne, U.; Bunzen, J.; Staats, H.; Lützen, A. *Synthesis* **2007**, *7*, 1061.
65. Veauthier, J. M.; Carlson, C. N.; Collis, G. E.; Kiplinger, J. L.; John, K. D. *Synthesis* **2005**, 2686.

Chapitre 3 - Réaction multiélectronique par changement de géométrie. Investigation d'un ligand *bis*-pyrimidine

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, un ligand pauvre en électrons a été investigué afin de déterminer s'il peut agir comme réservoir électronique. Dans ce chapitre, une autre possibilité est envisagée. Les complexes de métaux de transition possèdent une réactivité typiquement biélectronique (addition oxydante, élimination réductrice) procédant par mécanisme de sphère interne, c'est-à-dire un processus dans lequel des liaisons sont brisées et formées autour du métal. Des métaux comme le rhodium et le platine démontrent une chimie se prêtant bien à la chimie multiélectronique. On retrouve effectivement les couples Rh(III)/Rh(I) et Pt(II)/Pt(IV) dans les cycles catalytiques.¹ Par contre, ces processus sont souvent électrochimiquement irréversibles compte tenu du réarrangement de ligand et solvant nécessaires.² Par l'utilisation d'un ligand approprié, est-il possible d'effectuer un changement multiélectronique à un potentiel donné ?

Un complexe de platine avec un ligand particulier (figure 3.1) développé dans le groupe de Connick a démontré qu'un tel changement est possible.³ Ce ligand "pinceur" de type N-C-N possède une cycloméallation qui assure un lien plus robuste tandis que les amines encombrées et électroriches dans le complexe de Pt(II) plan-carré peuvent venir se coordonner lorsque le métal est oxydé et stabiliser le Pt(IV), qui préfère une géométrie octaédrique.⁴

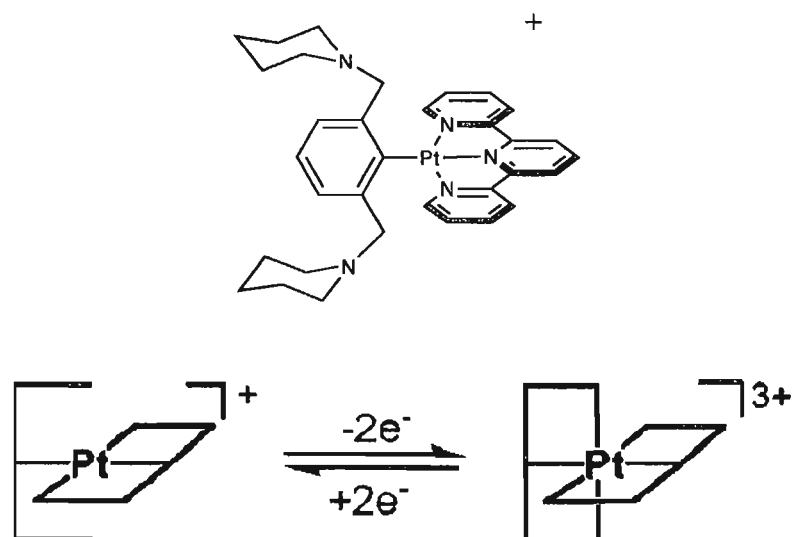


Figure 3.1 Complexe de platine capable d'effectuer un transfert de 2 électrons à un potentiel donné

Dans des travaux antérieurs réalisés dans le groupe, un ligand *bis*-pyrimidine tridentate a présenté un comportement particulier.⁵ Des ligands tridentates forment des complexes stables avec les métaux étant donné le pouvoir σ -donneur des trois pyridines liées entre elles et l'effet chélate. Or, lors de la complexation de ce ligand avec le RuCl₃, deux produits ont été isolés, soient le complexe désiré et un complexe dans lequel un ligand chloro est demeuré coordonné au ruthénium (figure 3.2).

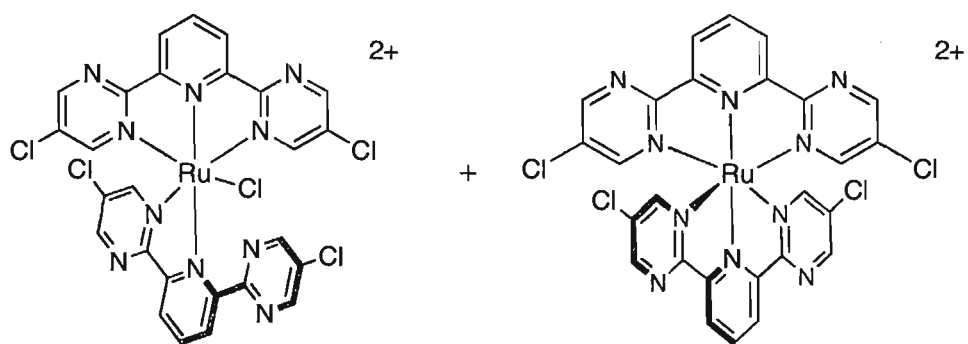


Figure 3.2 Deux complexes de ruthénium isolés avec ligand *bis*-pyrimidine lors d'études antérieures

Le ligand 2,6-dipyrimidylpyridine de ce type est rare dans la littérature. L'équipe de Vrieze⁶ a étudié un complexe de palladium portant un ligand semblable. En présence de monoxyde de carbone (CO) ou d'un solvant coordonnant (acétonitrile), un site de coordination se libère par décoordination d'un anneau pyrimidine (figure 3.3). Le ligand *bis*-pyrimidine peut théoriquement accommoder la géométrie octaédrique ainsi que la géométrie plane-carrée par décoordination de deux cycles pyrimidines.

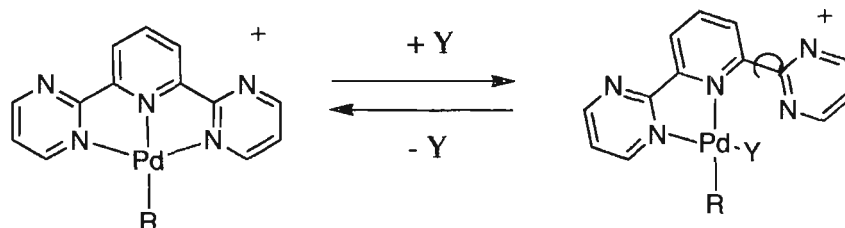


Figure 3.3 Comportement dynamique du complexe portant le ligand *bis*-pyrimidine où Y est un solvant coordonnant ou du monoxyde de carbone

Le ligand tridentate classique et chouchou du groupe Hanan est la terpyridine. Le remplacement de deux pyridines par deux pyrimidines plus électrodéficientes diminue leur capacité σ -donneur. De plus, la présence de substituants chloro électro-négatifs diminue encore plus la densité électronique dans le cycle pyrimidine. Le ruthénium se retrouve typiquement dans les états d'oxydation 2+ et 3+ lorsqu'il est dans des composés monomériques de polypyridines. Le rhodium, par contre, favorise les degrés d'oxydation 3+ et 1+, le Rh(II) étant instable dans ce type de complexe.⁷ Dans cet état d'oxydation, le rhodium subit une réaction de dismutation dans laquelle le Rh(III) et le Rh(I) sont formés. Nous avons donc envisagé d'étudier un complexe de rhodium portant ce ligand *bis*-pyrimidine de plus près dans un contexte de chimie multiélectronique (figure 3.4).

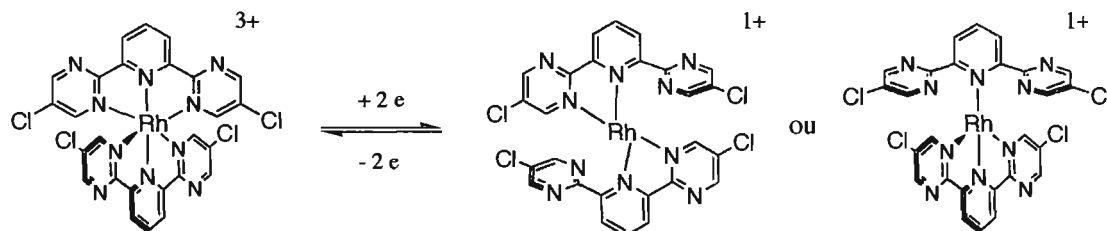


Figure 3.4 Changement de géométrie exploré dans ce chapitre

Le complexe étudié dans ce chapitre permettra potentiellement de réaliser un changement multiélectronique de réduction, par rapport à l'oxydation complémentaire du complexe de platine rapportée dans la littérature (figure 3.1). Une telle réaction de réduction est d'intérêt pour stocker des électrons. Ainsi, le complexe envisagé servirait de navette biélectronique ou pourrait être incorporé dans un assemblage photoactif dans lequel un photon permet une réaction à deux électrons.

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Synthèse du ligand

Le ligand a été synthétisé en deux étapes par une méthode développée dans le groupe⁵. La première étape est la formation d'un sel d'amidine à partir d'un nitrile. Le protocole initial a été fait à température de la pièce en deux étapes totalisant 72 h.

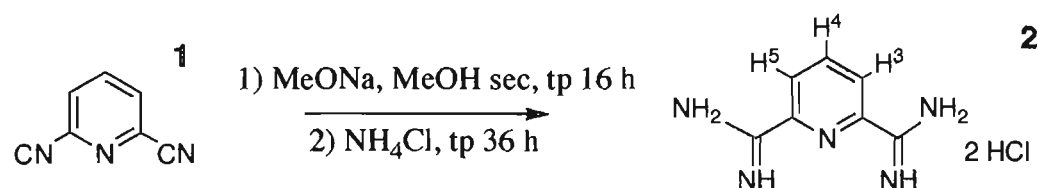


Figure 3.5 Synthèse de la dichlorhydrate de 2,6-diamidinylpyridine

Lors de certains essais de synthèse, des produits "monoamidines" ont été isolés comme produit majoritaire, un seul nitrile ayant réagi. La réaction de formation d'amidine peut être problématique lorsque le substrat présente plusieurs nitriles.⁸ L'utilisation d'une base plus forte (le sel de potassium de l'hexaméthylsilazane) est nécessaire dans ce cas. Ce protocole a cependant échoué pour nous. Un protocole utilisant l'irradiation aux micro-ondes a été employé avec succès.⁹ Le temps total de réaction a pu être significativement diminué de 72 h à 30 minutes.

La deuxième étape de synthèse a également été modifiée puisque la réaction mène à des rendements variables (entre 5% et 60%) dans les conditions préalablement utilisées. La réaction est une formation de pyrimidine par réaction d'un sel de vinamidine avec un sel d'amidine¹⁰. Les conditions initialement utilisées font appel à une base forte ainsi que 12 h de reflux. Dans ce cas, la base est le méthanolate de sodium généré *in situ*. Un excès de base est nécessaire afin de générer la forme basique de l'amidine et aussi libérer la diméthylamine lors de la formation de la pyrimidine. La quantité de base est difficile à contrôler puisque le méthanolate est très sensible à l'hydrolyse. Le solvant et la base ont donc été modifiés. L'utilisation d'un solvant basique permet de générer l'amidine réactive sans l'ajout de base supplémentaire. Le DMF a donc été choisi comme solvant et le carbonate de césium utilisé comme base puisque c'est une base forte soluble dans le DMF. La réaction se fait à la température de la pièce (figure 3.6).

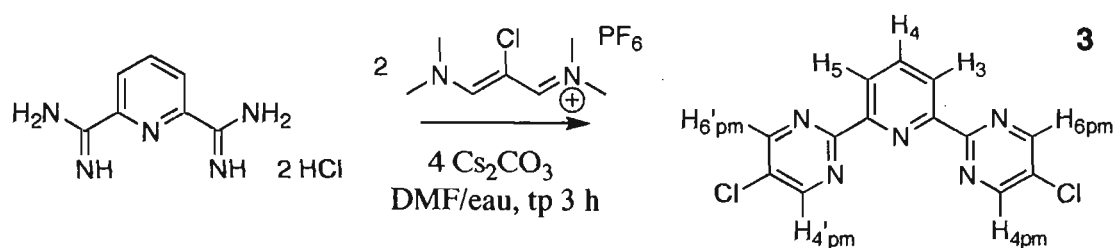


Figure 3.6 Synthèse de la 2,6-*bis*(5-chloropyrimidine)pyridine

L'apparition de produit est détectable immédiatement par CCM une fois les réactifs solubilisés. Le produit précipite graduellement du mélange réactionnel et peut être recueilli par filtration. La réaction est terminée après environ 3 heures.

Un ligand anionique rapporté dans la littérature¹¹ a aussi été synthétisé (figure 3.7) afin d'étudier le comportement de complexes hétéroleptiques portant un ligand pyrimidine électrodéficient et un ligand anionique électroriche qui forme une liaison plus forte avec le métal. Le ligand est d'intérêt puisqu'il forme des complexes de Rh(II) stables, un degré d'oxydation typiquement instable pour le rhodium.¹² Les complexes de rhodium étudiés dans cet article sont d'ailleurs des électrocatalyseurs de la réduction du CO₂.¹³

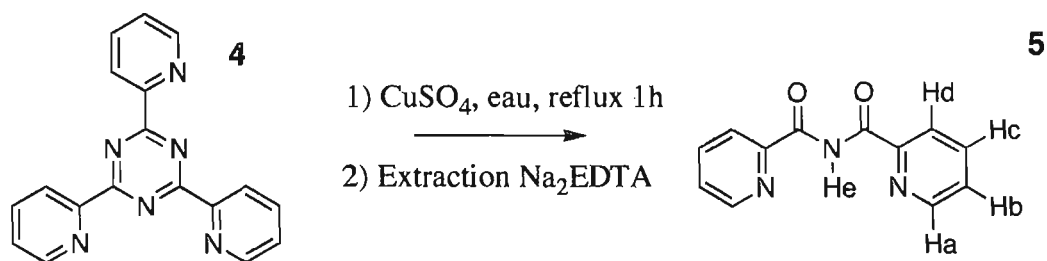


Figure 3.7 Synthèse du ligand *bis* (2-pyridyl)carboxamide

3.2.2 Synthèse de complexes

La première voie de synthèse tentée implique le précurseur trichloro afin de permettre une synthèse divergente menant à des complexes homoleptiques ou hétéroleptiques (figure 3.8).

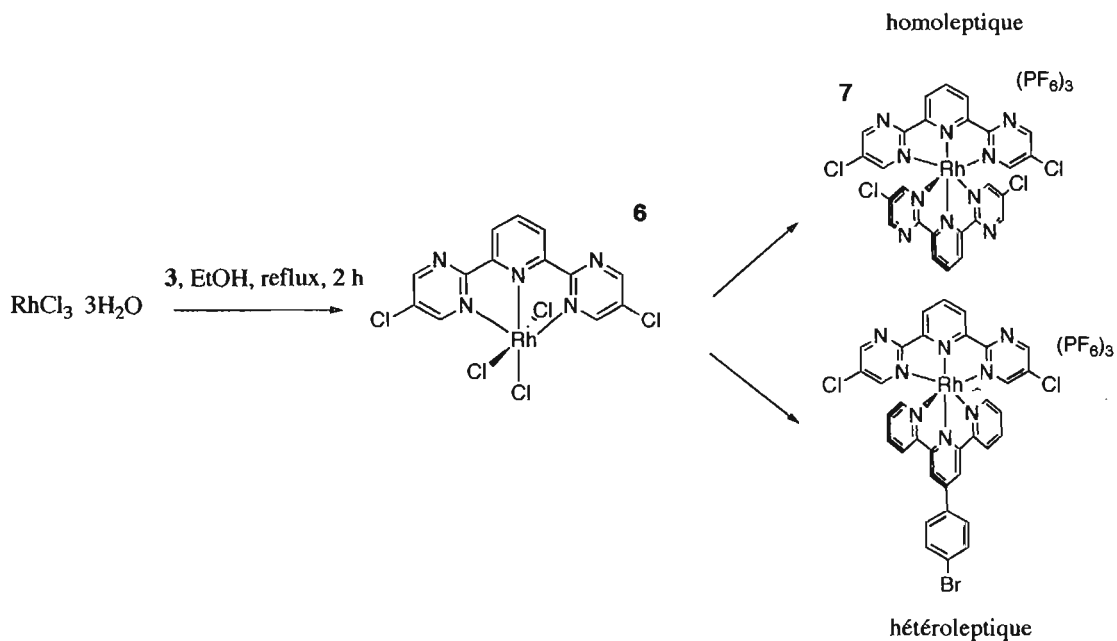


Figure 3.8 Voie de synthèse divergente proposée

La synthèse du complexe de rhodium a d'abord été tentée à partir du RhCl_3 . La synthèse du précurseur trichloro se fait aisément dans les conditions classiques.¹⁴ Cependant, la coordination d'un deuxième ligand s'est avérée beaucoup plus difficile. La difficulté de coordonner un second ligand au rhodium est reflétée par les produits isolés. Un mélange difficile à purifier comprenant des produits présentant encore des ligands chloro coordonnés au rhodium a été obtenu. Malgré l'addition de sels d'argent déchlorinants (AgNO_3), ces produits persistent. Il a toutefois été possible d'obtenir des résultats de caractérisation préliminaires de RMN pour le complexe homoleptique **7**.

Une voie de synthèse dans laquelle le complexe trichloro est formé à partir du ligand **5** a été tentée. D'après le spectre RMN, le produit obtenu est un mélange, vraisemblablement à cause des multiples sites de coordination disponibles pour le métal (figure 3.9). Vu l'insolubilité du produit résultant, une purification est difficile. Cette voie a donc été abandonnée.

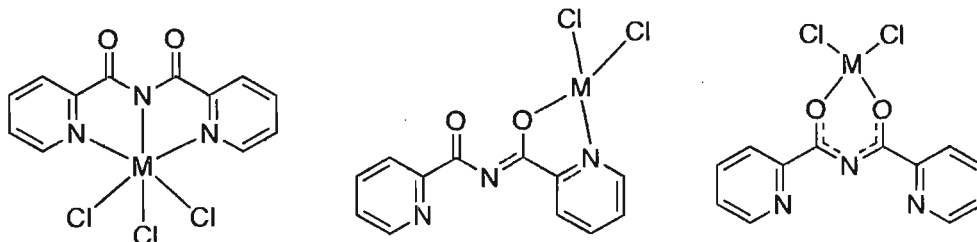


Figure 3.9 Différents modes de coordination possibles avec le ligand **5**

Une voie de synthèse de la littérature a été utilisée pour synthétiser le complexe hétéroleptique.¹⁵ Cette voie utilise une réaction d'hydrolyse de triazine une fois ce ligand coordonné (figure 3.10). Par contre, encore une fois, le rendement de la réaction est faible donc seuls des résultats préliminaires de caractérisation ont été obtenus, faute de temps.

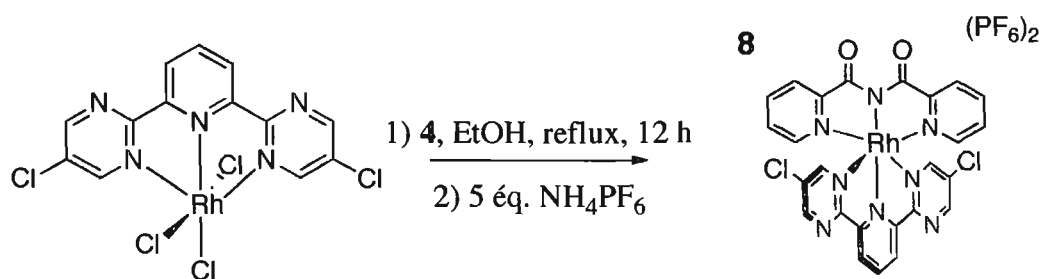


Figure 3.10 Synthèse du complexe hétéroleptique **8** par hydrolyse de triazine

À des fins de comparaison, le complexe de cobalt a été synthétisé (figure 3.11). La réaction se fait à la température de la pièce en quelques minutes et le complexe est purifié par recristallisation.

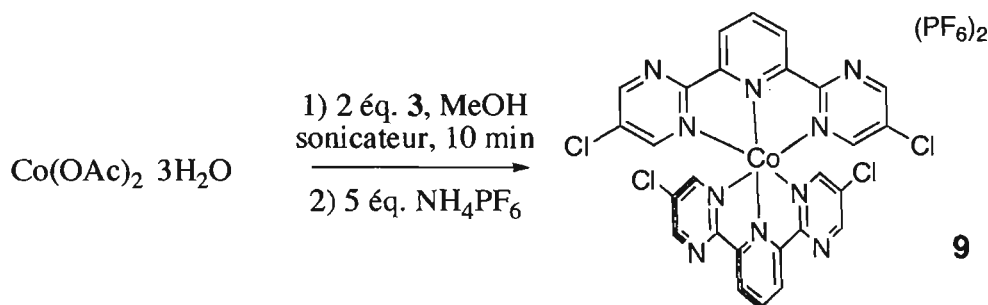
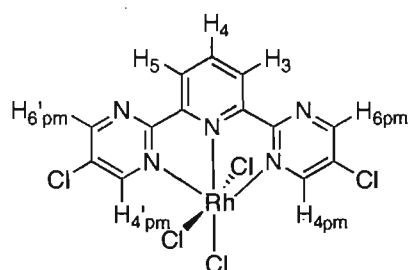


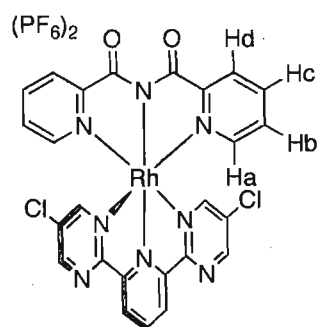
Figure 3.11 Synthèse du complexe homoleptique de cobalt

3.2.3 Spectroscopie RMN

Les données de spectroscopie ^1H -RMN pour les composés de ce chapitre sont compilées au tableau 3.1. La *bis*-amidino présente des signaux très déblindés et larges pour les signaux des amidines. Ces signaux sont parfois difficiles à voir dans les spectres et changent d'aspect et de position selon la quantité d'eau dans le solvant. Ceci est à cause de l'échange possible avec les hydrogènes de l'amidino et de l'eau, qui est lent sur l'échelle de temps d'une expérience RMN. D'ailleurs ces signaux disparaissent lorsqu'une goutte de D_2O est ajoutée au tube RMN à cause de l'échange des hydrogènes avec le deutérium du D_2O . Le ligand pyrimidine présente un spectre simple constitué de 3 signaux.



6



8

Tableau 3.1 Déplacements chimiques en ^1H NMR pour les ligands et leurs complexes de rhodium correspondants

Composé	amidines	3	4	5	4'pm	6'pm	a	b	c	d	e
2 ^a	10,2-9,6	8,81	8,52	8,81	-	-	-	-	-	-	-
3	-	8,56	8,05	8,56	8,88	8,88	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	8,75	7,57	7,94	8,34	13,0 (large)
6 ^a	-	8,86	8,67	8,86	9,55	9,34	-	-	-	-	-
7 ^b	-	8,90	9,06	8,90	9,20	8,00	-	-	-	-	-
8 ^b	-	9,08	9,00	9,08	9,15	8,72	8,35	8,20	7,50	7,50	-

a) Spectre enregistré dans DMSO-d^6 b) Spectre enregistré dans CD_3CN ; sinon solvant = CDCl_3

Lors de la complexation du rhodium au ligand, le singulet des protons H4' et H6' des anneaux pyrimidines est séparé en deux signaux ayant des déplacements chimiques très différents. L'anneau se trouve ainsi figé avec un proton à proximité du métal et l'autre plus éloigné du métal. Aussi, dans le cas du complexe trichloro **6**, les signaux des pyrimidines sont plus déblindés comparativement aux complexes portant deux ligands. Ceci pourrait être un effet de déblindage des protons par les chloro liés au rhodium. Finalement, la position du signal H6pm du complexe homoleptique **7** est très différente du signal pour le complexe hétéroleptique. Il faut préciser qu'il s'agit ici de valeurs préliminaires pour ces complexes, car la synthèse et purification de ces complexes a été difficile.

Le cobalt forme un complexe paramagnétique, donc le spectre présente des résonances larges sur une échelle d'environ 0 à 100 ppm.

3.2.4 Cristallographie

Des cristaux de qualité cristallographique pour le complexe de cobalt homoleptique ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans l'acétonitrile. Le diagramme ORTEP est présenté à la figure 3.12 et les données cristallographiques au tableau 3.2.

Tableau 3.2 Données cristallographiques pour le complexe 9 recueillies à 100K

Formule empirique	$C_{30}H_{20}Cl_4CoF_{12}N_{12}P_2$
Masse moléculaire	1039,25
Système cristallin	Monoclinique
Longueur d'onde/Å	1,54178
Groupe spatial	P2/c
$a/\text{Å}$	11,84140(10)
$b/\text{Å}$	10,73110(10)
$c/\text{Å}$	17,2418(2)
α°	90
β°	119,6950(10)
γ°	90
$V/\text{Å}^3$	1903,21(3)
Z	2
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,813
μ/mm^{-1}	7,869
Dimensions du cristal/mm	0,21 x 0,11 x 0,06
F(000)	1034
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	67,79
R(int)	0,038
R	0,0284
wR2	0,0753

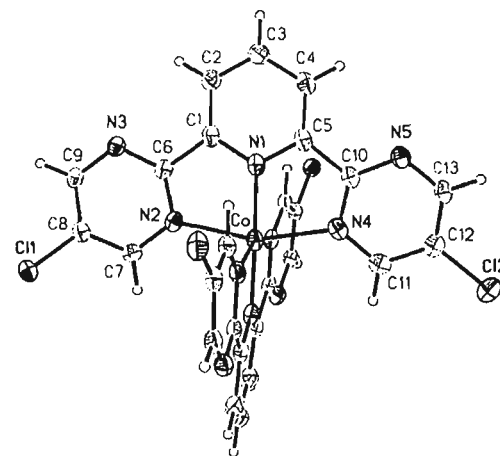


Figure 3.12 Diagramme ORTEP (ellipsoïdes à 50%) du complexe 9 (les contreions ont été omis à des fins de clarté)

Le complexe présente des longueurs de liaison semblables à celles pour le complexe analogue de ruthénium⁵ et une géométrie octaédrique tordue. Le complexe

ne présente pas de ponts hydrogènes ou un empilement particulier dans l'état solide. Par contre, la comparaison avec d'autres complexes de Co(II) de la littérature est informative (tableau 3.3). La liaison N-Co de la pyridine centrale du complexe **9** est la plus courte de la série, indiquant l'électrodéficiance des pyrimidyles du ligand pour lesquels la pyridine doit compenser. Cet effet d'électrodéficiance est additif puisque la liaison est significativement plus courte que le même lien dans la triazine plus électrodéficiente. Les liaisons N-Co des pyrimidines sont proches des valeurs pour un anneau pyridine non-substitué, mais tout de même significativement plus courtes. La présence des azotes supplémentaires et des chlores dans le ligand augmente la densité électronique présente dans le ligand.

Tableau 3.3 Distances interatomiques (Å) et angles (deg) de complexes bis tridentates de cobalt

Liaison ou angle	Complexe 9	Co(tpy) ₂ ²⁺ ^a	Co(22CBr) ₂ ²⁺ ^b
Co-N1	1,908(2)	2,022	1,986
Co-N2	2,098(2)	2,141	2,134
Co-N4	2,114(2)	2,141	2,158
N3-C6	1,329(2)	1,346	1,318
N3-C9	1,332(2)	-	1,363
C8-C9	1,389(2)	1,379	1,382
N2-Co-N4	158,94(6)	153,12	151,78
N2-Co-N1	98,31(6)	103,44	95,94
N4-Co-N1	79,52(6)	76,56	93,56

a) Réf 16 b) Réf 17 22CBr = 2,4-dipyridyl-6-*p*-bromophényl-1,3,5-triazine

3.2.5 Spectroscopie UV-visible

Bien que deux complexes de rhodium aient été synthétisés et caractérisés de façon préliminaire, ils n'étaient pas de pureté suffisante pour une analyse spectroscopique UV-vis. Par contre, un complexe de ruthénium portant le même ligand **3** étudié dans ce chapitre a été synthétisé et caractérisé par un membre du groupe⁵ et a été utilisé pour une étude UV-vis comparative avec le complexe de cobalt **9**. Les complexes de ruthénium et de cobalt présentent des absorptions

typiques du ligand dans la région UV (tableau 3.4). Dans la région du visible, contrairement au complexe analogue de ruthénium, le complexe de cobalt ne présente pas d'absorption importante. Les deux métaux sont de degré d'oxydation 2+, mais le ruthénium est d⁶ et le cobalt d⁷. Le complexe de cobalt est orange pâle et présente un épaulement de 400 à 550 nm constitué de bandes faibles (figure 3.13). Ces bandes pourraient être des transitions MLCT de l'UV avec un épaulement dans le visible ou bien des transitions d-d formellement interdites, mais plus intenses à cause de la géométrie tordue du complexe. Le complexe de ruthénium présente une bande MLCT intense typique des complexes de polypyridyles de ruthénium. Les bandes à environ 240 et 315 nm résultantes des transitions centrées sur le ligand sont semblables pour le complexe de Co²⁺ et Ru²⁺. Le complexe de cobalt n'est pas luminescent à température de la pièce.

Tableau 3.4 Données spectroscopiques UV-vis mesurées dans l'acétonitrile à 298 K

Composé	Absorption dans le visible	Absorptions UV (ILCT)	Luminescence
	λ_{\max} , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{\max} , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{\max} , nm
Co(L)₂²⁺	419 (250)	315 (20000), 243 (30000)	-
Ru(L)₂²⁺	466 (1030)	359 (9400), 311 (59000), 259 (79000)	-

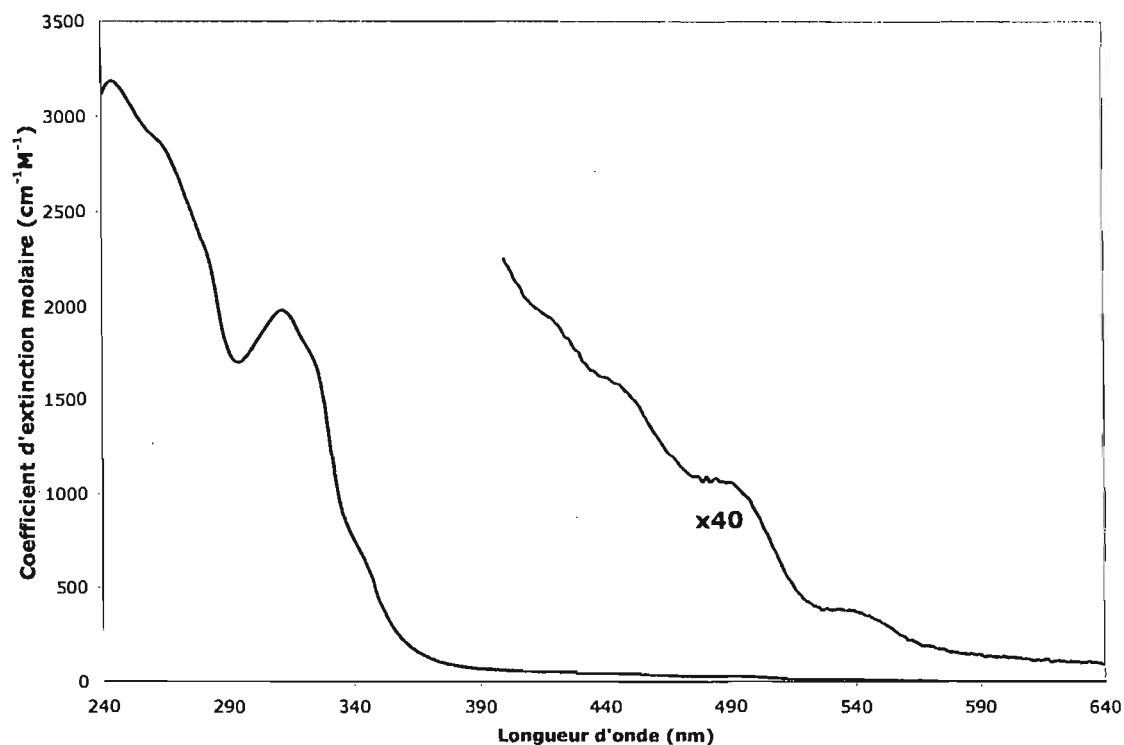


Figure 3.13 Spectre d'absorption UV-vis du complexe homoleptique de cobalt **9** dans l'acétonitrile à 298 K

3.2.6 Électrochimie

L'électrochimie est la technique de choix pour investiguer les composés de ce chapitre et évaluer leur capacité à participer à des réactions multiélectroniques. Le voltampérogramme du complexe **9** a été mesuré et les valeurs pertinentes sont présentées dans le tableau 3.5 pour faciliter la comparaison avec d'autres complexes analogues.

Tableau 3.5 Données électrochimiques pour le complexe synthétisé dans ce chapitre et des complexes analogues de la littérature

Composé	$E_{1/2}$ (oxydation) ^a		$E_{1/2}$ (réduction)	
Co(L)₂²⁺	+0,91 (110)	-0,39 (80)	-1,30 (irr) ^b	-
Co(tpy)₂²⁺^c	+0,27 (60)	-0,77 (70)	-1,66 (60)	-
Co(22CBr)₂²⁺^d	+0,77 (irr)	-0,40 (52)	-1,04 (56)	-1,46 (66)
Ru(L)₂²⁺^e	+1,68 (82)	-0,96 (82)	-1,15 (irr)	-
Ru(L)(tpy)²⁺^e	+1,54 (70)	-1,03 (80)	-1,42 (irr)	-

a) Potentiels en volts vs ECS Mesuré dans des solutions d'acétonitrile 0.1 M TBAP à (25 ± 1) °C à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Différence entre pics cathodique et anodique (millivolts) entre parenthèses. b) Irréversible; potentiel de vague cathodique rapporté c) réf 18 d) réf 17 e) réf 5

Le voltampérogramme du complexe de cobalt présente deux vagues réversibles assignées à des processus impliquant le métal, soient l'oxydation de Co(II) à Co(III) et la réduction Co(II) à Co(I) (figure 3.14). Le complexe est plus difficile à oxyder que le complexe analogue de terpyridine étant donné la nature très électrodéficiente du ligand. La présence de deux chlores sur le ligand pyrimidine déjà électrodéficient a une influence marquée. Le métal est plus difficile à oxyder de 140 mV comparativement au ligand triazine plus déficient que la pyrimidine. Par contre, le ligand pyrimidine a deux cycles électrodéficients, tandis que le 22CBr en a un. Pour ce qui est des réductions, le métal est réduit à un potentiel accessible. Ceci reflète encore la nature électrodéficiente du ligand, qui appauvrit le métal en densité électronique, comme observé dans la structure cristallographique. Le potentiel très positif du couple Co(II)/Co(III) est une propriété intéressante pour les systèmes de cellules photovoltaïques de type Grätzel.¹⁹ En effet, des études dans lesquelles des complexes de Co(II) sont utilisés comme médiateurs non-corrosifs ont été réalisées.²⁰ Cette étude porte sur des ligands substitués par différents groupes alkyles, mais l'incorporation de groupements électronégatifs à ces complexes donne une valeur V_{OC}

théorique supérieure. Cette valeur, le potentiel à circuit ouvert, reflète l'efficacité de la cellule. Le complexe **9** est un candidat potentiel pour utilisation comme médiateur à cause de son potentiel d'oxydation élevé et la réversibilité de ses processus métalliques.

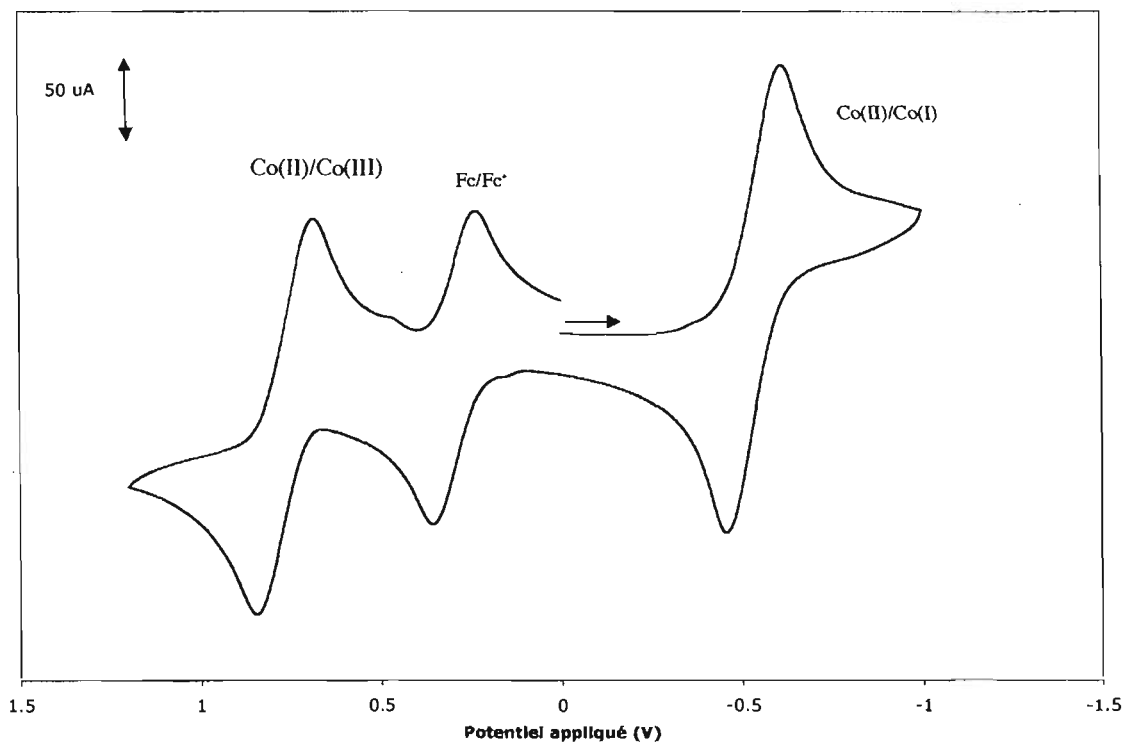


Figure 3.14 Voltampérogramme du composé de cobalt **9**

La seconde réduction, irréversible, se fait à un potentiel plus négatif et est assignée à un processus de réduction du ligand. Le complexe subit ainsi une étape chimique non-réversible qui pourrait être un déplacement de ligand suite à la formation du complexe de Co(I) cinétiquement labile.

3.3 Conclusion

La synthèse du ligand 2,6 bis(5-chloropyrimidine)pyridine a constitué un défi en soi et sa synthèse a été révisée dans ce chapitre. La synthèse aux micro-ondes a été

employée afin de réduire le temps de réaction nécessaire à l'obtention du ligand *bis*-pyrimidine. La complexation de ce ligand au rhodium s'est également avérée difficile, des produits portant encore des chloro étant isolés. La réticence du ligand à se coordonner a causé des problèmes synthétiques. Néanmoins, un complexe homoleptique de cobalt a été synthétisé et caractérisé afin d'obtenir de l'information à propos de la chimie de ce ligand avec les métaux d⁷. La structure cristallographique de ce complexe indique que le cobalt adopte une géométrie octaédrique tordue. Le complexe absorbe peu dans le visible, mais l'étude électrochimique révèle qu'il présente deux processus accessibles centrés sur le métal. Les espèces Co(III) et Co(I) ainsi générées sont stables sur l'échelle de temps de l'expérience de voltampérométrie cyclique. Ce complexe facilement synthétisable et purifiable pourrait être utilisé comme médiateur électronique dans des systèmes de cellules solaires photovoltaïques de type Grätzel ou dans des systèmes de production d'hydrogènes "à trois composantes" présentés dans l'introduction et le chapitre 2.

3.4 Partie expérimentale

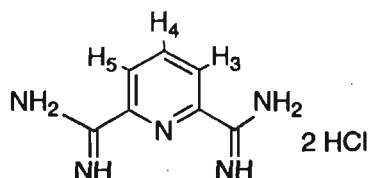
Se référer à la section 2.4 pour la description de l'instrumentation spectroscopique et électrochimique.

Les données de diffraction pour la cristallographie ont été collectées et traitées par Daniel Chartrand sur l'appareil Bruker Microstar au laboratoire régional de rayons X de l'Université de Montréal. Des cristaux du complexe **9** ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution concentrée du complexe dans l'acétonitrile.

Synthèse

Le sel de vinamidine²¹ ainsi que les composés **4**²² et **5**¹¹ ont été synthétisés par des méthodes de la littérature.

Dichlorhydrate de 2,6-diamidinylpyridine (**2**)

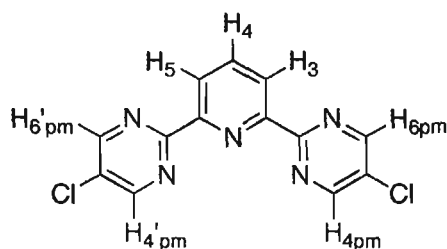


À une solution de MeONa (2,2 éq, 8.9 mmole, 205 mg) dans le méthanol sec (10 mL) fraîchement préparé est ajouté la 2,6-dicarbonitrilepyridine **1** (1 éq., 4.05 mmole, 523 mg). La solution est brassée 16 heures à tp. Après ce temps, NH₄Cl (2,2 éq., 8.9 mmole, 865 mg) séché au four est ajouté au mélange réactionnel et brassé à tp 36 heures. Après ce temps, le mélange est filtré et le filtrat est précipité dans l'éther et isolé à la centrifuge pour obtenir 610 mg (57 %) de poudre blanche.

RMN-¹H (DMSO, 400 MHz) : 10.2–9.6 (large, 8H, amidines), 8.81 (d, 2H, H₃, H₅)
8.52 (t, 1H, H₄).

Analyse élémentaire: résultat attendu pour C₇H₁₁Cl₂N₅·H₂O·NaCl; C = 26.14 %, H = 6.86 %, N = 21.77 %; obtenu: C = 27.41 %, H = 3.33 %, N = 23.15 %.

2,6-Bis(5'-chloropyrimidinyl)pyridine (3)



Méthode au NaOMe : L'amidine **2** (3 éq., 1.14 mmole, 300 mg) et le sel de vinamidine (2 éq., 0.76 mmole, 260 mg) sont ajoutés à un ballon séché sous vide à la flamme contenant du méthanol sec. Trois équivalents de MeONa 2M (1.14 mmole, 0.57 mL) fraîchement préparé sont ajoutés au ballon et le mélange est agité à tp pendant 30 minutes. Un fin solide blanc se forme (NaCl). Après ce temps, une autre portion de MeONa (2 éq., 0.76 mmole, 0.38 mL) est ajoutée et le mélange est porté à reflux sous azote. À reflux, le mélange jaune bouillonne à cause de formation de gaz (diméthylamine). Le mélange est chauffé pendant 3 heures. La solution brune est rotavapée à sec. Le produit brut est adsorbé sur une colonne d'alumine désactivée (7%) et élué avec DCM : 1% MeOH. Les fractions contenant la première bande ($R_f = 0.85$) sont réunies, séchées sur Na_2SO_4 et le solvant enlevé au rotavap. Le produit résultant est séché sous vide pour donner 62 mg (54 %) de solide blanc.

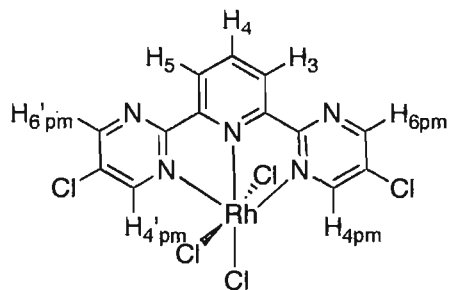
Méthode au DMF : L'amidine **2** (1 éq., 2 mmoles, 475 mg) et le sel de vinamidine (1.6 éq., 3.26 mmoles, 1 g) sont dissous dans du DMF (30 mL) et du carbonate de césium (3 éq., 6.15 mmoles, 2 g) dissous dans un volume minimal d'eau est ajouté. Le mélange est agité à température de la pièce pendant 4 heures. Le mélange est versé

dans 25 mL d'eau et extrait au DCM trois fois. Cette phase est ensuite lavée au NaCl 1M, séchée sur Na₂SO₄ et rotavapée pour donner 150 mg (22 %) de solide blanc.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) : 8.88 (s, 4H, H_{3,3'pm}, H_{5,5'pm}), 8.56 (d, 2H, H₃, H₅) 8.05 (t, 1H, H₄).

Spectrométrie de masse; (ESI) 304.0 [M+H]⁺. Analyse élémentaire: résultat attendu pour C₁₃H₇Cl₂N₅; C = 51.34 %, H = 2.32 %, N = 23.03 %; obtenu: C = 51.86 %, H = 2.32 %, N = 22.15 %.

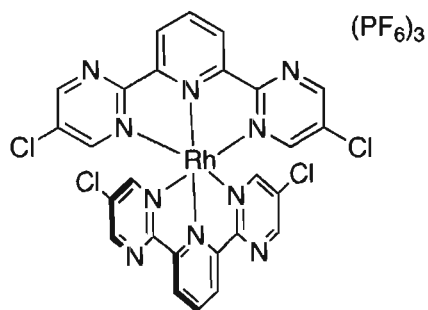
Trichlorure de 2,6-bis(5'-chloropyrimidinyl)pyridine rhodium (6)



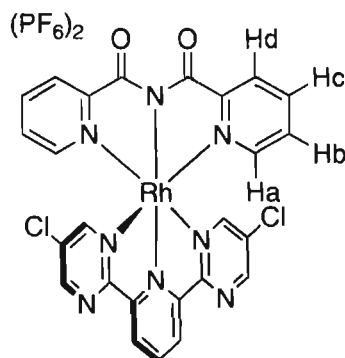
Le ligand **3** (1 éq., 0.195 mmole, 63 mg) et du trichlorure de rhodium hydraté (1 éq., 0.195 mmole, 52 mg) sont mis dans un ballon de 20 mL avec 5 mL d'éthanol 95%. Le mélange rouge vin est chauffé à reflux pendant 30 minutes et ensuite porté à la température de la pièce. Le précipité formé est isolé par filtration et lavé avec une portion d'éthanol et 1 portion d'éther (75 mg, 75%).

RMN ¹H (DMSO, 400 MHz) : 9.55 (d, 1.5H, H_{5,5'pm}), 9.34 (d, 1.5H, H_{3,3'pm}), 8.86 (d, 2H, H₃, H₅) 8.67 (t, 1H, H₄).

Analyse élémentaire: résultat attendu pour C₁₃H₇Cl₅N₅Rh; C = 30.41 %, H = 1.37 %, N = 13.64 %; obtenu: C = 29.79 %, H = 0.00 %, N = 13.16 %.

Hexafluorophosphate de *bis*(2,6-*bis*(5'-chloropyrimidinyl)pyridine) rhodium(III) (7)

Le ligand **3** (2 éq., 0.1 mmole, 25 mg), le trichlorure de rhodium (1 éq., 0.05 mmole, 13 mg) et le nitrate d'argent (3 éq., 0.15 mmole, 25 mg) sont placés dans un ballon de 5 mL avec 3 mL d'éthanol 95%. Ce mélange est porté à reflux pendant 1 heure. Le mélange initialement rouge foncé devient orange pâle. Le mélange est refroidi à tp et filtré sur célite afin de séparer le chlorure d'argent formé. Un excès de NH_4PF_6 est ajouté au filtrat afin de former un précipité. Ce précipité est recueilli, rincé à l'eau, l'éthanol et l'éther et enfin séché au dessiccateur pour récupérer 3 mg (5%) de solide jaune pâle.

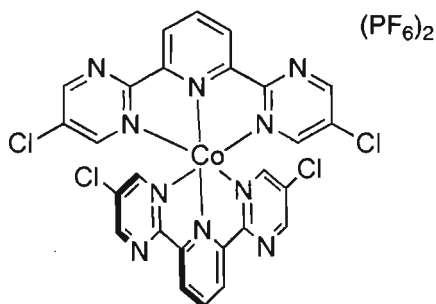
Hexafluorophosphate de 2,6-*bis*(5'-chloropyrimidinyl)pyridine *bis*(2-pyridyl)carboxamide rhodium(II) (8)

Une suspension du complexe trichloro **6** (1 éq., 0.044 mmole, 25 mg) et le ligand bromophénylterpy (1 éq., 0.044 mmole, 15 mg) dans un mélange 2 : 1 éthanol : eau (10 mL) est porté à reflux pendant 16 h. Le mélange réactionnel est refroidi à tp et filtré. Un excès de NH_4PF_6 (5 éq., 0.2 mmole, 30 mg) est ajouté au filtrat. Le précipité formé est récupéré par filtration et rincé successivement à l'eau, l'éthanol et l'éther. Le solide jaune pâle est recristallisé par diffusion lente d'éther dans une solution saturée du complexe dans l'acétonitrile. Récupéré 9 mg (22 %) de solide jaune pâle.

RMN ^1H (CD_3CN , 400 MHz) : 9.12 (s, 2H, $\text{H}_{5,5'\text{pm}}$), 9.05 (d, 2H, $\text{H}_{3,5}$), 8,95 (t, 1H, H_4), 8.70 (s, 2H, $\text{H}_{3,3'\text{pm}}$), 8.30 (d, 2H, H_a), 8.20 (t, 2H, H_b), 7.50-7.40 (m, 4H, $\text{H}_{c,d}$).

Spectrométrie de masse; (ESI) 776.9 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 316.0 $[\text{M}-2 \text{PF}_6]^{2+}$

Hexafluorophosphate de bis(2,6-bis(5'-chloropyrimidinyl)pyridine) cobalt(II) (**9**)



Le ligand **3** (2 éq., 0.1 mmole, 25 mg) et l'acétate de cobalt (1 éq., 0.05 mmole, 16 mg) sont placés dans un ballon de 5 mL avec 3 mL de méthanol. Ce mélange est placé au sonicateur pendant 10 minutes à tp. Le mélange initialement incolore devient orange pâle. Un excès de NH_4PF_6 (5 éq., 0.25 mmole, 32 mg) est ajouté à la solution afin de former un précipité. Ce précipité est recueilli, rincé à l'eau, l'éthanol et l'éther. Le solide orange est recristallisé par diffusion lente d'éther dans une solution saturée du complexe dans l'acétonitrile pour donner 9 mg (22%) de cristaux oranges.

Spectrométrie de masse; (ESI); 333.47 $[\text{M}-2 \text{PF}_6]^{2+}$

3.5 Références

1. Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; Wiley: New York, 1988.
2. Lappin, G. *Redox Mechanisms in Inorganic Chemistry*; Ellis Horwood: New York, 1994.
3. Jude, H.; Krause Bauer, J. A.; Connick, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3446.
4. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*; 2e éd.; Pearson Prentice Hall: New Jersey, 2005.
5. Wang, J., Mémoire de MSc., Université de Montréal, 2005.
6. Groen, J. H.; van Leeuwen, P.; Vrieze, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 113.
7. Schwarz, H. A.; Creutz, C. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 707.
8. Grömpper, R.; Mair, H.-J.; Polborn, K. *Synthesis* **1997**, 696.
9. Hammerland, L. G.; Johansson, M.; Malmström, J.; Mattsson, J. P.; Minidis, A. B. E.; Nilsson, K.; Peterson, A.; Wensbo, D.; Wallberg, A.; Österlund, K. *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* **2006**, *49*, 511.
10. Gupton, J. T.; Petrich, S. A.; Hicks, F. A.; Wilkinson, D. R.; Vargas, M.; Hosein, K. N.; Sikorski, J. A. *Heterocycles* **1998**, *47*, 689.
11. Lerner, E. I.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5397.
12. Paul, P.; Tyagi, B.; Bilakhiya, A. K.; Bhadbhade, M. M.; Suresh, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2009.
13. Paul, P.; Tyagi, B.; Bilakhiya, A. K.; Dastidar, P.; Suresh, E. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 14.
14. Bhayat, I. I.; McWhinnie, W. R. *Spectrochim. Acta Part A* **1972**, 743.
15. Paul, P.; Tyagi, B.; Bhadbhade, M. M.; Suresh, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2273.
16. Oshio, H.; Spiering, H.; Ksenofontov, V.; Renz, F.; Gutlich, P. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1143.

17. Medlycott, E. A.; Theobald, I.; Hanan, G. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 1223.
18. Arana, C.; Yan, S.; Keshavarz, M.; Potts, K. T.; Abruna, H. D. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3680.
19. Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269.
20. Sapp, S. A.; Elliott, C. M.; Contado, C.; Caramori, S.; Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11215.
21. Davies, I. W.; Marcoux, J. F.; Wu, J.; Palucki, M.; Corley, E. G.; Robbins, M. A.; Tsou, N.; Ball, R. G.; Dormer, P.; Larsen, R. D.; Reider, P. J. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4571.
22. Case, F. H.; Koft, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 905.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de ligands tridentates polymérisables dérivés du thiophène

4.1 Introduction

Notre groupe s'intéresse à l'incorporation de ligands tridentates dans la conceptualisation, la synthèse et l'étude d'assemblages supramoléculaires photoactifs. Tel que souligné dans le chapitre 1, les oxydes de métaux nobles (Ru, Pd, Pt) catalysent la production d'hydrogène à partir de l'eau dans une réaction multiélectronique. Parmi ces composés, l'oxyde de platine est le "centre réactionnel" de choix dans les systèmes de photoproduction d'hydrogène. Son efficacité découle du fait qu'il forme un colloïde dispersé qui présente une importante surface de contact en solution. Dans ce chapitre, nous visons la synthèse d'un nouveau ligand possédant deux caractéristiques importantes: un site de coordination pour le platine et une unité structurale capable de polymériser. Ainsi, un polymère ayant des sites réactionnels de platine pourrait être obtenu. En s'appuyant sur l'expérience du groupe avec la synthèse de ligands tridentates, l'objectif est de synthétiser un dérivé de terpyridine capable de complexer des métaux nobles (notamment le platine) et de polymériser. L'unité thiophène a été choisie comme fonction polymérisable parce que c'est une fonction connue et étudiée pour ses propriétés d'électropolymérisation.¹ Le motif général ciblé comme ligand a déjà été rapporté dans la littérature et est capable d'électropolymériser² et de former des complexes de coordination avec le palladium, l'or et le platine.³ Il s'agit du motif 2,6-di(2-thiophényl)pyridine (figure 4.1).

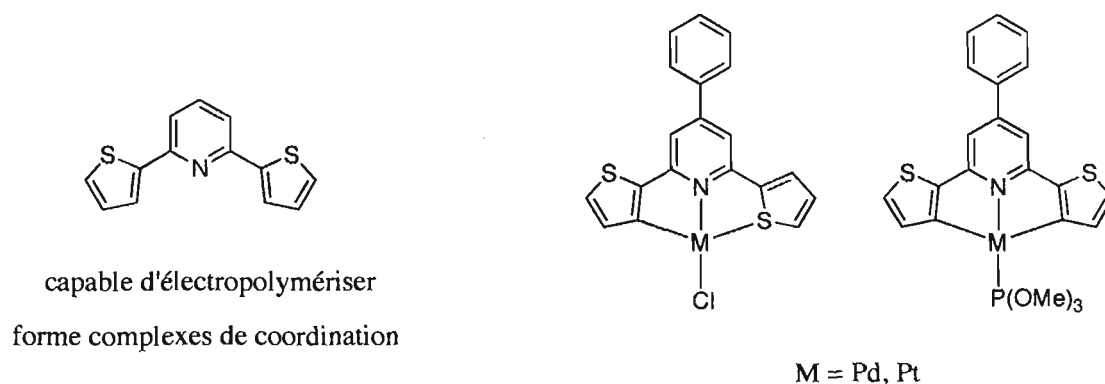


Figure 4.1 Ligand et complexes ciblés dans ce chapitre connus dans la littérature

Il est possible de former des polymères de thiophène par oxydation de thiophène. Un des intérêts de ces polymères est que la conjugaison électronique est conservée dans les polymères. Ces matériaux présentent donc de bons candidats pour la formation de polymères conducteurs pouvant être utilisés dans la fabrication de dispositifs électroniques. Ces polymères peuvent être formés par synthèse classique par ajout d'un agent oxydant approprié ou par électrosynthèse. Cette dernière méthode sera privilégiée dans ce chapitre puisque c'est une méthode qui permet de vérifier rapidement la capacité de polymérisation d'un motif donné. Dans le mécanisme proposé (figure 4.2), une première oxydation génère un radical cationique à l'anode. Cette espèce couple avec un autre radical et s'en suit une réaromatisation, qui est la force motrice pour la formation du polymère. Le bithiophène ainsi formé est plus facile à oxyder que le thiophène initial et le couplage se poursuit vers la formation de polymère.

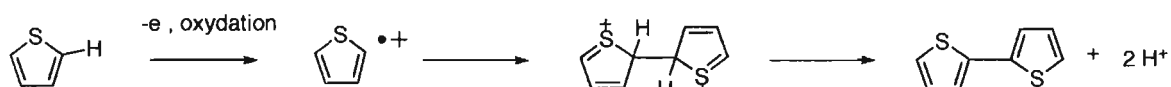


Figure 4.2 Mécanisme proposé pour la formation de polythiophène par voie oxydante

Des métallopolymères de thiophène sont également connus dans la littérature. Des complexes de ruthénium portant un ligand thiophène capable

d'électropolymériser ont été rapportés.⁴ D'ailleurs, un ligand terpyridine portant une unité thiophène en position 4' a été synthétisé et le complexe résultant est capable d'électropolymériser.⁵ Un ligand présentant un motif *bis*-pyrimidine substitué par un thiophène a été préalablement synthétisé dans le groupe⁶, mais le complexe formé n'a pas pu être électropolymérisé, probablement à cause d'une géométrie défavorable. Une géométrie qui permet une polymérisation linéaire semble nécessaire.

Plusieurs complexes de platine portant des ligands terpyridines sont connus dans la littérature. La première synthèse d'un complexe de platine avec la terpyridine remonte d'ailleurs à 1934⁷ et depuis, ces complexes jouissent d'une popularité croissante. Ces complexes ont été étudiés pour leurs propriétés spectroscopiques intéressantes tels la luminescence et un temps de vie de l'état excité de l'ordre du microseconde à la température de la pièce.⁸ Le ligand terpyridine non-substitué en position 4' présente une luminescence faible, mais l'incorporation de substituants électroattracteurs (phényle, chloro, nitrile) ou électrodonneurs (-NMe₂, chaîne alkyle) à cette position modifie considérablement les propriétés du complexe résultant. Le motif terpyridine a été utilisé comme chromophore dans les systèmes hétérogènes de production d'hydrogène étudié dans le chapitre 2.2⁹ et aussi comme centre photocatalytique (figure 4.3).¹⁰

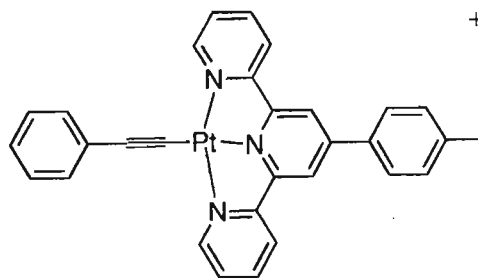


Figure 4.3 Complexe de terpyridine de platine démontrant une activité pour la production catalytique d'hydrogène sous irradiation

Nous visons la synthèse de nouveaux ligands et complexes capables de polymériser en vue d'incorporer ces complexes à des surfaces de façon à former plusieurs sites capables d'effectuer de la chimie multiélectronique. De plus, la molécule pourra être déposée sur une surface de manière contrôlée pour la fabrication de dispositifs fonctionnels. Un exemple d'un tel dispositif est une électrode modifiée potentiellement utile pour effectuer la réduction électrocatalytique du CO₂ ou l'oxydation du méthanol.¹¹

4.2 Résultats et discussion

4.2.1 Synthèse des ligands

Nous avons choisi de synthétiser une série de ligands substitués en position 4' parce que cette position est synthétiquement plus accessible et sa modification entraîne un changement significatif des propriétés du ligand et du complexe résultant. Trois substituants ont été choisis pour le ligand: le bromophényle, le naphthyle et l'anthranyle. Ces trois ont été choisis puisque puisqu'ils sont des chromophores connus et peuvent se prêter à nos objectifs de photoréactivité des complexes étudiés. De plus, les analogues terpyridines de ces molécules sont connus dans la littérature. L'influence du remplacement des pyridines par des thiophènes dans ce ligand et complexes peut donc être étudiée. Aussi, le fragment 2-chloroisonicotinyle a été incorporé afin d'éventuellement incorporer un site de coordination de métal à cette position. La synthèse de l'aldéhyde de départ s'est faite par réduction du nitrile correspondant avec DIBAL-H.

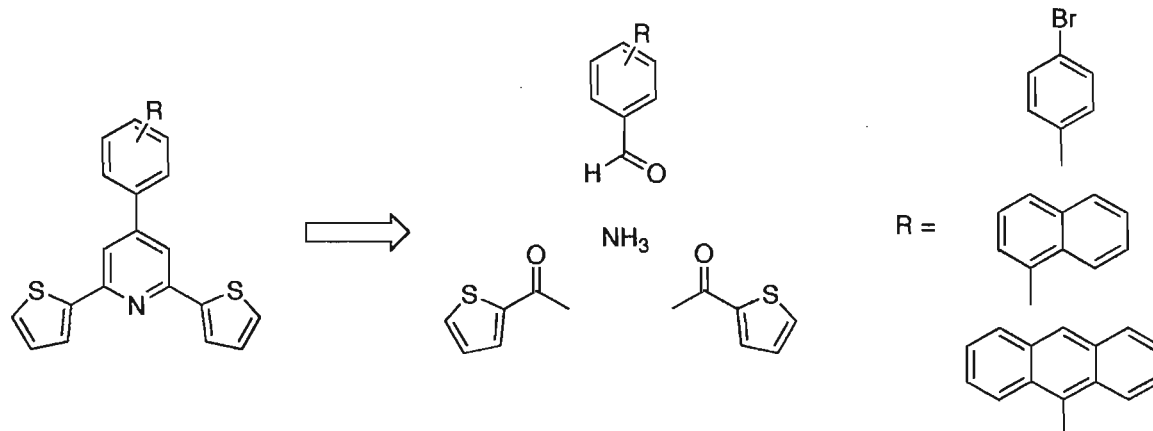


Figure 4.4 Analyse rétrosynthétique pour la synthèse du ligand désiré

L'analyse rétrosynthétique présentée à la figure 4.4 indique qu'il faut de l'acétylthiophène, l'aldéhyde du groupe qu'on l'on désire en position 4' et une source d'azote pour former le ligand cible. Deux approches en une étape (*one-pot*) préalablement développées dans le groupe pour des ligands terpyridines ont premièrement été tentées. La seule différence est que l'acétylthiophène est utilisée au lieu de l'acétylpyridine. Employant la méthode avec solvant¹², le parachèvement de la réaction est plus difficile parce que le ligand est plus soluble que son analogue terpyridine et ne précipite pas du mélange réactionnel. Le mélange obtenu présente plusieurs produits par analyse CCM et est difficile à purifier. Ensuite, la méthode sans solvant dans laquelle les produits sont incorporés au mortier et pilon a été tentée.^{13,14} Aussi dans ce cas, l'utilisation de l'acétylthiophène au lieu de l'acétylpyridine change le comportement de la réaction et rend la purification difficile. La synthèse a donc été investiguée de plus près. La synthèse implique une condensation aldolique suivie d'une addition Michael. (figure 4.5).

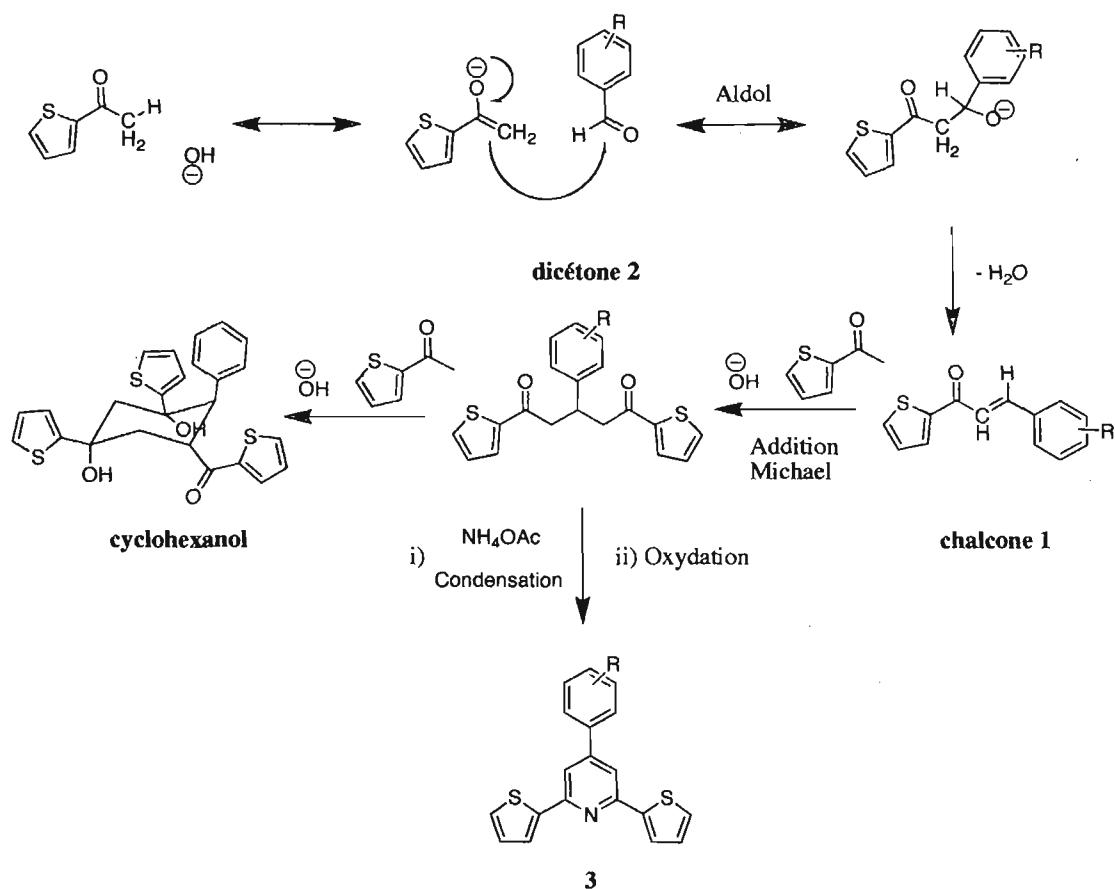


Figure 4.5 Schéma réactionnel montrant les différents intermédiaires possibles dans la synthèse du ligand en une étape

L'intermédiaire dicétone ainsi formé peut réagir par réaction de cyclocondensation (ou condensation de Kröhnke) avec une source d'azote, suivi d'une réaction d'oxydation afin de former le dérivé terpyridine désiré. Les méthodes en une étape supposent donc la conversion efficace des réactifs en intermédiaire dicétone. La réaction est sensible à la stoechiométrie d'acétyle, d'aldéhyde et de base employée. Une synthèse aux micro-ondes utilisée pour synthétiser des ligands terpyridines semblables a aussi été tentée sans succès.¹⁵ Le gros problème avec ces méthodes en une étape est l'incertitude quant à la nature des espèces formées (chalcone, dicétone, produit de départ) dans le mélange utilisé pour la condensation. On suppose que la réaction donne majoritairement l'espèce dicétone, ce qui n'est pas le cas avec l'acétylthiophène.

et d'acétate d'ammonium avec chauffage au microondes a été tentée sans succès.¹⁸ Le choix de solvant pour la réaction s'avère très important. Après la première réaction aldol, le produit formé est insoluble dans le milieu et précipite (EtOH). Si le solvant est assez polaire, une autre aldol peut se faire et former la dicétone. Il faut faire attention car une troisième réaction aldol peut se produire rendu ici pour former le produit secondaire (cyclohexanol) si le solvant est trop polaire. C'est le cas pour une réaction rapportée dans la littérature qui se fait dans le polyéthylène glycol.¹⁹ La stoechiométrie et le choix de solvant sont critiques. La stratégie employée a été d'abord d'isoler la dicétone et d'effectuer la réaction de condensation sur ce produit. Le protocole de Calzaferri utilisant le *tert*-butoxyde de potassium comme base serait à essayer.²⁰ La qualité de l'acétate d'ammonium utilisé est importante. Vu que ce sel est hygroscopique, il est préférable de le sécher sous vide avant de l'utiliser afin de minimiser les sous-produits non-désirables. La synthèse utilisée pour synthétiser les ligands est une méthode au mortier et pilon modifiée (figure 4.8).

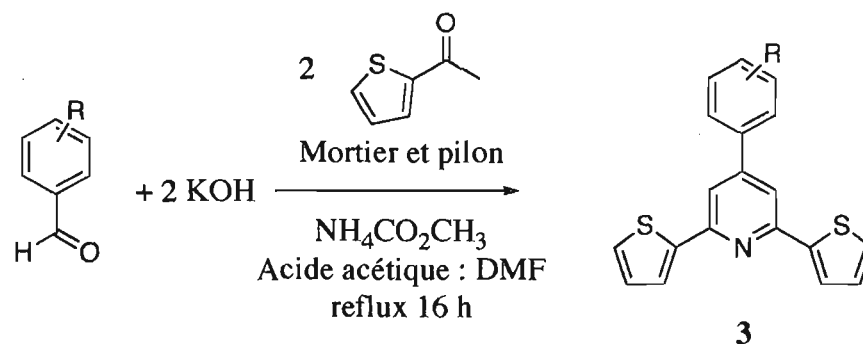


Figure 4.8 Voie de synthèse utilisée pour la synthèse des ligands

Les ligands ont été isolés par chromatographie. Les rendements sont variables, mais la synthèse peut être optimisée maintenant que des quantités pures de ligand sont disponibles.

4.2.2 Synthèse des complexes

Pour la complexation, la méthode rapportée dans la littérature a d'abord été tentée sans succès (figure 4.9).³

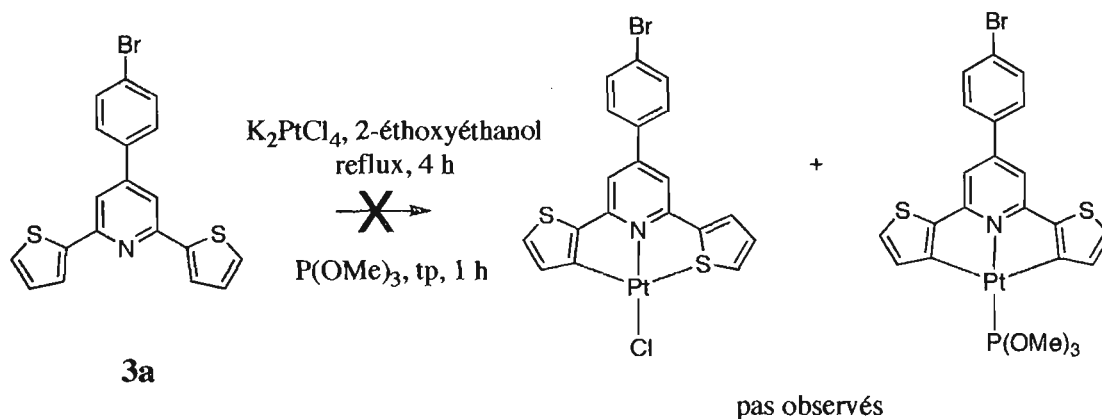


Figure 4.9 Synthèse de complexe de platine par la méthode de Constable

L'analyse CCM et le spectre RMN du produit obtenu indiquent que ces conditions mènent seulement au ligand libre. Dans la réaction, la formation de HCl est possible lors d'une cycloméallation de thiophène et on a pensé utiliser la diméthylaminopyridine (DMAP) pour réagir avec l'acide formé qui pourrait être problématique. Cette stratégie ne fonctionne pas. Un produit noir constitué majoritairement de ligand libre est obtenu. La synthèse de Craig, une méthode biphasique a ensuite été tentée sans succès (figure 4.10).²¹

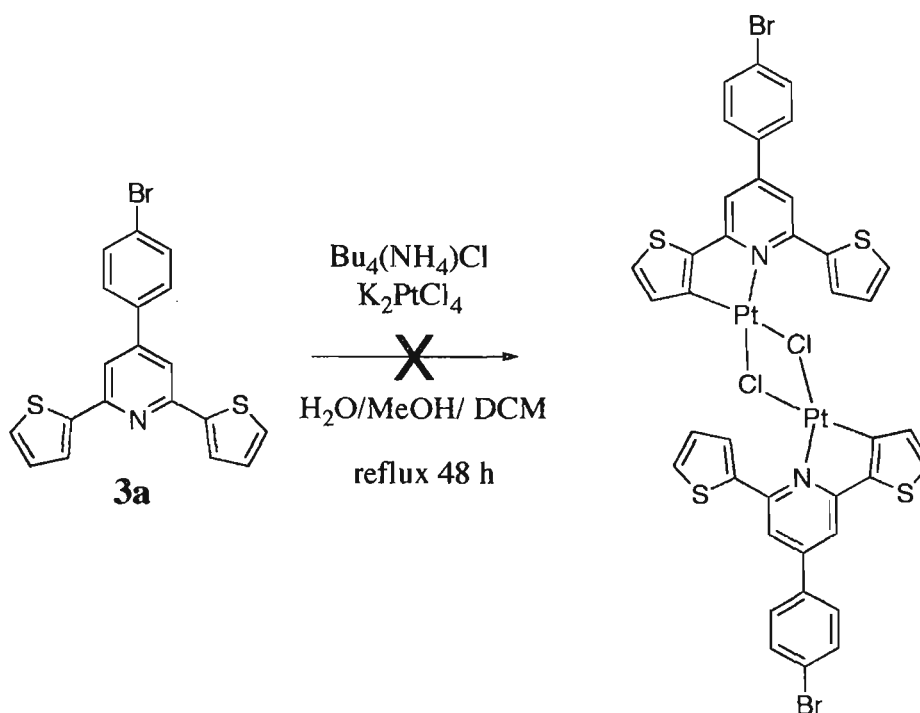


Figure 4.10 Synthèse de complexe de platine par la méthode de Craig

Plusieurs modes de coordination peuvent être anticipés pour le ligand étudié. Initialement, il a été pensé que le complexe se lierait au platine par le soufre puisque le soufre est souvent retrouvé dans des couches autoassemblées de thioalcanes sur métaux. Dans le cas du soufre du thiophène, le comportement est différent. Une recherche dans la littérature a indiquée que le soufre du thiophène est en fait un mauvais donneur sigma et se coordonne rarement aux métaux dans des complexes de dérivés thiophènes.²² Pour les métaux de deuxième ou troisième rangée, une cyclométallation au carbone C3 est préférée. Un protocole de complexation avec des ligands tridentates de type C-N-C à double cyclométallation a alors été cherché et appliqué pour conduire aux complexes désirés.

La méthode de la littérature est une complexation dans l'acide acétique (figure 4.11).²³ C'est la méthode utilisée pour former des complexes de platine de type CNC, soit typiquement des analogues de la 2,6-diphénylpyridine. Cette méthode donne les produits dicyclopallés avec rendements d'environ 5% avec les dérivés thiophènes

de ce chapitre. Il faut aussi modifier le protocole afin d'isoler les complexes parce que les complexes formés sont solubles dans l'acétone et l'éther. Néanmoins, les produits *bis*-cyclométallés ont pu être isolés et caractérisés. Cette synthèse permet aussi de modifier le complexe davantage par le remplacement du DMSO avec un ligand monodentate comme une phosphine ou une pyridine. Un complexe a été formé avec la triphénylphosphine afin de démontrer cette possibilité. Le complexe isolé peut donc être utilisé comme précurseur pour un assemblage plus large par l'utilisation de ligand pontant approprié.

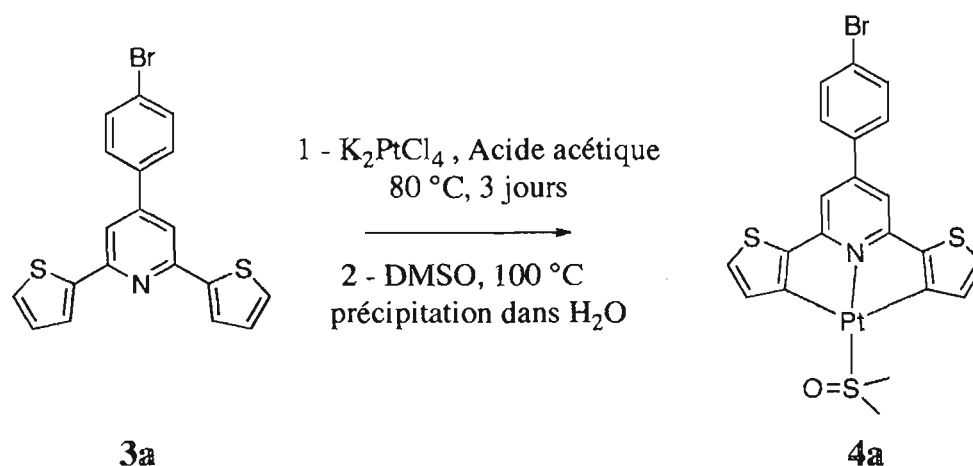


Figure 4.11 Synthèse de complexe de platine par la méthode de Rourke

L'analyse CCM du mélange réactionnel indique la présence du ligand libre ainsi que la formation d'espèces chargées. La purification afin d'isoler ces espèces chargées a été tentée, mais le spectre RMN du produit obtenu a été non concluant. Le rendement est plus bas pour les ligands portant les fragments naphthyle et anthranyle, vraisemblablement à cause de leur plus faible solubilité dans l'acide acétique. Pourtant, la synthèse mène entre autres à un produit brun qui pourrait être un produit de polymérisation des thiophènes étant donné le pouvoir oxydant de l'acide acétique utilisé comme solvant et la température employée. Les conditions de synthèse devront être révisées afin de tenir compte de la solubilité limitée de ces deux ligands dans les conditions utilisées.

4.2.3 Spectroscopie RMN

Les ligands et complexes synthétisés ont été caractérisés par RMN. Le tableau comparatif (tableau 4.1) montre les différents déplacements chimiques des ligands. Les ligands présentent des valeurs semblables pour les signaux des thiophènes et des valeurs normales pour les signaux des substituants (Figure 4.12).

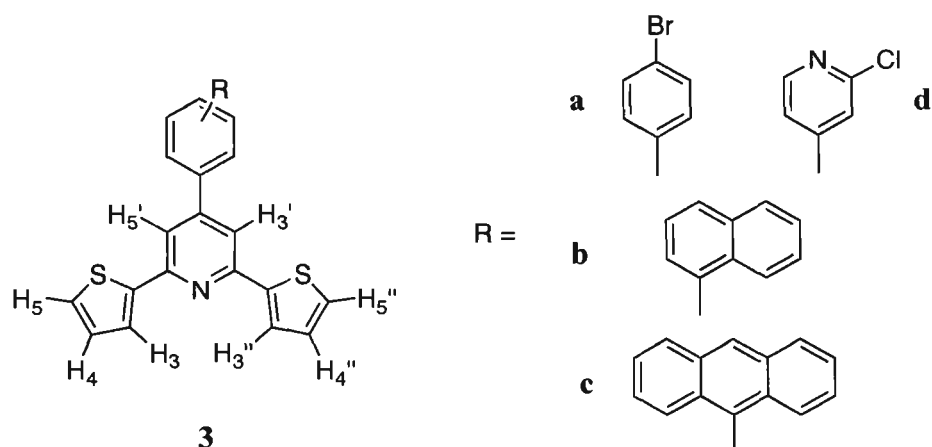


Figure 4.12 Ligands synthétisés dans ce chapitre avec numérotation pour RMN

Tableau 4.1 Résonances ^1H RMN pour les ligands dans le chloroforme

Composé	3, 3''	4, 4''	5, 5''	3', 5'	Groupement R	
3a	7,44	7,14	7,71	7,64	Br-Ph	7,65-7,67 (d, 1H) 7,57-7,59 (d, 1H)
3b	7,44	7,13	7,66	7,63	Naphtyle	7,48-7,54 (m, 2H) 7,91 (d, 1H) 7,55-7,61 (m, 2H) 7,95 (d, 2H)
3c	7,45	7,11	7,62	7,61	Anthranyle	7,73 (dd, 2H) 8,58 (s, 1H) 7,47-7,52 (m, 2H) 8,10 (d, 2H) 7,44-7,41 (m, 2H)
3d	7,46	7,16	7,74	7,63	2-chloro-isonicotinyle	8,54 (d, 1H) 7,64 (s, 1H) 7,53 (d, 1H)

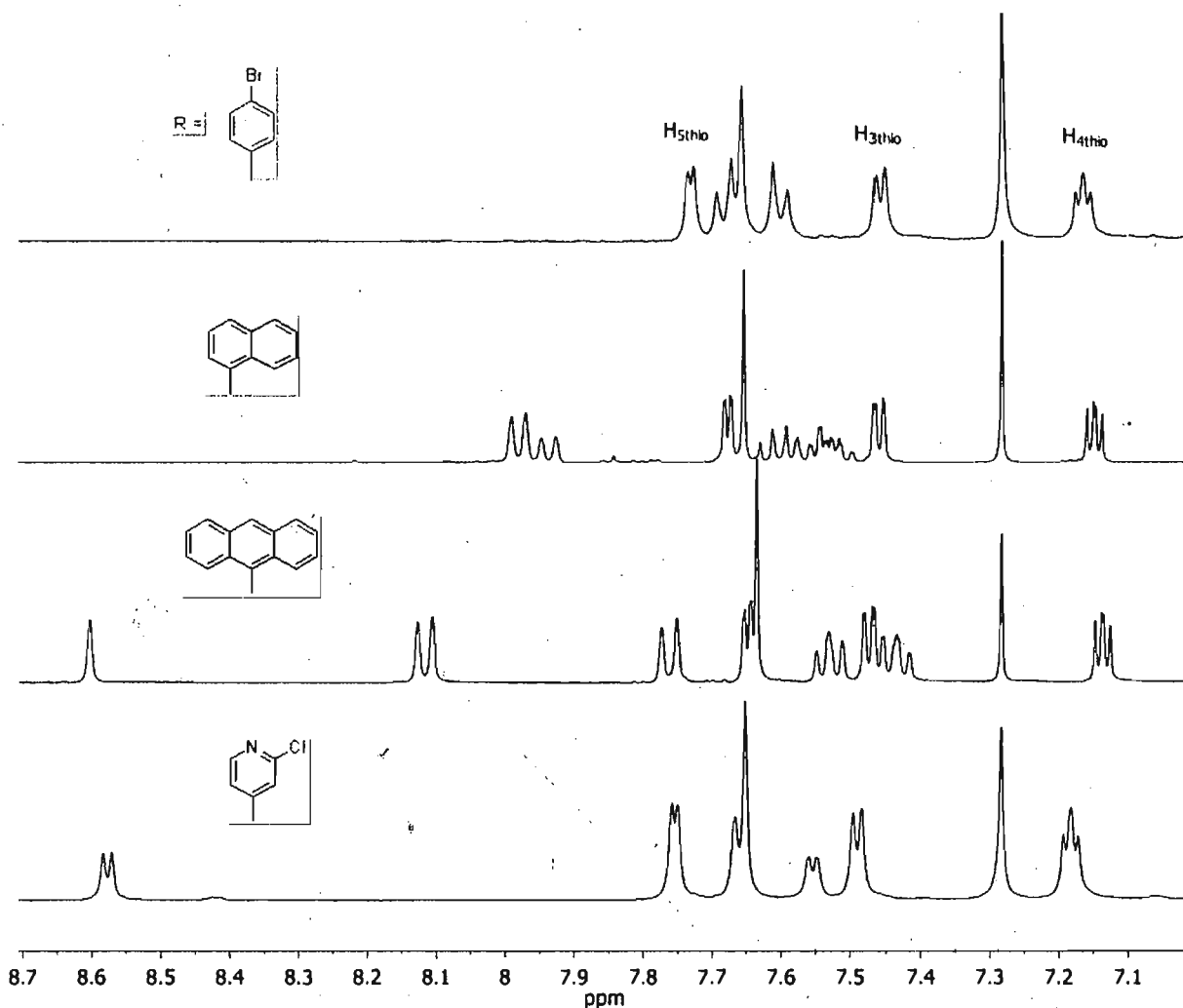


Figure 4.13 Spectres RMN des ligands synthétisés pour ce chapitre (solvant – CDCl_3)

Pour tous les complexes isolés et caractérisés, le ligand est cyclométallé deux fois. Ceci est évident en examinant le spectre de proton des complexes (figure 4.13). Les spectres présentent un petit nombre de signaux, indiquant la symétrie du complexe. De plus, vu qu'il n'y a plus de proton en position H_{3thio}, il n'y a pas de signal et les deux autres signaux apparaissent en doublets. Ces deux signaux peuvent être distingués parce que le signal H_{4thio} devrait présenter une constante de couplage au platine plus grande puisqu'il se trouve à 3 liens de distance, tandis que l'autre proton est à 4 liens. Finalement, des satellites de platine sont observables lorsque les spectres sont mesurés dans l'acétone. En effet, le platine présente un isotope actif en RMN, le ^{195}Pt ayant 33,3% d'abondance. Le couplage observé est le couplage du

proton ^1H avec le ^{195}Pt . Pour les analogues de diphénylpyridine, la constante de couplage est de l'ordre de 24 Hz pour un couplage Pt-H à 3 liens de distance et 12 Hz pour un couplage à 4 liens de distance. Pour les complexes de ce chapitre, le signal $\text{H}_{4\text{thio}}$ des anneaux thiophènes qui est à une distance de 3 liens présente une constante de couplage de 14 Hz. Aussi, les signaux $\text{H}_{5\text{thio}}$ et $\text{H}_{3',5'}$ à 4 liens du platine présentent un couplage de 10 Hz. Cette différence observée, par rapport à la diphénylpyridine, pourrait être due à la présence du soufre électroattracteur dans le cycle. Ainsi, les protons ont moins de densité électronique disponible pour coupler avec le platine.

La coordination du platine provoque un blindage important des signaux des protons 3' et 5' ainsi que du proton $\text{H}_{5\text{thio}}$ et un déblindage léger du signal $\text{H}_{4\text{thio}}$ (figure 4.14). La comparaison directe des deux spectres est cependant délicate dans ce cas puisqu'ils ont été enregistrés dans deux solvants différents. Les spectres ont été enregistrés dans de l'acétone deutérée puisque le chloroforme obstrue le spectre par la position de son pic résiduel. Lorsque les solutions sont laissées dans l'acétone, les spectres se compliquent à cause du déplacement partiel du DMSO par l'acétone. Il est possible d'isoler le complexe portant un DMSO, mais la coordination d'un ligand plus fort donne un produit plus stable, comme dans le cas du remplacement du DMSO avec une phosphine. Cependant, le spectre avec la triphénylphosphine est plus compliqué à cause des signaux des phényles aromatiques qui cachent des signaux des protons thiophènes.

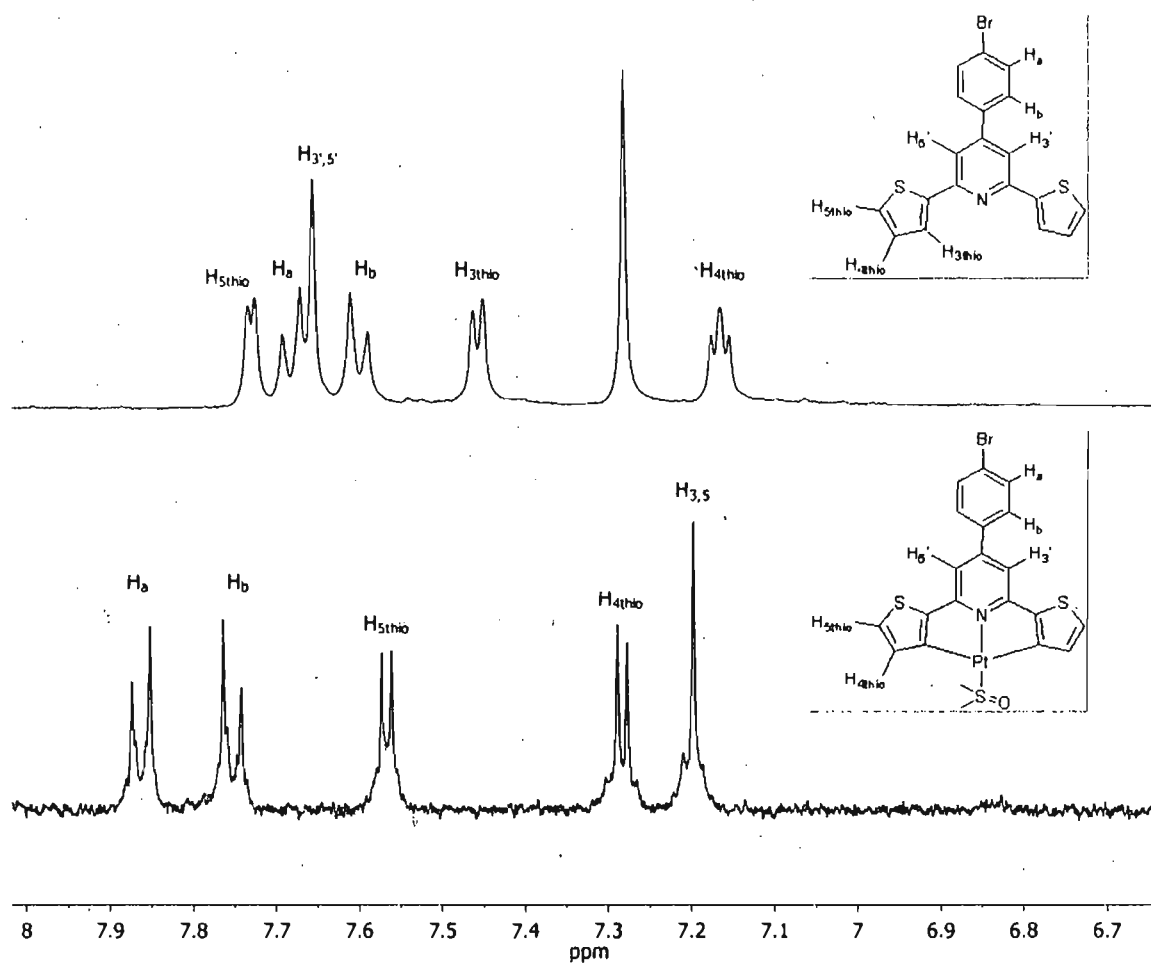


Figure 4.14 Comparaison des spectres avant et après la complexation du platine

4.2.4 Cristallographie

Deux cristaux de qualité suffisante pour diffraction des rayons X ont été obtenus, soient un cristal du ligand **3c** et du complexe **4a**. Les données cristallographiques de ces composés sont présentées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 Données cristallographiques recueillies à 150 K

Composé	3c	4a
Formule empirique	$C_{27}H_{17}NS_2$	$C_{21}H_{16}BrNO_1PtS_3 \cdot 1/8CH_3OH$
Masse moléculaire	419,54	673,53
Système cristallin	Monoclinique	Triclinique
Longueur d'onde/Å	1,54178	1,54178
Groupe spatial	$P2_1/c$	P-1
$a/\text{Å}$	12,789(5)	10,235(5)
$b/\text{Å}$	15,263(6)	10,889(5)
$c/\text{Å}$	10,7818(4)	19,808(8)
α°	90	100,485(2)
β°	102,413(2)	95,291(2)
γ°	90	104,833(2)
$V/\text{Å}^3$	2055,32(14)	2075,83(16)
Z	4	4
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,356	2,155
μ/mm^{-1}	2,443	17,831
Dimensions du cristal/mm	0,50 x 0,24 x 0,15	0,15 x 0,12 x 0,05
F(000)	872	1281
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	72,14	73,25
R(int)	0,040	0,038
R	0,0538	0,0403
wR2	0,1557	0,0955

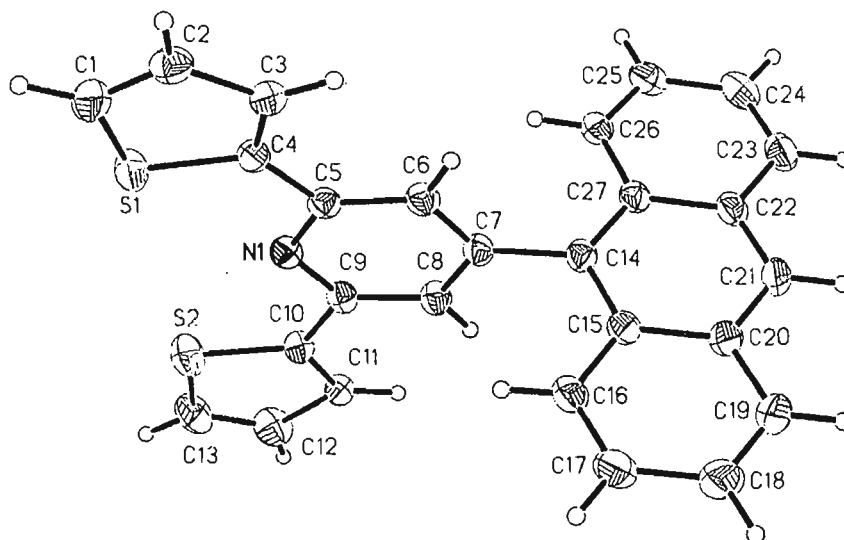


Figure 4.15 Diagramme ORTEP (ellipsoïdes à 50% de probabilité) du cristal de 3c

Le ligand **3c** (figure 4.15) présente des longueurs de liaison (tableau 4.3) proches des longueurs rapportées pour des ligands semblables¹⁹. Il présente des différences notables par rapport à son analogue terpyridine.²⁴ Premièrement, les soufres des substituants pointent vers l'azote tandis que dans la terpyridine, les azotes adoptent un arrangement "zig-zag" afin de minimiser l'interaction des paires libres des azotes. Aussi, l'anthracène est presque perpendiculaire par rapport au cycle pyridine central, présentant un angle de torsion de 89°, tandis que l'analogue terpy présente un angle de 67°. Les interactions présentes dans le cristal sont des interactions π de type côté-à-face (edge-to-face) des protons périphériques des anthracènes avec l'anneau central de l'anthracène.

Tableau 4.3 Distances interatomiques (Å) et angles (deg) choisis

Composé	3c	4a
C4-S1	1,721(2)	1,725(5)
C1-S1	1,706(2)	1,709(5)
C10-S2	1,709(2)	1,725(5)
C12-C13	1,686(3)	1,358(8)
C1-C2	1,357(3)	1,367(8)
C12-C11	1,452(3)	1,427(7)
C10-C11	1,460(3)	1,388(7)
C3-C4	1,387(3)	1,379(7)
C8-C7-C14-C15	-88,6(3)	-161,2(6)
N1-C9-C10-S2	-6,2(3)	178,9(5)

Un cristal du complexe de platine **4a** (figure 4.16) a aussi été obtenu.

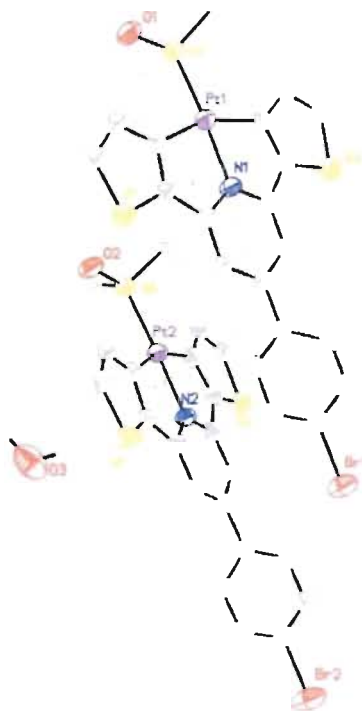


Figure 4.16 Diagramme ORTEP (ellipsoïdes à 50% de probabilité) du cristal de **4a**

Les longueurs de liaison dans cette structure sont aussi proches des valeurs pour des complexes semblables²⁵ (tableau 4.3). Dans l'état solide, le complexe s'empile de manière à favoriser des interactions de type bord-à-face des phényles et l'interaction S---S des anneaux thiophènes avec le soufre du DMSO. Chose surprenante, aucune interaction Pt---Pt n'est apparente dans l'empilement du complexe. Ceci pourrait être à cause de la géométrie tétraédrique du DMSO coordonné au platine, ce qui empêche l'empilement. La substitution du DMSO avec un ligand linéaire comme un cyano ou acétonitrile pourrait favoriser des empilements de ce complexe à l'état solide étant donné la possibilité de favoriser des interactions, Br---Br, π --- π dans le phényle, S---S comme observé dans le ligand et aussi Pt---Pt.

4.2.5 Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption des ligands présentent des bandes intenses dans la région UV, assignées à des transitions intraligand (tableau 4.4). Le ligand **3c** par exemple, présente les absorptions caractéristiques structurées de l'anthracène dans la

région UV. Le spectre du complexe de platine présente une région UV légèrement différente et de nouvelles absorptions faibles ($\epsilon < 1000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) dans la région du visible assignées à des transitions du platine au ligand de type MLCT. Les spectres des complexes de platine sont dominés par des bandes dues aux transitions centrées sur le ligand dans la région UV et présentent des absorptions faibles dans le visible, responsables de la couleur rose pâle des complexes en solution. La région UV des complexes est semblable, mais pas identique à celle du spectre du ligand seul (figure 4.17). Ces bandes peuvent être dues à une série de types de transitions connues pour les complexes de platine ayant un ligand tridentate, typiquement la terpyridine: MMCT, LMCT, ILCT. La différence avec les terpyridines est que ces complexes présentent un ligand cyclométallé, donc au lieu d'avoir une pyridine comme donneur, c'est un carbone formellement chargé négativement. L'introduction de ce ligand à champ cristallin plus fort déstabilise les niveaux énergétiques du métal et le niveau $^1\text{MMCT}$ est donc non-accessible pour la désactivation non-radiative de l'énergie d'excitation.

Les ligands présentent une luminescence qui change en fonction du substituant en position 4'. Il s'agit essentiellement de la luminescence du chromophore. En effet, la structure rayon X montre que l'anthracène est perpendiculaire au reste de la molécule, donc la communication électronique entre ces deux fragments est limitée puisque les orbitales présentent peu de recouvrement. Les complexes sont aussi luminescents à température de la pièce et présentent un temps de vie entre 5 et 15 μs dans des solvants aprotiques désoxygénés (DCM). Dans des solvants protiques (MeOH) ou coordonnants (AcCN), les temps de vie sont plus courts. Ceci pourrait être à cause de l'interaction possible avec les orbitales d_z^2 vacantes du platine.

Tableau 4.4 Données spectroscopiques UV-visibles mesurées dans le DCM sec

Composé	Absorption 298 K	Luminescence 298 K	
	λ_{\max} , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{\max} , nm	τ , ns
3a	263 (10000), 280 ^{a)}	397	-
3b	290 (32000)	387	-
3c	256 (30000)	414	7
3d	260 (26000)	414	-
R = H ^{a),b)}	295 (16000)	359	2
R = Ph ^{a),b)}	263 (20000)	370	-
4a	303 (20000), 505 (500)	617	8400
4a(PPh₃)	515 (400)	622	540
4b	225 (350000), 499 (600) et 530	616	12400
4c	256 (60000), 498 (750)	616	5000

a) Spectre mesuré dans le MeOH sec b) selon réf. 26

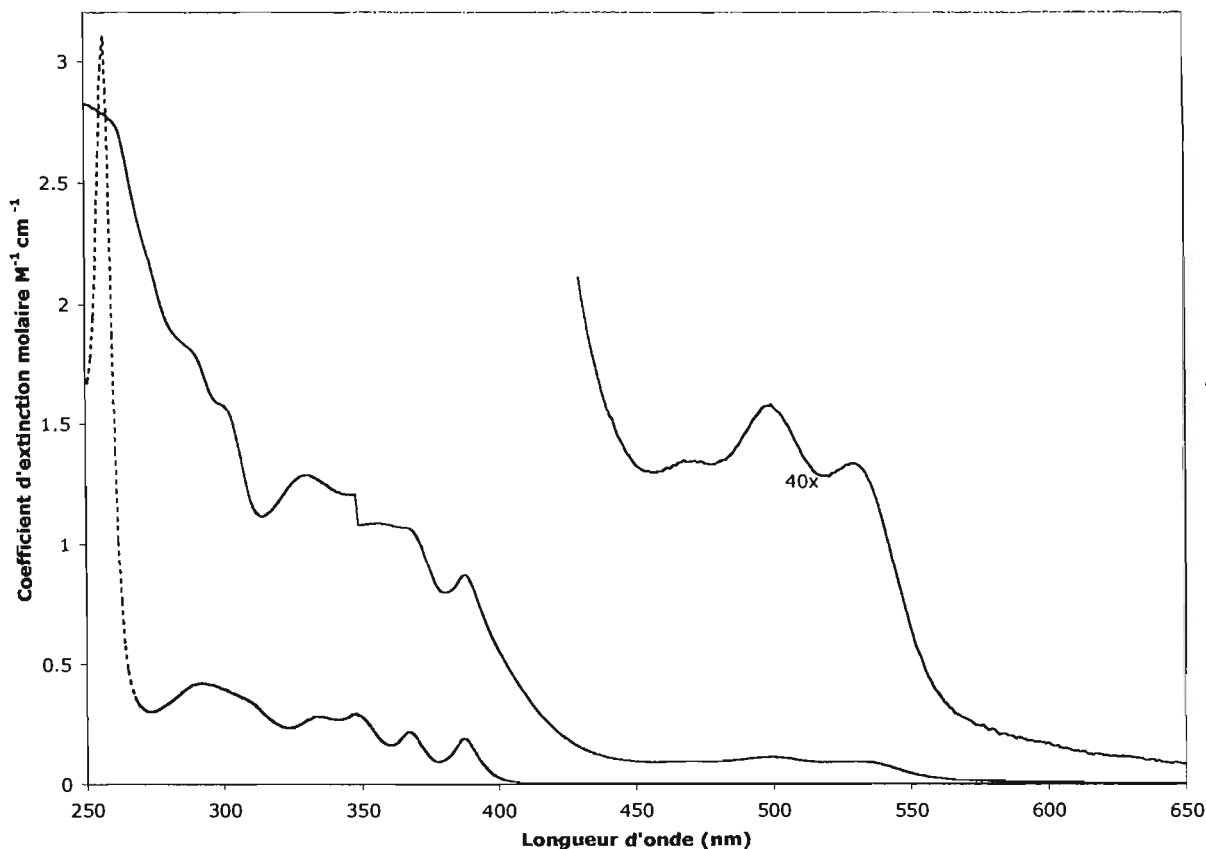


Figure 4.17 Spectres d'absorption du ligand **4** (---) et son complexe de platine (—) dans le dichlorométhane sec à 298 K

4.2.6 Électrochimie

Les ligands synthétisés présentent un comportement semblable à l'analogue non-substitué en position 4'. Nous nous sommes davantage intéressés à la chimie d'oxydation des composés puisque notre but était d'investiguer la chimie d'électropolymérisation par oxydation du thiophène. La capacité d'une molécule à électropolymériser peut facilement être évaluée par une expérience classique de voltampérométrie cyclique. Les voltampérogrammes des ligands **3a** et **3b** présentent un profil semblable à celui du ligand non-substitué (figure 4.18) dans l'acétonitrile 0.1 M en électrolyte de support (l'hexafluorophosphate de *n*-tétrabutylammonium). Les ligands présentent deux processus irréversibles d'oxydation à potentiel plutôt élevé. Une première oxydation à +1.5 V est suivie d'une seconde oxydation

irréversible ayant un courant plus intense vers +2.0 V. Un polymère se forme sur la surface de l'électrode de platine dès le premier cycle d'oxydation.

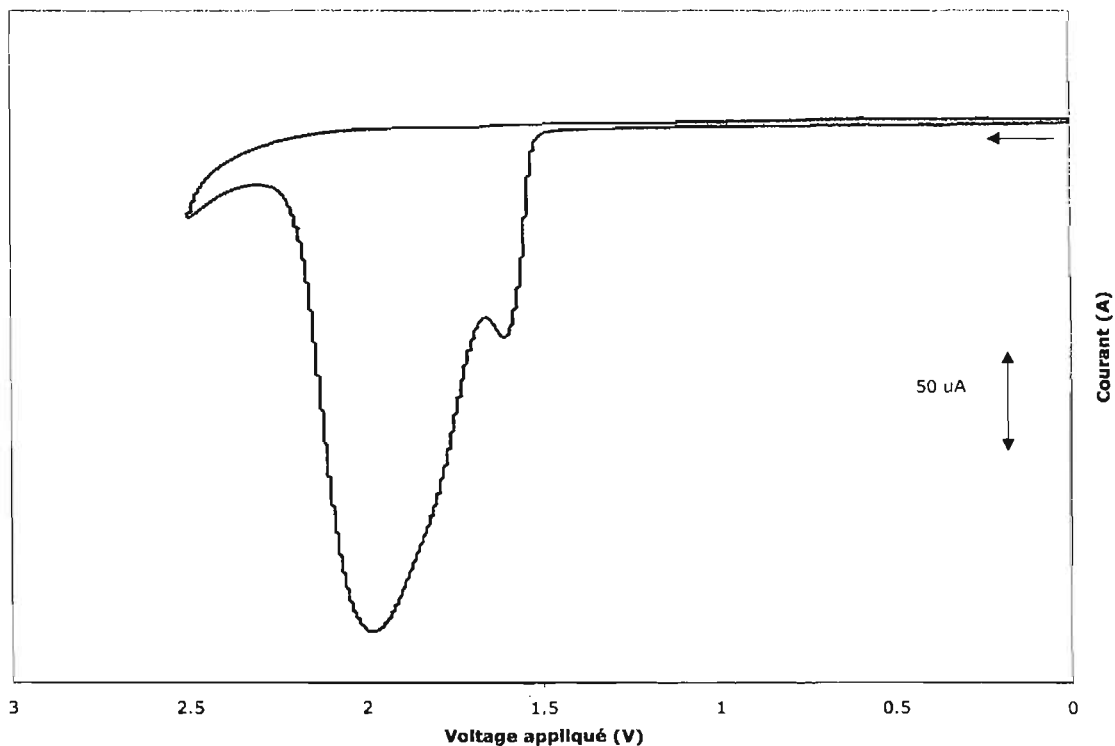


Figure 4.18 Voltampérométrie du ligand **3a** dans l'acétonitrile pour un cycle d'oxydation

En effet, la surface de platine argentée devient jaune après un cycle de 0 V à +2.2 V. Des cycles répétés entre +1.0 V et +1.7 V mènent à la formation d'un film à la surface de l'électrode. Le film formé est jaune lorsque 1 à 5 cycles sont effectués et le film prend une allure cuivrée lorsque plusieurs (6 à 20) cycles sont effectués. Il a également été possible de former le film sur une surface d'ITO (oxyde d'indium-étain) sur verre pour les ligands **3a** et **3b** dans une solution d'acétonitrile sec 0.1 M en électrolyte TBAPF₆. L'oxyde d'indium-étain est souvent utilisé comme substrat pour la fabrication de dispositifs luminescents puisqu'il est optiquement transparent. Un spectre UV-visible du film formé sur ITO à partir du ligand **3a** a été mesuré, mais puisque le film est partiellement opaque, l'absorbance est plus difficile à mesurer. Néanmoins, un pic d'absorption a été observé à 535 nm, ce qui est indicatif d'une

augmentation de la conjugaison de la molécule. En effet, on s'attend à ce que le polymère ainsi formé ait une conjugaison accrue. Aussi à noter, dans la majorité des articles consultés, le courant augmente lors de la déposition de polymère en couches successives. Dans le cas étudié, le courant diminue (figure 4.19). Ceci indique que le polymère est de nature isolante plutôt que conductrice. Ceci pose problème pour l'interaction éventuelle d'une électrode avec un métal ou substrat en solution.

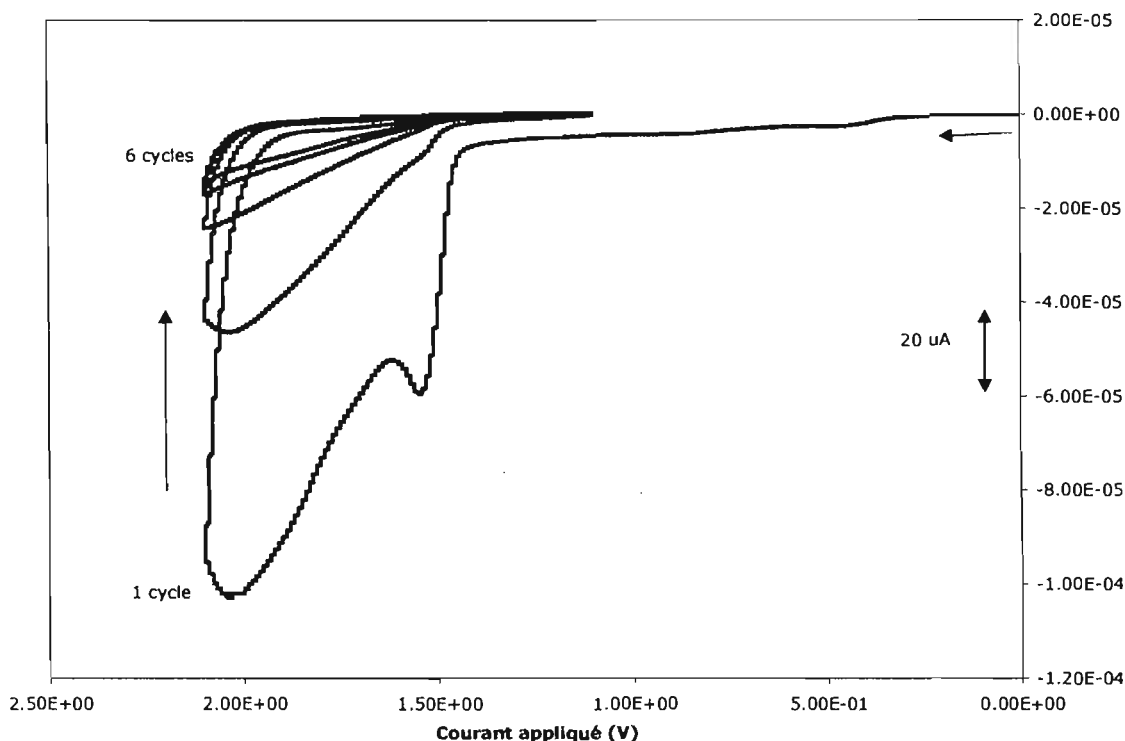


Figure 4.19 Électropolymérisation du ligand **3a** sur une électrode de platine dans l'acétonitrile sec

Le ligand **3c** portant l'antracène ne forme pas de polymère comme les deux autres ligands. Il présente un processus d'oxydation à +1.7 V, mais lorsque des cycles sont effectués, il n'y a pas de formation de polymère coloré. L'investigation sur ITO a révélé un certain noircissement de la surface, peut-être dû à l'oxydation de l'antracène.

Encouragés par la polymérisation des ligands **3a** et **3b**, l'électrochimie des complexes de platine a été investiguée. Malheureusement, aucune évidence de

formation de polymère n'a été obtenu. C'est possible que le radical nécessaire à la polymérisation ne soit pas suffisamment stable dans le complexe. Les complexes ne présentent pas de processus électrochimiques observables entre les potentiels étudiés.

4.3 Conclusion

Une série de nouveaux ligands 2,6-di(2-thiophényl)pyridine substitués en position 4' dérivés de la terpyridine ont été synthétisés et caractérisés. Ces ligands forment des polymères par électropolymérisation oxydante. Cependant, dans les mêmes conditions, le ligand portant un anthranyle ne forme pas de polythiophène. Les films ainsi formés sont de nature isolante, donc de mauvais candidats pour la modification d'électrodes pour des applications dans la catalyse de réactions multiélectroniques en solution homogène. Ces ligands ont été complexés avec le platine et des complexes doublement cyclométallés ont été isolés et caractérisés. Ces complexes ne polymérisent pas, probablement à cause de l'instabilité du radical nécessaire à la polymérisation. Cependant, ces complexes de platine sont luminescents à température de la pièce et présentent des temps de vie de l'état excité de l'ordre de 10 μ s dans le dichlorométhane. De plus, les complexes isolés présentent un site de coordination occupé par un DMSO qu'il est possible de déplacer par un ligand approprié. Ces complexes peuvent donc être utilisés dans un assemblage supramoléculaire comme unité de construction.

4.4 Partie expérimentale

Généralités

Se référer à section 2.4 pour la description de l'instrumentation spectroscopique et électrochimique.

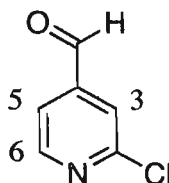
Pour les expériences de polymérisation sur oxyde d'étain-indium, les surfaces ont été achetées chez Delta Technologies, MN. Les plaques sont sur verre d'aluminosilicate et ont une résistivité de 5-10 Ω .

Les données de diffraction pour la cristallographie ont été collectées et traitées par Daniel Chartrand sur l'appareil Bruker Microstar au laboratoire régional de rayons X de l'Université de Montréal. Des cristaux du ligand **3c** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du complexe dans un mélange d'éthanol et dichlorométhane dans une proportion de 10 : 1. Des cristaux du complexe **4a** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du complexe dans le dichlorométhane.

Synthèse

Les chalcones **1**¹⁷ et le sel de pyridinium²⁷ ont été synthétisés par des méthodes de la littérature. Les produits de départ proviennent d'Aldrich ou VWR. Le 2-chloro-4-cyanopyridine a été commandé chez Oakwood Products.

2-Chloroisonicotinaldéhyde



La 2-chloro-4-cyanopyridine (1 éq., 7,34 mmoles, 995 mg) est mise dans un ballon séché sous vide et 10 mL de toluène sont ajoutés. Le ballon est porté à -5°C avec un bain de glace/NaCl. Ensuite, 5,9 mL (1,2 éq., 8,8 mmoles) de DIBAL-H 1,5 M dans le toluène sont ajoutés goutte à goutte et le mélange orange est brassé pendant 30 minutes. Toujours à -5°C , le mélange est hydrolysé avec du HCl/MeOH 6M (20 mL) avec agitation vigoureuse. Cette solution est alors transférée dans un bécher contenant une solution saturée de tartrate de sodium (50 mL) et 50 mL d'acétate d'éthyle sont ajoutés. Le tout est brassé jusqu'à ce que les deux phases soient claires,

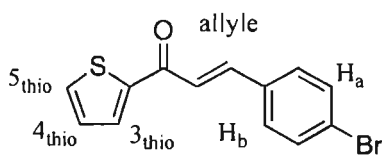
soit environ 30 minutes. La phase organique est récupérée, lavée au NaCl_{aq} saturé, séchée sur Na_2SO_4 et le solvant rotavapé pour obtenir une huile orange. Ce produit est utilisé tel quel pour la prochaine étape.

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) : 10.05 (s, 1H, aldéhyde), 8.65 (d, 1H, H_6), 7.75 (s, 1H, H_3), 7.64 (d, 1H, H_5).

Protocole général pour synthèse des chalcones 1

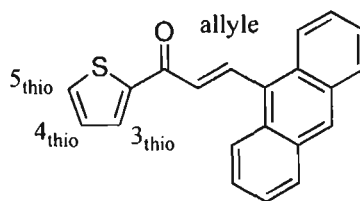
L'aldéhyde (1 éq.) et l'acétylthiophène (1 éq.) sont dissous dans l'éthanol (10 mL) et brassés à la température de la pièce. Un équivalent de KOH 2M est ajouté et le mélange est agité 2 heures à température de la pièce. Après ce temps, le précipité formé est récolté, et lavé avec une portion d'eau et une portion d'éthanol. Le produit est utilisé tel quel pour la prochaine étape.

(*E*)-3-(4-Bromophényl)-1-(2-thiophényl)prop-2-én-1-one (**1a**)



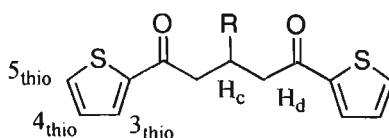
460 mg de 4-bromobenzaldéhyde (2,5 mmoles), 0,28 mL d'acétylthiophène (2,5 mmoles) et 1,25 mL de KOH. Rendement : 530 mg de solide blanc, 70%.

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) : 7.86 (dd, 1H, $J=5$ Hz, 1 Hz, $\text{H}_{5\text{thio}}$), 7.80-7.76 (d, 1H, $J=12$ Hz, H allyle), 7.70 (dd, 1H, $J=4$ Hz, 1 Hz, $\text{H}_{3\text{thio}}$), 7.57-7.55 (d, 2H, $J=8$ Hz, H_a), 7.52-7.50 (d, 2H, $J=8$ Hz, H_b), 7.42-7.39 (d, 1H, $J=16$ Hz, H allyle), 7.19 (td, 1H, $J=5$ Hz, $J=4$ Hz, $\text{H}_{4\text{thio}}$).

(E)-3-(Anthracén-10-yl)-1-(2-thiophényl)prop-2-én-1-one (1c)

911 mg de 9-anthraldéhyde (4,4 mmoles), 0,48 mL d'acétylthiophène (4,4 mmoles) et 2,2 mL de KOH. Rendement : 1,12 g de solide jaune serin, 80%.

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) : 8.85 (d, 1H, $J=16$ Hz, H allyle), 8.49 (s, 1H, $\text{H}_{\text{anth } 10}$), 8.32-8.28 (m, 2H, $\text{H}_{\text{anth } 4,8}$), 8.04 (d, 2H, $J=5$ Hz, $\text{H}_{\text{anth } 1,5}$), 7.84 (dd, 1H, $J=4$ Hz, $J=1$ Hz, $\text{H}_{3\text{thio}}$), 7.73 (dd, 1H, $J=5$ Hz, $J=1$ Hz, $\text{H}_{5\text{thio}}$), 7.53 (m, 4H, $\text{H}_{\text{anth } 2,3,6,7}$), 7.44 (d, 1H, $J=16$ Hz, H allyle), 7.19 (td, 1H, $J=5$ Hz, $J=4$ Hz, $\text{H}_{4\text{thio}}$).

**Protocole général pour la synthèse des dicétones 2**

L'aldéhyde (1 équ.) et du NaOH pilé au mortier (2 équ.) sont brassés à 0°C dans du tétraéthylène glycol pendant 10 minutes. Ensuite, l'acétylthiophène (2 équ.) est ajouté et la solution est brassée à la température de la pièce pendant 16 h. Le mélange est alors versé dans l'eau. Le produit brut est obtenu par extraction au dichlorométhane, lavage avec une solution saturée de NaCl et évaporation du DCM au rotavap. Le produit brut est purifié par chromatographie sur silice.

3-(4-Bromophényl)-1,5-di(2-thiophényl)pentane-1,5-dione (2a)

756 mg de 4-bromobenzaldéhyde (4,1 mmoles), 0,88 mL d'acétylthiophène (8,1 mmoles) et 327 mg de NaOH (8,2 mmoles). Rendement : 83 mg de solide blanc, 22%.

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz); 7.74 (dd, 2H, $J^d=5$ Hz, 1 Hz, $\text{H}_{5\text{thio}}$), 7.62 (d, 2H, $\text{H}_{3\text{thio}}$), 7.40 (d, 2H, $J=8$ Hz, H_a), 7.19 (d, 2H, $J=8$ Hz, H_b), 7.12 (td, 1H, $J=5$ Hz, 4Hz, $\text{H}_{4\text{thio}}$), 4.02 (quint., 1H, $J=7$ Hz, H_c), 3.44-3.22 (qd, 4H, $J=7$ Hz, 7 Hz, H_d).

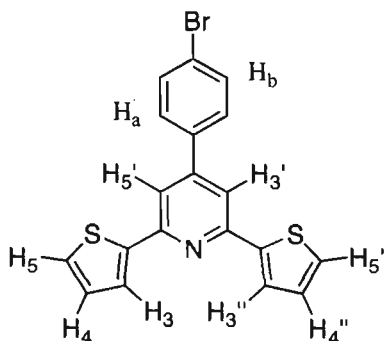
3-(2-Chloropyridin-4-yl)-1,5-di(2-thiophényl)pentane-1,5-dione (**2d**)

141 mg de 2-chloroisonicotinaldéhyde (1 mmole), 0,21 mL d'acétylthiophène (2 mmoles) et 112 mg de KOH (2 mmoles). Rendement : 42 mg de gomme jaune, 19%.

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz); 8.28 (d, 1H, $J=5\text{Hz}$, H_6), 7.74 (dd, 2H, $J=3\text{Hz}, 1\text{Hz}$, $\text{H}_{5\text{thio}}$), 7.65 (dd, 2H, $J=5\text{Hz}, 1\text{Hz}$, $\text{H}_{3\text{thio}}$), 7.29 (s, 1H, H_3), 7.19 (d, 1H, $J=5\text{Hz}$, H_5), 7.13 (td, 2H, $J=5$ Hz, 4Hz, $\text{H}_{4\text{thio}}$), 4.05 (quint., 1H, $J=7$ Hz, H_c), 3.48-3.27 (qd, 4H, $J=7$ Hz, 7 Hz, H_d).

Protocole général pour la synthèse des 2,6-di(2-thiophényl)pyridines **3**

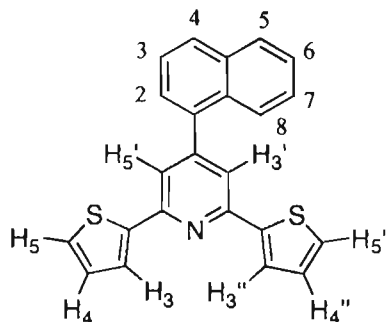
L'aldéhyde (1 éq.) et le KOH (2 éq.) sont pilés ensemble dans un mortier. Ensuite, 2 éq. de 2-acétylthiophène sont ajoutés et la gouache résultante est pilée encore 5 minutes. Ce mélange est dissous dans un mélange 2 : 1 acide acétique : DMF, un excès d'acétate d'ammonium est ajouté et le tout est chauffé à reflux pendant 16 heures. Après avoir refroidi le mélange, 2 volumes d'eau sont ajoutés. Le précipité formé est filtré, rincé à l'eau et au méthanol pour donner le produit brut. Ce dernier est purifié par chromatographie sur silice. Un mélange (7 : 4) hexanes : DCM a été utilisé comme éluant et la première bande à éluer a été récupérée dans tous les cas. Cette bande est facilement visible sous éclairage UV.

4-(4'-Bromophényl)-2,6-di(2-thiophényl)pyridine (**3a**)

1,87 g de 4-bromobenzaldéhyde (10 mmoles), 2,18 mL d'acétylthiophène (20 mmoles), 810 mg de NaOH (20 mmoles), 15 g d'acétate d'ammonium (excès) et 70 mL de solvant. Rendement : 95 mg de solide doré, 3%.

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz); 7.71 (dd, 2H, $J=3\text{Hz}$, 1Hz, H_5 , $5'\text{thio}$), 7.67-7.65 (d, 2H, $J=9\text{Hz}$, H_b), 7.64 (s, 2H, H_3 , s), 7.59-7.57 (2, 2H, $J=9\text{Hz}$, H_a), 7.44 (d, 2H, $J=5\text{Hz}$, 1Hz, $\text{H}_{3,3'\text{thio}}$), 7.14 (td, 2H, $J=5\text{Hz}$, 3Hz, H_4 , $4'\text{thio}$).

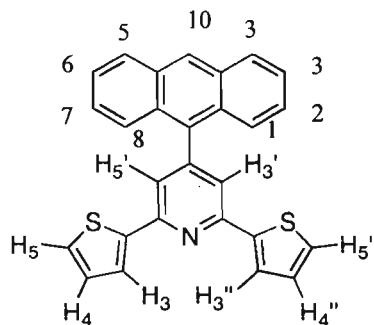
^{13}C RMN (CDCl_3 , 196 MHz); 152.70, 148.91, 144.53, 137.37, 132.25, 128.60, 128.00, 127.97, 124.99, 123.54, 114.66. Spectrométrie de masse; (ESI) 397.97 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Analyse élémentaire: résultat attendu pour $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{BrNS}_2$; C = 57.29 %, H = 3.04 %, N = 3.52 %; S = 16.10 %; obtenu: C = 56.39 %, H = 3.30 %, N = 3.27 %, S = 16.23 %.

4-(1'-Naphtyl)-2,6-di(2-thiophényl)pyridine (**3b**)

0,68 mL de 1-naphtaldéhyde (5 mmoles), 1,07 mL d'acétylthiophène (10 mmoles), 400 mg de NaOH (10 mmoles), 10 g d'acétate d'ammonium (excès) et 10 mL de solvant. Rendement : 158 mg de solide jaune pâle, 8%

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz); 7.95 (d, 2H, $J=8$ Hz, H_{naph}), 7.91 (d, 1H, $J=8$ Hz, H_{naph}), 7.66 (dd, 2H, $J=4$ Hz, $J=1$ Hz, H_3 , $3'\text{thio}$), 7.63 (s, 2H, $\text{H}_{3,5}$), 7.62-7.54 (m, 2H, H_{naph}), 7.54-7.48 (m, 2H, H_{naph}), 7.44 (dd, 2H, $J=5$ Hz, 1Hz, H_5 , $5'\text{thio}$), 7.13 (dd, 2H, $J=5$ Hz, 4Hz, H_4 , $4'\text{thio}$).

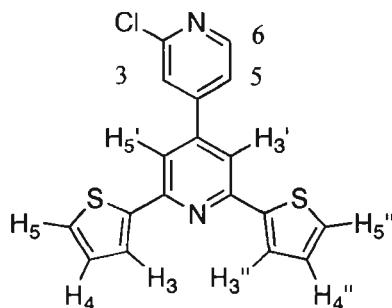
^{13}C RMN (CDCl_3 , 196 MHz); 152.12, 150.13, 144.71, 137.46, 133.68, 130.81, 128.86, 128.74, 127.96, 127.92, 126.70, 126.53, 126.19, 125.33, 125.24, 124.88, 118.06. Spectrométrie de masse; (ESI) 370.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Analyse élémentaire: résultat attendu pour $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{NS}_2$; C = 74.76 %, H = 4.09 %, N = 3.79 %; S = 17.36 % obtenu: C = 74.69 %, H = 4.16 %, N = 3.69 %, S = 17.25 %.

4-(9-Anthranyl)-2,6-di(2-thiophényl)pyridine (**3c**)

665 mg de 9-anthraldéhyde (3,2 mmoles), 0,69 mL d'acétylthiophène (6,5 mmoles), 362 mg de KOH (6,5 mmoles), 5 g d'acétate d'ammonium (excès) et 50 mL de solvant. Rendement : 275 mg de solide jaune pâle, 24 %.

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz); 8.58 (s, 1H, $\text{H}_{\text{anth } 10}$), 8.10 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{anth } 1,5}$), 7.73 (d, 2H, $J=9\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{anth } 4,8}$), 7.62 (dd, 2H, $J^d=4\text{Hz}$, $J=1\text{Hz}$, $\text{H}_{5,5'\text{thio}}$), 7.61 (s, 2H, $\text{H}_{3,5}$), 7.52-7.47 (m, 2H, $J=$, $\text{H}_{\text{anth } 2,6}$), 7.45 (dd, 2H, $J^d=5\text{Hz}$, $J=1\text{Hz}$, $\text{H}_{3,3'\text{thio}}$), 7.44-7.41 (m, 2H, $\text{H}_{\text{anth } 3,7}$), 7.11 (dd, 2H, $J^d=5\text{Hz}$, $J^d=4\text{Hz}$, $\text{H}_{4,4'\text{thio}}$).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 196 MHz); 152.39, 148.92, 144.65, 133.66, 131.22, 129.39, 128.53, 128.13, 128.04, 127.59, 126.15, 126.03, 125.39, 125.10, 119.34. Spectrométrie de masse; (ESI) 420.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Analyse élémentaire: résultat attendu pour $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{NS}_2$; C = 77.29 %, H = 4.08 %, N = 3.34 %; S = 15.29 % obtenu: C = 77.46 %, H = 4.17 %, N = 3.31 %, S = 15.44 %.

4-(2-Chloroisonicotiny)-2,6-di(2-thiophényl)pyridine (**3d**)

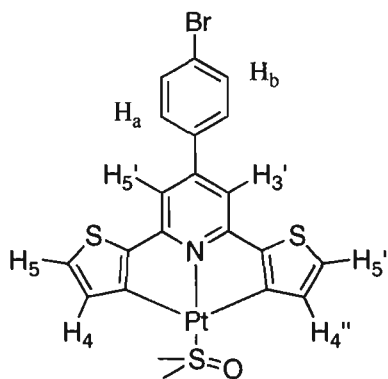
600 mg de 2-chloroisonicotinaldéhyde (4,2 mmoles), 0,91 mL d'acétylthiophène (8,4 mmoles), 390 mg de NaOH (8,4 mmoles), 5 g d'acétate d'ammonium (excès) et 20 mL de solvant. Rendement : 30 mg de solide jaune pâle, 2%.

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz); 8.55 (d, 1H, $J=5$ Hz, H_6'), 7.74 (dd, 2H, $J=4$ Hz, 1Hz, $\text{H}_{5,5''\text{thio}}$), 7.64 (s, 1H, H_3'), 7.63 (s, 2H, $\text{H}_{3,5}$), 7.53 (dd, 1H, $J=5$ Hz, 1Hz, H_5'), 7.46 (dd, 2H, $J^d = 5$ Hz, 1Hz, $\text{H}_{3,3''\text{thio}}$), 7.16 (dd, 2H, $J^d = 5$ Hz, 4 Hz, $\text{H}_{4,4''\text{thio}}$) ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz); 153.25, 152.85, 150.50, 149.18, 146.08, 144.04, 128.52, 128.13, 125.40, 122.19, 120.42, 114.38. Spectrométrie de masse; (ESI) 355.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Protocole général pour la synthèse des complexes de platine 4

Le ligand **3** (1 éq.) et du K_2PtCl_4 (1 éq.) sont placés dans un ballon de 250 mL avec 100 mL d'acide acétique préalablement désoxygéné par bullage à l'azote. Le mélange jaune est brassé et chauffé à 80°C pendant 3 jours. Après ce temps, le volume de la solution est diminué de moitié et le précipité orange brun formé est récupéré par centrifugation et lavé deux fois à l'eau (2 fois 10 mL). Le solide obtenu est dissous dans 1 mL de DMSO, est chauffé à 100°C pendant 10 minutes, laissé revenir à la température de la pièce et précipité dans 2 mL d'eau. Le solide brut est purifié par colonne de silice avec DCM comme éluant. La bande rouge/rosée s'agit produit.

(4-(4'-Bromophényl)-2,6-di(2-thiophényl)pyridine)(DMSO) platine (II) (**4a**)

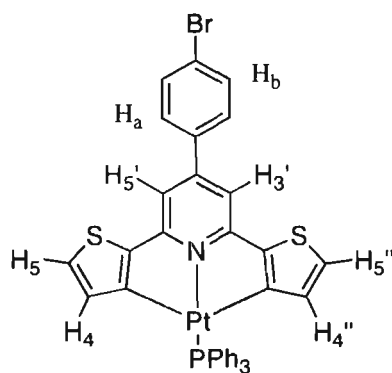


30 mg (0,08 mmole) de ligand **3a** et 28 mg de K_2PtCl_4 (0,08 mmole). 10 mg de solide rouge sont obtenus (18%).

^1H RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz); 7.90-7.87 (d, 1 H, $J=9$ Hz, H_b), 7.74-7.71 (d, 1 H, $J=9$ Hz, H_a), 7.64 (d, 1 H, $J=5$ Hz, $J_{\text{Pt-H}}=10$ Hz, $\text{H}_{5\text{thio}}$), 7.24 (s, 1H, $\text{H}_{3,5}$), 7.17 (d, 1 H, $J=5$ Hz, $J_{\text{Pt-H}}=14$ Hz, $\text{H}_{4\text{thio}}$). Couplages Pt-H difficilement observables dans DMSO.

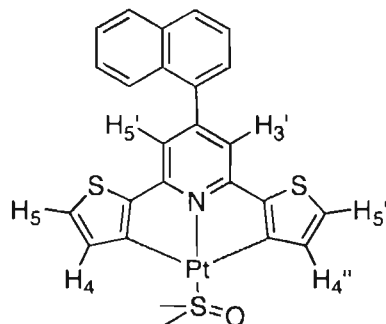
^{13}C RMN (DMSO- d_6 , 96 MHz); 170.69, 161.80, 153.84, 144.14, 135.40, 135.23, 131.81, 129.71, 129.42, 123.99, 107.82.

(4-(4'-Bromophényl)-2,6-di(2-thiophényl)pyridine)(PPh_3) platine (II) (**4a'**)



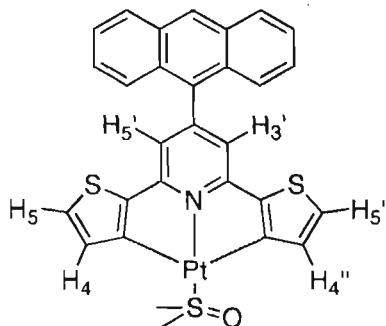
10 mg de **4a** (25 μmoles) sont dissous dans 5 mL de dichlorométhane sec et 5 mg de triphénylphosphine (excès) sont ajoutés. Le tout est brassé sous azote à température de la pièce. Le mélange orange devient rapidement rouge. Après 2 heures, le solvant est évaporé et le produit est purifié par chromatographie sur silice avec du dichlorométhane comme éluant. La bande rose est recueillie et le solvant évaporé.

^1H RMN (acétone- d_6 , 400 MHz); 7.88-7.78 (m, 4H, H_a + phosphine), 7.75 (d, 1H, H_b), 7.60-7.45 (m, 5H, $\text{H}_{5,5''\text{thio}}$ + phosphine), 7.20 (d, 1H, $J=1$ Hz, $\text{H}_{3',5'}$), 7.13 (d, 1H, $J=5$ Hz, $\text{H}_{4,4''\text{thio}}$). Spectrométrie de masse; (ESI) 855.0053 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

(4-(1'-Naphthyl)-2,6-di(2-thiophényl)pyridine)(DMSO) platine (II) (**4b**)

36 mg (0,1 mmole) de ligand **3b** et 40 mg de K_2PtCl_4 (0,1 mmole). 5 mg de solide orange sont obtenus (11%).

1H RMN (acétone- d_6 , 400 MHz); 8.09 (dd, 1 H, H_{naph}), 8.05-8.03 (m, 2 H, H_{naph}), 7.66-7.58 (m, 4 H, H_{naph}), 7.55 (d, 2 H, $J_{H-H} = 5$ Hz, $J_{Pt-H} = 14$ Hz, $H_{5,5''thio}$), 7.28 (d, 2H, $J_{H-H} = 5$ Hz, $J_{Pt-H} = 10$ Hz, $H_{4,4''thio}$), 6.95 (s, 2H, $H_{3',5'}$) 3.71 (s, 6H, $J_{Pt-H} = 28$ Hz, DMSO). Spectrométrie de masse; (ESI) 642.04 $[M+H]^+$.

4c (4-(9-Anthranyl)-2,6-di(2-thiophényl)pyridine)(DMSO) platine (II)

49 mg (0,12 mmole) de ligand **3c** et 45 mg de K_2PtCl_4 (0,12 mmole). 5 mg de solide rouge-orange sont obtenus (18%).

^1H RMN (acétone- d^6 , 400 MHz); 8.71 (s, 1H, $\text{H}_{\text{anth } 10}$), 8.18 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{anth } 1,5}$), 8.00 (d, 2H, $J=9\text{ Hz}$, $\text{H}_{\text{anth } 4,8}$), 7.74 (dd, 2H, $J=4\text{ Hz}, 1\text{Hz}$), 7.52-7.47 (m, 2H), 7.60-7.50 (m, 6H, $J^d=5\text{ Hz}, 1\text{ Hz}$, $\text{H}_{5', 5'\text{thio}}$, $\text{H}_{\text{anth } 3,7}$, $\text{H}_{\text{anth } 2,6}$), 7.32 (dd, 2H, $J^d=5\text{ Hz}, 4\text{ Hz}$, $J_{\text{Pt-H}}=13\text{ Hz}$, $\text{H}_{4,4'\text{thio}}$) 6.94 (s, 2H, $J_{\text{Pt-H}}=10\text{ Hz}$, $\text{H}_{3,5}$). Spectrométrie de masse; (ESI) 691.04 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.5 Références

1. Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
2. Higgins, S.; Cayston, J. A. *Synth. Met.* **1993**, 55, 879.
3. Constable, E. C.; Henney, R. P. G.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2467.
4. Zhu, S. S.; Kingsborough, R. P.; Swager, T. M. *J. Mater. Chem.* **1999**, 2123.
5. Beley, M.; Delabouglise, D.; Houppy, G.; Husson, J.; Petit, J. P. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 3075.
6. Ioachim, E.; Medlycott, E. A.; Hanan, G. S.; Loiseau, F.; Campagna, S. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 766.
7. Morgan, G. T.; Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.* **1934**, 965.
8. Michalec, J. F.; Bejune, S. A.; Cuttell, D. G.; Summerton, G. C.; Gertenbach, J. A.; Field, J. S.; Haines, R. J.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2193.
9. Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7726.
10. Zhang, D.; Wu, L.-Z.; Zhou, L.; Han, X.; Yang, Q.-Z.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3440.
11. Liu, F.; Cardolaccia, T.; Hornstein, B. J.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2446.
12. Wang, J.; Hanan, G. S. *Synlett* **2005**, 1254.

13. Cooke, M. W.; Wang, J.; Theobald, I.; Hanan, G. S. *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 1721.
14. Cave, G. W. V.; Raston, C. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 3258.
15. Tu, S.; Li, T.; Shi, F.; Wang, Q.; Zhang, J.; Xu, J.; Zhu, X.; Zhang, X.; Zhu, S.; Shi, D. *Synthesis* **2005**, 3050.
16. Kröhnke, F. *Synthesis* **1976**, 24.
17. Eryazici, I.; Moorefield, C. N.; Durmus, S.; Newkome, G. R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1009.
18. Pezet, F.; Sasaki, I.; Daran, J.-C.; Hydrio, J.; Aüt-Haddou, H.; Balavoine, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *10*, 2669.
19. Smith, C. B.; Raston, C. L.; Sobolev, A. N. *Green Chem.* **2005**, *7*, 650.
20. Albano, G.; Balzani, V.; Constable, E. C.; Maestri, M.; Smith, D. R. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *277*, 225.
21. Craig, C. A.; Garces, F. O.; Watts, R. J.; Palmans, R.; Frank, A. J. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 193.
22. Angelici, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 61.
23. Cave, G. W. V.; Alcock, N. W.; Rourke, J. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 1801.
24. Gulyani, A.; Gopalan, R. S.; Kulkarni, G. U.; Bhattacharya, S. *J. Mol. Struct.* **2002**, *616*, 103.
25. Jolliet, P.; Gianini, M.; von Zelewsky, A.; Bernardinelli, G.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4883.
26. Nakajima, R.; Ise, T.; Takahashi, Y.; Yoneda, H.; Tanaka, M. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2005**, *180*, 1477.
27. Kröhnke, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 380.

Chapitre 5 – Conclusions et travaux futurs

L'objectif de ce mémoire était de développer de nouveaux ligands et complexes pour des réactions multiélectroniques. Ce domaine méconnu est d'intérêt puisque plusieurs réactions biologiques ainsi que des réactions d'activation de molécules stables pour former des produits à valeur énergétique supérieure sont des réactions multiélectroniques. De plus, ces composés ont été étudiés avec l'optique particulière d'application dans des systèmes utilisant la lumière comme force motrice. Chaque chapitre de ce mémoire correspond à une approche différente aux réactions multiélectroniques, donc il est convenable de présenter les conclusions et travaux futurs selon cette même division.

Chapitre 2 – Complexes de tétrazines

Dans ce chapitre, le motif tétrazine peu exploré en chimie de coordination a été investigué pour des fins d'incorporation dans des assemblés moléculaires photoactives. Il a été pensé que la tétrazine particulièrement électrodéficiente pourrait agir comme réservoir électronique pour les centres métalliques photoactifs. La première question a été de savoir comment incorporer l'unité tétrazine dans un assemblage polymétallique, puisque selon la substitution autour de l'anneau tétrazine, cette dernière peut être coordonnée ou pas au métal. La première cible a été la catégorie de complexes présentant une tétrazine non-coordonnée. Au chapitre 2, la synthèse classique de tétrazine symétrique a été utilisée pour obtenir deux nouvelles tétrazines respectivement substituées de bipyridine et de terpyridine, deux agents chélatants bien connus et étudiés en chimie de coordination. Malheureusement, ces complexes n'ont pas été isolés puisque la tétrazine semble particulièrement sensible à l'hydrolyse ou l'oxydation dans une telle disposition. Des mélanges inséparables de produits de réarrangement (surtout l'oxadiazole) ont été obtenus dans plusieurs essais de

synthèse. Bien qu'intéressante, l'oxadiazole ne présente pas la possibilité de former d'espèce dihydro comme la tétrazine. Le ligand 4-pyridyltétrazine facile d'accès pourrait être utilisé pour étudier des complexes présentant une tétrazine libre (figure 5.1).

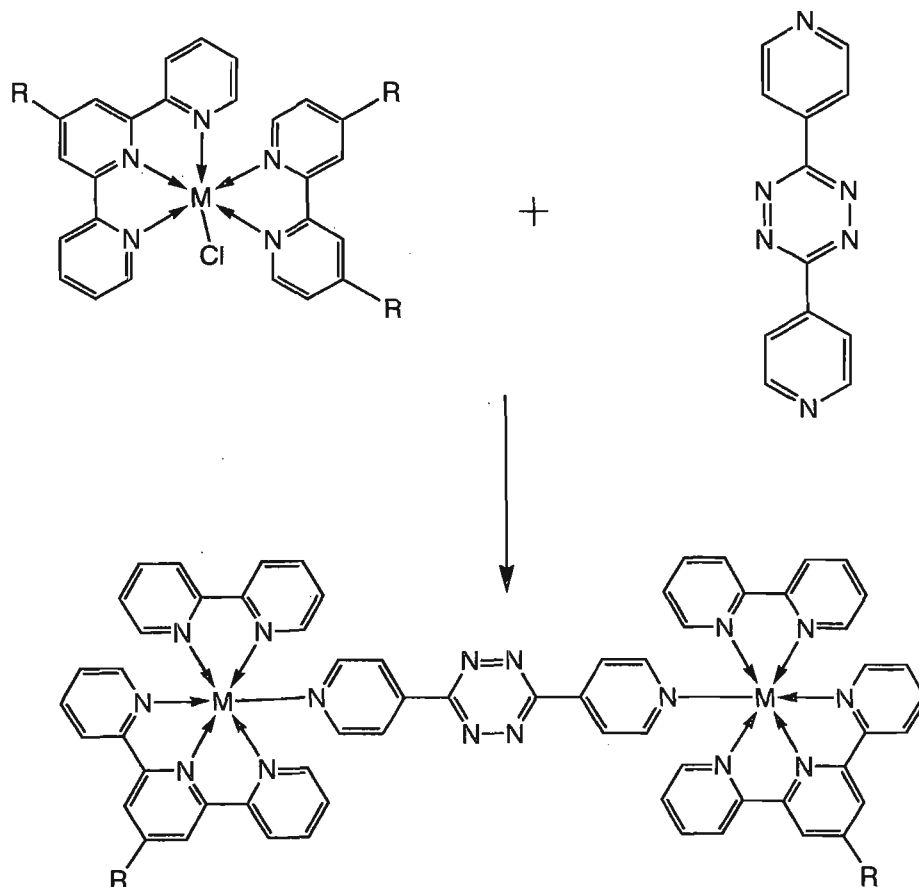


Figure 5.1 Assemblage présentant une tétrazine pontante facile d'accès

Plusieurs ligands et métaux pourront ainsi être explorés. Les ligands peuvent être modifiés par des protocoles connus de la littérature ou par des protocoles développés dans le groupe pour la formation de 4'-phénylterpyridines. La figure 5.1 illustre une possibilité de combinaison de ligands qui peut facilement être variée et modifiée sur mesure. Puisque la tétrazine est monodentate, ceci laisse 5 sites de coordination possibles pour un métal adoptant une géométrie octaédrique ou 3 sites pour un métal à géométrie carré-plane ou tétraédrique.

Dans le second volet du chapitre 2, des complexes présentant une tétrazine impliquée dans la coordination de métal ont été étudiés. Premièrement, une synthèse de tétrazine non-symétrique a été développée dans le but d'élargir les possibilités d'architecture dans la construction d'assemblages incorporant la tétrazine. Des quatre voies explorées, la voie de synthèse utilisant un nitrile pour la formation de tétrazine a été la plus efficace en terme de rendement et de temps. Les complexes monométalliques de $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ ont été synthétisés et présentent une absorption à basse énergie ainsi qu'une réduction réversible centrée sur la tétrazine à potentiel accessible. Ces complexes semblent plus stables par rapport aux complexes à tétrazine non-coordonnée puisque des complexes mono- et bimétalliques ont pu être isolés. Deux complexes hétérobimétalliques de Ru/Pt ont pu être synthétisés, caractérisés et investigués pour une activité de production d'hydrogène. Ces composés ont produit de l'hydrogène sous irradiation de lumière visible, donc sont capables d'effectuer une réaction multiélectronique. Cependant, l'activité du catalyseur est limitée et des études plus approfondies du système doivent être réalisées. Il faut déterminer la source de l'hydrogène : est-ce le solvant ou le donneur sacrificiel ? Une étude de quench pourrait être réalisée afin de déterminer quel est le meilleur donneur sacrificiel et le ratio optimal à utiliser. Ainsi, le système pourra être amélioré.

La bande d'absorption à énergie particulièrement basse des complexes de tétrazine pourra être explorée davantage. Une avenue intéressante qui se présente dans ce sens est la synthèse de complexes *tris*-hétéroleptiques portant trois ligands à profils d'absorption différents, étendus tout le long du visible. Ainsi, un complexe qui absorbe une gamme importante de la lumière visible pourra être synthétisée (figure 5.2).

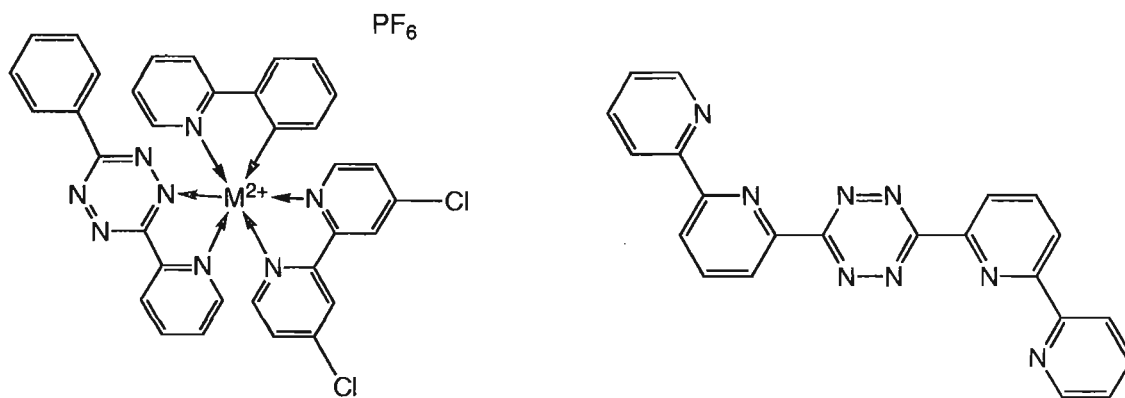


Figure 5.2 Complexe *tris*-hétéroleptique et nouveau ligand envisageable

Aussi, le protocole de cyanation et les protocoles de synthèse de tétrazine du chapitre 2 peuvent être jumelés afin d'élargir les possibilités de ligands tétrazines envisageables pour la construction d'assemblages photoactifs. Ainsi, différents complexes Ru/Pt pourront être synthétisés pour étudier le système en profondeur. Il sera également important d'investiguer les complexes dihydro de plus près puisqu'ils semblent jouer un rôle important dans la production d'hydrogène.

Chapitre 3 – Ligand à géométrie de coordination variable

Dans ce chapitre, l'idée était de synthétiser un ligand capable d'effectuer un changement multiélectronique induit par changement de géométrie. Ainsi, un ligand *bis*-pyrimidine électrodéficient analogue à la terpyridine théoriquement capable d'accueillir deux géométries de coordination différentes a été choisi. Cependant, la synthèse de ce ligand a été difficile et la complexation au rhodium a été problématique. L'étude du comportement électrochimique du complexe n'a pu être étudiée. Un complexe de cobalt a toutefois été obtenu et démontre des processus d'oxydation et réduction réversibles, surtout une oxydation à potentiel accessible. Premièrement, il serait intéressant de tenter une complexation avec un précurseur de Rh(I) afin de former une espèce Rh(I) qui pourrait être étudiée aussi pour une réduction biélectronique (figure 5.3). Ensuite, le ligand peut être

complexé à d'autres métaux. Des métaux à cibler sont les métaux Ni, Pd, Pt présentant le couple M(II)/M(IV).

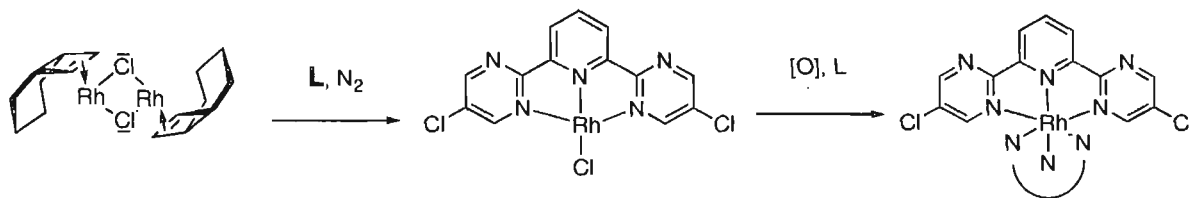


Figure 5.3 Schéma réactionnel possible impliquant un intermédiaire Rh(I)

Ensuite, il faut modifier le ligand afin de pouvoir l'incorporer dans un assemblage si une chimie multiélectronique photoinduite est envisagée. Les complexes de ruthénium, rhodium et cobalt du ligand *bis*-pyrimidine n'absorbent que faiblement dans le visible, donc il faut incorporer ce fragment à un assemblage chromophore. Il y a deux voies à explorer pour ceci. Premièrement, la voie de synthèse utilisée pour la synthèse des terpyridines dans le groupe. En synthétisant les fragments appropriés, il est possible d'incorporer une fonctionnalité qu'on peut utiliser dans une réaction de couplage subséquente (figure 5.4). Avec un système catalytique, il devrait être possible de favoriser le couplage au bromo plutôt qu'au chloro.

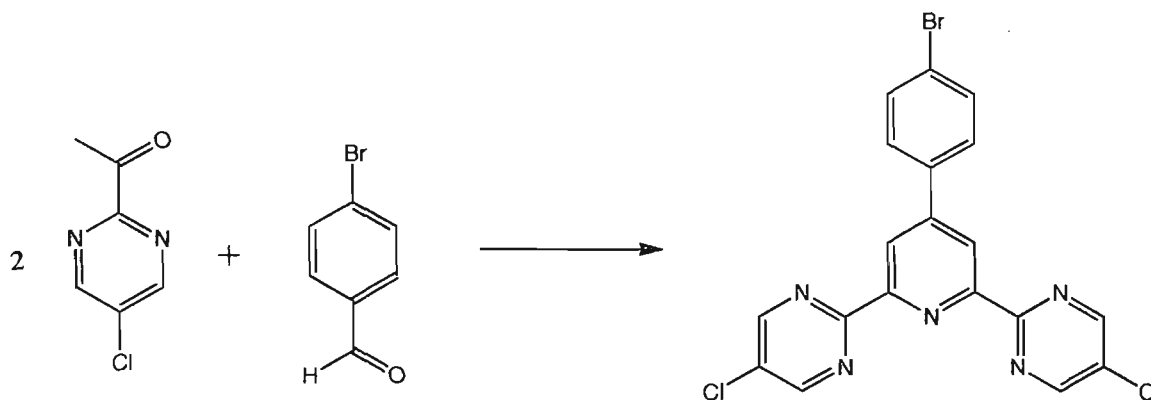


Figure 5.4 Voie de synthèse possible pour la modification du fragment *bis*-pyrimidine

Une autre voie pourrait impliquer une réaction de cyanation suivie d'un couplage C-N Hartwig-Buchwald (figure 5.5).

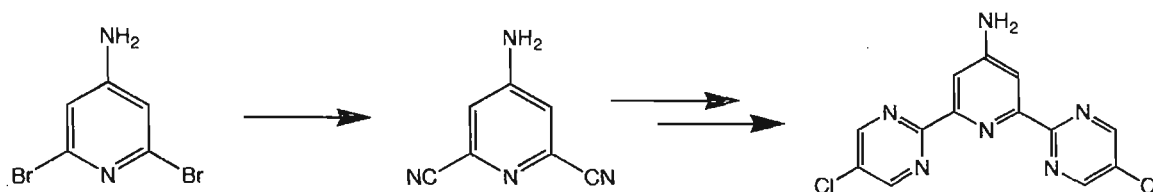


Figure 5.5 Voie de cyanation pour la modification de la *bis*-pyrimidine

Chapitre 4 – Assemblage polymétallique polymérique

Dans ce chapitre, la synthèse d'un ligand comprenant un site de coordination et un site de polymérisation a été réalisée. Un ligand analogue à la terpyridine a été choisi puisque c'est un ligand tridentate qui assure une coordination fiable au métal. Ensuite, le thiophène a été choisi comme unité polymérisable. Puisque des assemblages photoactifs ont été visés, la synthèse prévoit l'incorporation d'un chromophore en position 4' de la pyridine centrale. Quatre nouveaux ligands ont ainsi été synthétisés par la voie de synthèse terpyridine en une étape à partir de l'acétylthiophène et d'un aldéhyde substitué. Les ligands présentent des propriétés de luminescence intéressantes à température de la pièce et ont été polymérisés dans des conditions d'électropolymérisation. Par contre, il faut faire attention à la nature du substituant introduit en position 4' (figure 5.6). En effet, l'oxydation du thiophène demande un potentiel assez élevé (+1,6 V), donc il faut choisir un substituant stable jusqu'à ce potentiel sinon il sera oxydé avant le thiophène et pourra empêcher l'électropolymérisation.

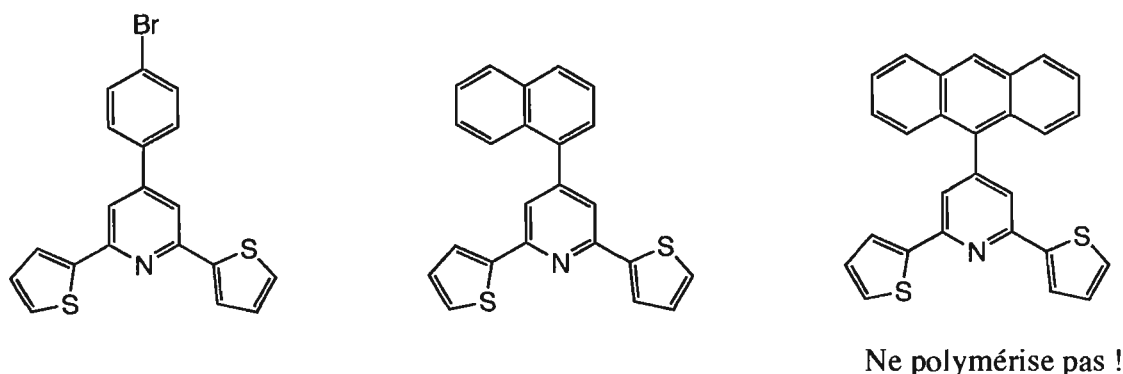


Figure 5.6 Résultats d'électropolymérisation des ligands du chapitre 4

Ensuite, des complexes de platine ont été obtenus à partir de ces ligands. Ces complexes présentent deux cyclométallations au platine et sont par conséquent des complexes neutres, idéals pour polymériser puisqu'il n'y a pas d'augmentation de charge du polymère formé, ce qui diminuerait sa solubilité. Ces complexes présentent une forte luminescence orange à température de la pièce dans le dichlorométhane et un temps de vie de l'état excité de 12 μ s. Cependant, ils ne polymérisent pas lorsque la méthode d'électropolymérisation est utilisée. Aussi, le rendement pour la formation des complexes de platine est bas.

Une avenue à poursuivre serait l'introduction d'un site de coordination en position 4' du ligand. Ainsi, l'introduction d'un métal serait possible sans perturbation du site thiophène d'électropolymérisation. Un tel ligand est d'ailleurs rapporté dans la littérature. Avec ce ligand monodentate, l'introduction d'un fragment métallique comme le Pt(tpy)Cl pourrait former des complexes chargés ou neutres (figure 5.7). Ces complexes peuvent être investigués pour des réactions d'électropolymérisation et les complexes polymérisables peuvent être mis sur une surface afin d'étudier leur activité dans des systèmes catalytiques multiélectroniques.

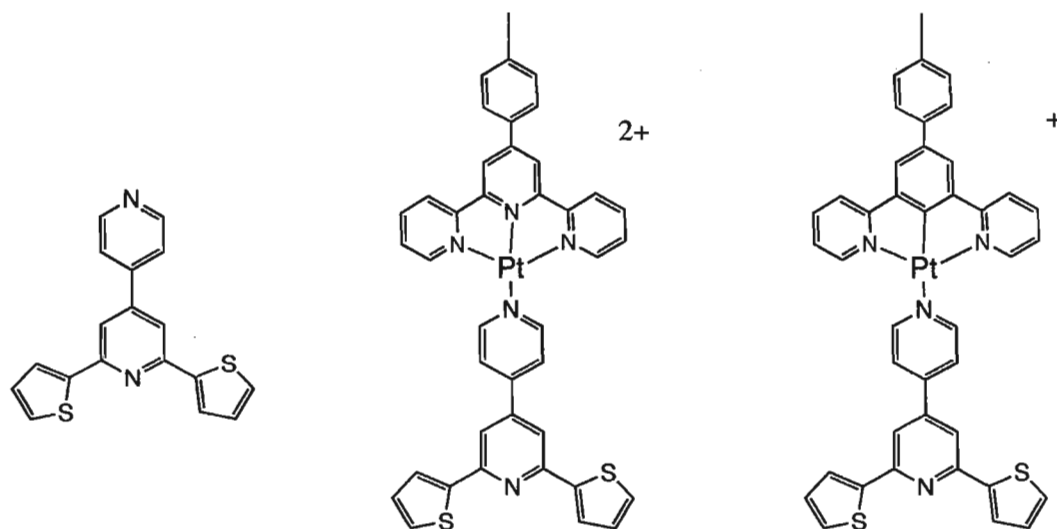


Figure 5.7 Ligand et complexe potentiellement polymérisables présentant un site de coordination distinct du site de polymérisation

De plus, la chimie de coordination des ligands dithiophènes peut être investiguée avec différents métaux. Ce ligand est intéressant puisqu'il présente plusieurs possibilités de modes de coordination qui pourraient être contrôlés par la nature du métal. On s'attendrait à ce que des métaux de première rangée comme le fer et des métaux de deuxième rangée plus électrochimiques ayant un penchant pour la cycloméallation préfèrent différents modes de coordination. Statistiquement, il existerait plusieurs modes de coordination tridentates (S-N-S, S-N-C, C-N-S, C-N-C) et bidentates (N-C ou N-S)

Des trois voies explorées dans ce mémoire, la tétrazine semble être le candidat le plus prometteur pour l'incorporation dans des assemblages en vue d'effectuer de la chimie multielectronique. Sa flexibilité de coordination fait d'elle un ligand versatile à possibilités multiples. Surtout, l'étude de sa fonctionnalité rédox dihydro est importante pour l'incorporation judicieuse de ce motif dans des assemblages photoactifs. La demande énergétique globale ne cessera d'augmenter dans les années à venir et une attention particulière de l'environnement dans la subvention à ces besoins énergétiques sera cruciale. Le

développement des méthodes d'exploitation des ressources renouvelables sur tous les fronts scientifiques sera bénéfique pour tous. Le développement de méthode d'activation de molécules stables demeure un défi du 21^{ème} siècle. Avec l'avènement de la technologie de l'information, nous sommes bien positionnés pour affronter le "grand défi" de production d'énergie renouvelable et durable. C'est une époque qui laisse entrevoir des avancements scientifiques intéressants. C'est surprenant comment une simple plante verte peut générer autant d'activité et être d'actualité après des billions d'années d'existence.

Annexes – Données cristallographiques

Données cristallographiques du composé **2p6phtz** ou 3-(phényl)-6-(2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine dans le chapitre 2

Table 1. Crystal data and structure refinement for C13 H9 N5.

Identification code	gar156
Empirical formula	C13 H9 N5
Formula weight	235.25
Temperature	100(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 5.3129(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 5.2867(3) Å $\beta = 91.940(4)^\circ$ c = 18.9052(12) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	530.70(5) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.472 g/cm ³
Absorption coefficient	0.769 mm ⁻¹
F(000)	244
Crystal size	0.24 x 0.10 x 0.03 mm
Theta range for data collection	8.71 to 67.86°
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -6 ≤ k ≤ 6, -20 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	8349
Independent reflections	879 [R _{int} = 0.036]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8000
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters	879 / 0 / 82
Goodness-of-fit on F^2	1.169
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0409, wR2 = 0.1109
R indices (all data)	R1 = 0.0419, wR2 = 0.1116
Largest diff. peak and hole	0.151 and -0.148 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for C13 H9 N5.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
N(1)	1	7939(2)	-1514(2)	9934(1)	35(1)
N(2)	1	8228(2)	302(2)	9467(1)	35(1)
N(3)	0.50	8868(5)	4121(5)	8484(2)	36(1)
C(1)	1	10294(2)	1780(3)	9544(1)	32(1)
C(2)	1	10639(2)	3820(3)	9024(1)	32(1)
C(3)	1	12726(2)	5426(3)	9077(1)	35(1)
C(4)	1	12969(3)	7360(3)	8597(1)	37(1)
C(5)	1	11164(3)	7682(3)	8059(1)	36(1)
C(6)	1	9136(3)	6023(3)	8019(1)	37(1)
C(7)	0.50	8853(3)	4127(3)	8485(1)	36(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for C13 H9 N5.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
H(3)	1	13972	5185	9443	42
H(4)	1	14373	8471	8634	44
H(5)	1	11308	9010	7725	43
H(6)	1	7895	6238	7650	44
H(7)	0.50	7447	3021	8444	43

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C13 H9 N5.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	24(1)	39(1)	41(1)	-6(1)	1(1)	-2(1)
N(2)	24(1)	39(1)	41(1)	-5(1)	3(1)	-4(1)
N(3)	26(1)	34(1)	47(1)	-3(1)	-6(1)	0(1)
C(1)	20(1)	36(1)	40(1)	-11(1)	3(1)	1(1)
C(2)	22(1)	34(1)	40(1)	-10(1)	3(1)	3(1)
C(3)	22(1)	43(1)	40(1)	-7(1)	-1(1)	-2(1)
C(4)	24(1)	39(1)	48(1)	-9(1)	4(1)	-3(1)
C(5)	29(1)	33(1)	46(1)	-2(1)	4(1)	3(1)
C(6)	29(1)	38(1)	45(1)	1(1)	-7(1)	2(1)
C(7)	26(1)	34(1)	47(1)	-3(1)	-6(1)	0(1)

Table 5. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for C13 H9 N5

N(1)-N(2)	1.3176(18)	N(3)-C(2)-C(3)	120.30(18)
N(1)-C(1)#1	1.3462(19)	C(7)-C(2)-C(3)	120.43(14)
N(2)-C(1)	1.3514(18)	N(3)-C(2)-C(1)	118.86(16)
N(3)-C(6)	1.346(4)	C(7)-C(2)-C(1)	118.74(12)
N(3)-C(2)	1.374(3)	C(3)-C(2)-C(1)	120.83(13)
C(1)-N(1)#1	1.3462(19)	C(4)-C(3)-C(2)	119.73(13)
C(1)-C(2)	1.475(2)	C(4)-C(3)-H(3)	120.1
C(2)-C(7)	1.3776(19)	C(2)-C(3)-H(3)	120.1
C(2)-C(3)	1.398(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.83(13)
C(3)-C(4)	1.376(2)	C(3)-C(4)-H(4)	120.1
C(3)-H(3)	0.9500	C(5)-C(4)-H(4)	120.1
C(4)-C(5)	1.384(2)	C(4)-C(5)-C(6)	118.67(15)
C(4)-H(4)	0.9500	C(4)-C(5)-H(5)	120.7
C(5)-C(6)	1.389(2)	C(6)-C(5)-H(5)	120.7
C(5)-H(5)	0.9500	N(3)-C(6)-C(7)	0.38(16)
C(6)-C(7)	1.3468	N(3)-C(6)-C(5)	122.31(18)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(6)-C(5)	122.50(9)
C(7)-H(7)	0.9500	N(3)-C(6)-H(6)	118.8
N(2)-N(1)-C(1)#1	118.26(12)	C(7)-C(6)-H(6)	118.7
N(1)-N(2)-C(1)	117.51(12)	C(5)-C(6)-H(6)	118.8
C(6)-N(3)-C(2)	119.1(2)	C(6)-C(7)-C(2)	118.83(8)
N(1)#1-C(1)-N(2)	124.22(15)	C(6)-C(7)-H(7)	120.6
N(1)#1-C(1)-C(2)	117.74(12)	C(2)-C(7)-H(7)	120.6
N(2)-C(1)-C(2)	118.03(13)		
N(3)-C(2)-C(7)	0.35(16)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

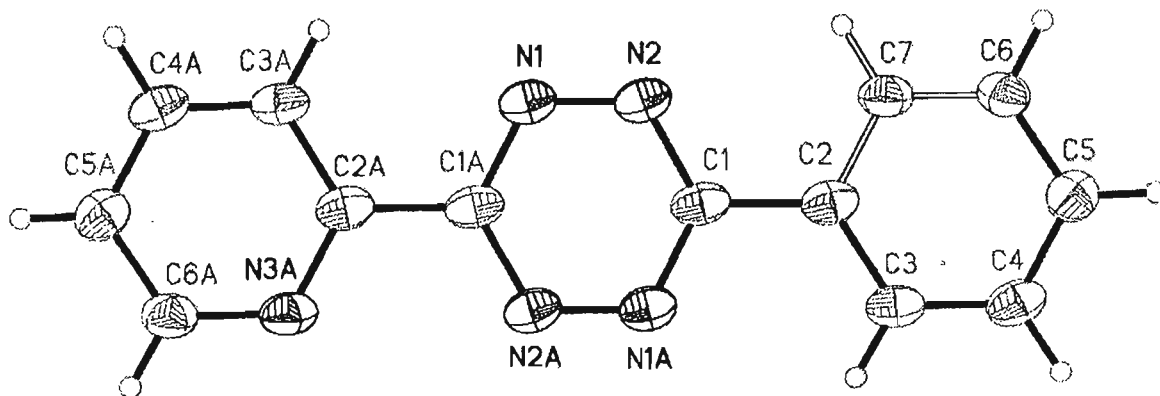
#1 -x+2, -y, -z+2

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C13 H9 N5.

C(1)#1-N(1)-N(2)-C(1)	0.0(2)
N(1)-N(2)-C(1)-N(1)#1	-0.1(2)
N(1)-N(2)-C(1)-C(2)	180.00(11)
C(6)-N(3)-C(2)-C(7)	110(26)
C(6)-N(3)-C(2)-C(3)	-1.7(3)
C(6)-N(3)-C(2)-C(1)	178.18(19)
N(1)#1-C(1)-C(2)-N(3)	179.64(16)
N(2)-C(1)-C(2)-N(3)	-0.4(2)
N(1)#1-C(1)-C(2)-C(7)	180.00(12)
N(2)-C(1)-C(2)-C(7)	-0.04(19)
N(1)#1-C(1)-C(2)-C(3)	-0.4(2)
N(2)-C(1)-C(2)-C(3)	179.52(12)
N(3)-C(2)-C(3)-C(4)	1.7(2)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	1.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-178.18(12)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.8(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.1(2)
C(2)-N(3)-C(6)-C(7)	-119(25)
C(2)-N(3)-C(6)-C(5)	0.8(4)
C(4)-C(5)-C(6)-N(3)	0.1(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.47(18)
N(3)-C(6)-C(7)-C(2)	61(24)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	0.08(10)
N(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-70(26)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-1.00(16)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	178.56(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+2, -y, -z+2$



ORTEP view of the C13 H9 N5 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

Données cristallographiques pour le complexe **16** du chapitre 2

Table 1. Crystal data and structure refinement for C34 H27 F12 N11 P2 Ru.

Identification code	gar141
Empirical formula	C34 H27 F12 N11 P2 Ru
Formula weight	980.68
Temperature	100(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.3238(6) Å alpha = 89.497(2) deg. b = 13.5206(8) Å beta = 70.252(2) deg. c = 14.2640(8) Å gamma = 86.282(2) deg.
Volume	1869.80(19) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.742 g/cm ³
Absorption coefficient	5.157 mm ⁻¹

F(000)	980
Crystal size	0.16 x 0.08 x 0.08 mm
Theta range for data collection	3.28 to 67.06 deg.
Index ranges	-12<=h<=12, -16<=k<=16, 16<=l<=16
Reflections collected	7739
Independent reflections	5938 [R(int) = 0.025]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8100 and 0.6000
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5938 / 0 / 542
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0429, wR2 = 0.1127
R indices (all data)	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1178
Largest diff. peak and hole	0.995 and -0.758 e. Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for C34 H27 F12 N11 P2 Ru. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	9221(1)	3008(1)	2534(1)	22(1)
N(1)	7532(4)	3827(2)	2404(3)	26(1)
N(2)	8101(4)	1900(2)	2259(3)	27(1)
N(3)	8387(4)	2810(2)	4065(3)	27(1)
N(4)	10697(4)	2036(2)	2786(3)	27(1)
N(5)	10348(3)	4234(2)	2544(3)	25(1)
N(6)	10107(3)	3206(2)	1098(2)	24(1)
N(7)	9919(4)	2654(2)	393(3)	26(1)
N(8)	11122(4)	3795(3)	-829(3)	32(1)
N(9)	11329(4)	4334(3)	-115(3)	31(1)
N(10)	9674(5)	1213(3)	-2748(3)	45(1)
C(1)	7251(5)	4808(3)	2560(3)	30(1)
C(2)	6228(5)	5312(3)	2313(4)	35(1)
C(3)	5438(5)	4811(3)	1896(4)	38(1)
C(4)	5675(5)	3792(3)	1764(4)	35(1)
C(5)	6715(4)	3313(3)	2033(3)	27(1)
C(6)	7038(5)	2229(3)	1954(3)	30(1)
C(7)	6324(5)	1592(3)	1591(4)	37(1)
C(8)	6715(5)	587(3)	1514(4)	43(1)
C(9)	7789(5)	248(3)	1835(4)	43(1)

C(10)	8438(5)	924(3)	2216(4)	34(1)
C(11)	7189(5)	3239(3)	4669(3)	35(1)
C(12)	6646(6)	3009(4)	5670(4)	43(1)
C(13)	7367(6)	2306(4)	6047(4)	44(1)
C(14)	8590(5)	1868(3)	5440(3)	36(1)
C(15)	9094(5)	2125(3)	4444(3)	31(1)
C(16)	10390(5)	1700(3)	3733(3)	29(1)
C(17)	11275(5)	1001(3)	3969(4)	37(1)
C(18)	12454(5)	634(3)	3243(4)	40(1)
C(19)	12764(5)	972(3)	2277(4)	36(1)
C(20)	11857(4)	1680(3)	2084(3)	30(1)
C(21)	10411(5)	4722(3)	3339(3)	30(1)
C(22)	11131(5)	5567(3)	3242(3)	35(1)
C(23)	11825(5)	5921(3)	2311(4)	33(1)
C(24)	11775(4)	5419(3)	1486(3)	30(1)
C(25)	11021(4)	4586(3)	1626(3)	26(1)
C(26)	10850(4)	4026(3)	811(3)	26(1)
C(27)	10445(4)	2969(3)	-539(3)	27(1)
C(28)	10199(5)	2361(3)	-1312(3)	31(1)
C(29)	9163(5)	1694(3)	-1043(4)	37(1)
C(30)	8939(6)	1148(4)	-1786(4)	43(1)
C(31)	10652(6)	1866(4)	-2997(4)	45(1)
C(32)	10950(5)	2446(3)	-2309(3)	36(1)
F(1)	4164(8)	1226(3)	9950(3)	152(3)
F(2)	5171(4)	2878(2)	8382(3)	77(1)
F(3)	3730(4)	2878(2)	9948(3)	69(1)
F(4)	5513(3)	1226(2)	8377(2)	44(1)
F(5)	3392(4)	1921(3)	8820(5)	120(2)
F(6)	5906(5)	2212(4)	9508(4)	117(2)
F(7)	1419(5)	3229(4)	5001(3)	96(2)
F(8)	4473(4)	3855(5)	4223(3)	138(3)
F(9)	2385(5)	4632(3)	4755(3)	90(1)
F(10)	3445(8)	2410(3)	4522(4)	141(3)
F(11)	2928(3)	3503(3)	3504(2)	57(1)
F(12)	3014(4)	3537(2)	5727(2)	54(1)
P(1)	4631(1)	2055(1)	9163(1)	33(1)
P(2)	2984(1)	3528(1)	4607(1)	39(1)
N(202)	2880(6)	-80(4)	5498(4)	71(2)
C(200)	4279(7)	1173(5)	6139(5)	68(2)
C(201)	3513(8)	472(5)	5775(5)	69(2)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C34 H27 F12 N11 P2 Ru.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	7786	5164	2852	35
H(2)	6062	6007	2430	42
H(3)	4740	5157	1702	46
H(4)	5128	3428	1490	42
H(7)	5573	1839	1396	44
H(8)	6254	139	1247	52
H(9)	8076	-437	1793	51
H(10)	9151	686	2458	41
H(11)	6697	3715	4402	42
H(12)	5801	3325	6086	51
H(13)	7011	2127	6728	53

H(14)	9093	1392	5699	43
H(17)	11063	778	4635	44
H(18)	13055	151	3401	47
H(19)	13574	725	1762	43
H(20)	12068	1923	1426	36
H(21)	9948	4482	3987	35
H(22)	11147	5903	3820	42
H(23)	12327	6498	2238	40
H(24)	12250	5641	834	36
H(29)	8622	1616	-364	44
H(30)	8221	703	-1597	51
H(31)	11171	1935	-3682	54
H(32)	11659	2896	-2521	43
H(20A)	3880	1849	6130	102
H(20B)	5248	1130	5708	102
H(20C)	4219	1005	6822	102

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C34 H27 F12 N11 P2 Ru. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru(1)	18(1)	28(1)	19(1)	7(1)	-4(1)	-2(1)
N(1)	22(2)	29(2)	24(2)	7(1)	-3(2)	-2(1)
N(2)	25(2)	30(2)	24(2)	7(1)	-5(2)	-3(1)
N(3)	26(2)	33(2)	22(2)	6(1)	-6(2)	-9(1)
N(4)	22(2)	31(2)	29(2)	7(1)	-9(2)	-5(1)
N(5)	19(2)	31(2)	25(2)	6(1)	-6(2)	-3(1)
N(6)	22(2)	26(2)	23(2)	3(1)	-6(2)	2(1)
N(7)	24(2)	30(2)	26(2)	3(1)	-10(2)	-1(1)
N(8)	37(2)	34(2)	24(2)	4(1)	-10(2)	-6(2)
N(9)	32(2)	35(2)	24(2)	6(1)	-5(2)	-5(2)
N(10)	57(3)	43(2)	43(3)	6(2)	-28(3)	-9(2)
C(1)	25(2)	31(2)	27(2)	5(2)	-1(2)	0(2)
C(2)	25(2)	34(2)	37(3)	6(2)	-1(2)	3(2)
C(3)	24(3)	42(3)	45(3)	9(2)	-8(3)	5(2)
C(4)	24(2)	42(2)	38(3)	7(2)	-8(2)	-5(2)
C(5)	21(2)	34(2)	21(2)	6(2)	-1(2)	-3(2)
C(6)	26(2)	35(2)	27(2)	8(2)	-7(2)	-6(2)
C(7)	28(2)	38(2)	49(3)	7(2)	-18(3)	-7(2)
C(8)	40(3)	36(2)	60(3)	5(2)	-23(3)	-10(2)
C(9)	40(3)	30(2)	61(3)	8(2)	-21(3)	-5(2)
C(10)	31(3)	31(2)	39(3)	10(2)	-11(2)	-3(2)
C(11)	26(3)	46(3)	27(2)	1(2)	-2(2)	-5(2)
C(12)	37(3)	57(3)	28(2)	-5(2)	-1(3)	-14(2)
C(13)	56(4)	55(3)	24(2)	8(2)	-14(3)	-27(3)
C(14)	45(3)	41(2)	27(2)	7(2)	-16(3)	-13(2)
C(15)	33(3)	35(2)	29(2)	10(2)	-14(2)	-13(2)
C(16)	29(2)	33(2)	30(2)	9(2)	-16(2)	-9(2)
C(17)	44(3)	35(2)	39(3)	12(2)	-24(3)	-7(2)
C(18)	33(3)	38(2)	58(3)	12(2)	-28(3)	-3(2)
C(19)	26(2)	34(2)	48(3)	3(2)	-12(3)	-1(2)
C(20)	21(2)	34(2)	36(2)	7(2)	-9(2)	-3(2)
C(21)	28(2)	37(2)	23(2)	-1(2)	-7(2)	-4(2)
C(22)	28(3)	44(3)	31(2)	-3(2)	-8(2)	-5(2)

C(23)	28(2)	34(2)	39(3)	0(2)	-12(2)	-4(2)
C(24)	27(2)	32(2)	29(2)	6(2)	-7(2)	-5(2)
C(25)	20(2)	33(2)	24(2)	3(2)	-7(2)	0(2)
C(26)	21(2)	29(2)	26(2)	5(2)	-7(2)	1(2)
C(27)	23(2)	32(2)	25(2)	4(2)	-8(2)	2(2)
C(28)	38(3)	31(2)	30(2)	4(2)	-18(2)	-1(2)
C(29)	37(3)	38(2)	37(3)	2(2)	-14(3)	-4(2)
C(30)	46(3)	43(3)	46(3)	4(2)	-22(3)	-12(2)
C(31)	63(4)	49(3)	28(2)	5(2)	-21(3)	-8(2)
C(32)	46(3)	35(2)	30(2)	6(2)	-15(3)	-6(2)
F(1)	263(8)	52(2)	59(3)	22(2)	49(4)	2(3)
F(2)	98(3)	38(2)	66(2)	16(2)	9(2)	0(2)
F(3)	73(3)	48(2)	59(2)	-18(2)	12(2)	1(2)
F(4)	44(2)	36(1)	42(2)	-3(1)	-3(2)	5(1)
F(5)	42(2)	119(3)	211(6)	-97(4)	-62(3)	27(2)
F(6)	123(4)	127(4)	136(4)	-68(3)	-102(4)	61(3)
F(7)	81(3)	162(4)	50(2)	20(2)	-18(2)	-72(3)
F(8)	41(3)	332(8)	49(3)	49(4)	-18(2)	-65(4)
F(9)	127(4)	58(2)	111(3)	-11(2)	-80(3)	19(2)
F(10)	285(8)	75(3)	104(4)	-37(2)	-134(5)	77(4)
F(11)	45(2)	92(2)	33(2)	5(2)	-14(2)	5(2)
F(12)	74(2)	59(2)	31(2)	3(1)	-18(2)	-17(2)
P(1)	34(1)	31(1)	27(1)	4(1)	-4(1)	1(1)
P(2)	38(1)	47(1)	28(1)	6(1)	-7(1)	-3(1)
N(202)	86(4)	68(3)	69(4)	10(3)	-38(4)	-21(3)
C(200)	68(5)	68(4)	76(5)	2(3)	-32(4)	-12(3)
C(201)	68(5)	74(4)	71(5)	14(3)	-31(4)	-18(3)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [deg.] for C34 H27 F12 N11 P2 Ru

Ru(1)-N(6)	1.965(3)
Ru(1)-N(1)	2.065(3)
Ru(1)-N(2)	2.068(3)
Ru(1)-N(4)	2.069(3)
Ru(1)-N(3)	2.082(3)
Ru(1)-N(5)	2.089(3)
N(1)-C(1)	1.344(5)
N(1)-C(5)	1.363(5)
N(2)-C(10)	1.339(5)
N(2)-C(6)	1.359(5)
N(3)-C(11)	1.343(6)
N(3)-C(15)	1.362(5)
N(4)-C(20)	1.339(6)
N(4)-C(16)	1.360(5)
N(5)-C(21)	1.340(5)
N(5)-C(25)	1.356(5)
N(6)-N(7)	1.330(4)
N(6)-C(26)	1.369(5)
N(7)-C(27)	1.333(5)
N(8)-N(9)	1.339(5)
N(8)-C(27)	1.343(5)
N(9)-C(26)	1.319(5)
N(10)-C(30)	1.330(7)
N(10)-C(31)	1.339(7)
C(1)-C(2)	1.363(6)
C(2)-C(3)	1.373(6)
C(3)-C(4)	1.387(6)
C(4)-C(5)	1.380(6)
C(5)-C(6)	1.479(6)

C(6)-C(7)	1.380(6)
C(7)-C(8)	1.386(6)
C(8)-C(9)	1.387(7)
C(9)-C(10)	1.384(6)
C(11)-C(12)	1.387(7)
C(12)-C(13)	1.384(7)
C(13)-C(14)	1.366(8)
C(14)-C(15)	1.387(6)
C(15)-C(16)	1.463(7)
C(16)-C(17)	1.390(6)
C(17)-C(18)	1.371(7)
C(18)-C(19)	1.386(7)
C(19)-C(20)	1.387(6)
C(21)-C(22)	1.383(6)
C(22)-C(23)	1.377(6)
C(23)-C(24)	1.381(6)
C(24)-C(25)	1.385(6)
C(25)-C(26)	1.458(5)
C(27)-C(28)	1.480(6)
C(28)-C(32)	1.378(6)
C(28)-C(29)	1.395(6)
C(29)-C(30)	1.387(6)
C(31)-C(32)	1.387(6)
F(1)-P(1)	1.560(4)
F(2)-P(1)	1.559(3)
F(3)-P(1)	1.594(3)
F(4)-P(1)	1.595(3)
F(5)-P(1)	1.537(3)
F(6)-P(1)	1.580(4)
F(7)-P(2)	1.598(4)
F(8)-P(2)	1.541(4)
F(9)-P(2)	1.566(4)
F(10)-P(2)	1.548(4)
F(11)-P(2)	1.593(3)
F(12)-P(2)	1.609(3)
N(202)-C(201)	1.177(8)
C(200)-C(201)	1.474(8)
N(6)-RU1-N(1)	86.53(13)
N(6)-RU1-N(2)	90.84(13)
N(1)-RU1-N(2)	78.98(13)
N(6)-RU1-N(4)	99.41(14)
N(1)-RU1-N(4)	171.19(13)
N(2)-RU1-N(4)	94.36(13)
N(6)-RU1-N(3)	176.80(13)
N(1)-RU1-N(3)	95.91(14)
N(2)-RU1-N(3)	91.65(13)
N(4)-RU1-N(3)	78.40(14)
N(6)-RU1-N(5)	79.23(13)
N(1)-RU1-N(5)	95.10(13)
N(2)-RU1-N(5)	168.80(12)
N(4)-RU1-N(5)	92.40(12)
N(3)-RU1-N(5)	98.47(13)
C(1)-N(1)-C(5)	118.5(3)
C(1)-N(1)-RU1	126.5(3)
C(5)-N(1)-RU1	114.8(3)
C(10)-N(2)-C(6)	118.3(4)
C(10)-N(2)-RU1	126.5(3)
C(6)-N(2)-RU1	114.4(3)
C(11)-N(3)-C(15)	119.2(4)

C(11)-N(3)-RU1	125.6(3)
C(15)-N(3)-RU1	115.1(3)
C(20)-N(4)-C(16)	119.1(4)
C(20)-N(4)-RU1	125.0(3)
C(16)-N(4)-RU1	115.7(3)
C(21)-N(5)-C(25)	118.2(3)
C(21)-N(5)-RU1	127.5(3)
C(25)-N(5)-RU1	114.1(3)
N(7)-N(6)-C(26)	118.1(3)
N(7)-N(6)-RU1	124.2(3)
C(26)-N(6)-RU1	117.4(3)
N(6)-N(7)-C(27)	116.4(3)
N(9)-N(8)-C(27)	116.6(3)
C(26)-N(9)-N(8)	118.3(3)
C(30)-N(10)-C(31)	117.1(4)
N(1)-C(1)-C(2)	122.4(4)
C(1)-C(2)-C(3)	119.7(4)
C(2)-C(3)-C(4)	118.9(4)
C(5)-C(4)-C(3)	119.2(4)
N(1)-C(5)-C(4)	121.2(4)
N(1)-C(5)-C(6)	114.6(3)
C(4)-C(5)-C(6)	124.2(4)
N(2)-C(6)-C(7)	121.9(4)
N(2)-C(6)-C(5)	115.3(3)
C(7)-C(6)-C(5)	122.8(4)
C(6)-C(7)-C(8)	119.4(4)
C(7)-C(8)-C(9)	118.8(4)
C(10)-C(9)-C(8)	118.9(4)
N(2)-C(10)-C(9)	122.6(4)
N(3)-C(11)-C(12)	122.2(4)
C(13)-C(12)-C(11)	118.3(5)
C(14)-C(13)-C(12)	120.0(4)
C(13)-C(14)-C(15)	119.6(4)
N(3)-C(15)-C(14)	120.8(4)
N(3)-C(15)-C(16)	115.3(4)
C(14)-C(15)-C(16)	123.9(4)
N(4)-C(16)-C(17)	120.4(4)
N(4)-C(16)-C(15)	115.1(4)
C(17)-C(16)-C(15)	124.5(4)
C(18)-C(17)-C(16)	120.0(4)
C(17)-C(18)-C(19)	119.7(4)
C(18)-C(19)-C(20)	118.0(5)
N(4)-C(20)-C(19)	122.8(4)
N(5)-C(21)-C(22)	121.7(4)
C(23)-C(22)-C(21)	120.2(4)
C(22)-C(23)-C(24)	118.5(4)
C(23)-C(24)-C(25)	118.9(4)
N(5)-C(25)-C(24)	122.4(4)
N(5)-C(25)-C(26)	114.1(3)
C(24)-C(25)-C(26)	123.4(4)
N(9)-C(26)-N(6)	124.1(4)
N(9)-C(26)-C(25)	121.1(4)
N(6)-C(26)-C(25)	114.7(4)
N(7)-C(27)-N(8)	126.4(4)
N(7)-C(27)-C(28)	115.8(4)
N(8)-C(27)-C(28)	117.7(4)
C(32)-C(28)-C(29)	118.1(4)
C(32)-C(28)-C(27)	121.9(4)
C(29)-C(28)-C(27)	120.0(4)
C(30)-C(29)-C(28)	118.8(5)
N(10)-C(30)-C(29)	123.5(5)

N(10)-C(31)-C(32)	123.5(5)
C(28)-C(32)-C(31)	119.0(4)
F(5)-P(1)-F(2)	92.0(3)
F(5)-P(1)-F(1)	90.8(4)
F(2)-P(1)-F(1)	177.1(4)
F(5)-P(1)-F(6)	179.0(3)
F(2)-P(1)-F(6)	87.1(3)
F(1)-P(1)-F(6)	90.1(4)
F(5)-P(1)-F(3)	89.5(2)
F(2)-P(1)-F(3)	89.85(19)
F(1)-P(1)-F(3)	91.0(2)
F(6)-P(1)-F(3)	90.1(2)
F(5)-P(1)-F(4)	89.76(19)
F(2)-P(1)-F(4)	90.46(18)
F(1)-P(1)-F(4)	88.7(2)
F(6)-P(1)-F(4)	90.6(2)
F(3)-P(1)-F(4)	179.2(2)
F(8)-P(2)-F(10)	93.7(4)
F(8)-P(2)-F(9)	91.4(3)
F(10)-P(2)-F(9)	174.8(4)
F(8)-P(2)-F(11)	91.4(2)
F(10)-P(2)-F(11)	90.3(2)
F(9)-P(2)-F(11)	91.1(2)
F(8)-P(2)-F(7)	177.9(3)
F(10)-P(2)-F(7)	88.4(3)
F(9)-P(2)-F(7)	86.6(3)
F(11)-P(2)-F(7)	88.24(19)
F(8)-P(2)-F(12)	89.7(2)
F(10)-P(2)-F(12)	89.20(19)
F(9)-P(2)-F(12)	89.3(2)
F(11)-P(2)-F(12)	178.8(2)
F(7)-P(2)-F(12)	90.68(19)
N(202)-C(201)-C(200)	178.8(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 6. Torsion angles [deg.] for C34 H27 F12 N11 P2 Ru.

N(6)-RU1-N(1)-C(1)	-93.8(4)
N(2)-RU1-N(1)-C(1)	174.7(4)
N(4)-RU1-N(1)-C(1)	133.4(8)
N(3)-RU1-N(1)-C(1)	84.1(4)
N(5)-RU1-N(1)-C(1)	-15.0(4)
N(6)-RU1-N(1)-C(5)	79.7(3)
N(2)-RU1-N(1)-C(5)	-11.8(3)
N(4)-RU1-N(1)-C(5)	-53.1(1)
N(3)-RU1-N(1)-C(5)	-102.3(3)
N(5)-RU1-N(1)-C(5)	158.6(3)
N(6)-RU1-N(2)-C(10)	95.3(4)
N(1)-RU1-N(2)-C(10)	-178.4(4)
N(4)-RU1-N(2)-C(10)	-4.2(4)

N(3)-RU1-N(2)-C(10)	-82.7(4)
N(5)-RU1-N(2)-C(10)	122.7(7)
N(6)-RU1-N(2)-C(6)	-74.6(3)
N(1)-RU1-N(2)-C(6)	11.7(3)
N(4)-RU1-N(2)-C(6)	-174.1(3)
N(3)-RU1-N(2)-C(6)	107.4(3)
N(5)-RU1-N(2)-C(6)	-47.2(9)
N(6)-RU1-N(3)-C(11)	133(2)
N(1)-RU1-N(3)-C(11)	-6.8(3)
N(2)-RU1-N(3)-C(11)	-85.9(3)
N(4)-RU1-N(3)-C(11)	180.0(4)
N(5)-RU1-N(3)-C(11)	89.3(3)
N(6)-RU1-N(3)-C(15)	-52(2)
N(1)-RU1-N(3)-C(15)	167.9(3)
N(2)-RU1-N(3)-C(15)	88.8(3)
N(4)-RU1-N(3)-C(15)	-5.3(3)
N(5)-RU1-N(3)-C(15)	-96.1(3)
N(6)-RU1-N(4)-C(20)	-2.0(3)
N(1)-RU1-N(4)-C(20)	130.1(8)
N(2)-RU1-N(4)-C(20)	89.6(3)
N(3)-RU1-N(4)-C(20)	-179.6(3)
N(5)-RU1-N(4)-C(20)	-81.5(3)
N(6)-RU1-N(4)-C(16)	-177.6(3)
N(1)-RU1-N(4)-C(16)	-45.6(1)
N(2)-RU1-N(4)-C(16)	-86.1(3)
N(3)-RU1-N(4)-C(16)	4.7(3)
N(5)-RU1-N(4)-C(16)	102.9(3)
N(6)-RU1-N(5)-C(21)	-180.0(4)
N(1)-RU1-N(5)-C(21)	94.6(3)
N(2)-RU1-N(5)-C(21)	152.1(6)
N(4)-RU1-N(5)-C(21)	-80.8(3)
N(3)-RU1-N(5)-C(21)	-2.2(4)
N(6)-RU1-N(5)-C(25)	3.8(3)
N(1)-RU1-N(5)-C(25)	-81.6(3)
N(2)-RU1-N(5)-C(25)	-24.1(8)
N(4)-RU1-N(5)-C(25)	103.0(3)
N(3)-RU1-N(5)-C(25)	-178.4(3)
N(1)-RU1-N(6)-N(7)	-83.1(3)
N(2)-RU1-N(6)-N(7)	-4.2(3)
N(4)-RU1-N(6)-N(7)	90.3(3)
N(3)-RU1-N(6)-N(7)	137(2)
N(5)-RU1-N(6)-N(7)	-179.0(3)
N(1)-RU1-N(6)-C(26)	89.9(3)
N(2)-RU1-N(6)-C(26)	168.8(3)
N(4)-RU1-N(6)-C(26)	-96.6(3)
N(3)-RU1-N(6)-C(26)	-50(2)
N(5)-RU1-N(6)-C(26)	-6.0(3)
C(26)-N(6)-N(7)-C(27)	-1.8(5)
RU1-N(6)-N(7)-C(27)	171.1(3)
C(27)-N(8)-N(9)-C(26)	-0.7(6)
C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	-3.4(6)
RU1-N(1)-C(1)-C(2)	169.9(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	0.4(7)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	2.0(7)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.4(7)
C(1)-N(1)-C(5)-C(4)	4.0(6)
RU1-N(1)-C(5)-C(4)	-170.1(3)
C(1)-N(1)-C(5)-C(6)	-175.8(4)
RU1-N(1)-C(5)-C(6)	10.1(4)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	-1.6(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	178.2(4)
C(10)-N(2)-C(6)-C(7)	-1.1(6)

RU1-N(2)-C(6)-C(7)	169.7(4)
C(10)-N(2)-C(6)-C(5)	179.3(4)
RU1-N(2)-C(6)-C(5)	-9.9(5)
N(1)-C(5)-C(6)-N(2)	-0.1(5)
C(4)-C(5)-C(6)-N(2)	-179.9(4)
N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-179.7(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.5(7)
N(2)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.3(7)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	178.2(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	2.0(8)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.3(8)
C(6)-N(2)-C(10)-C(9)	2.9(7)
RU1-N(2)-C(10)-C(9)	-166.6(4)
C(8)-C(9)-C(10)-N(2)	-2.3(8)
C(15)-N(3)-C(11)-C(12)	0.2(6)
RU1-N(3)-C(11)-C(12)	174.7(3)
N(3)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.6(7)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.9(7)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.8(7)
C(11)-N(3)-C(15)-C(14)	0.0(6)
RU1-N(3)-C(15)-C(14)	-175.0(3)
C(11)-N(3)-C(15)-C(16)	-179.8(4)
RU1-N(3)-C(15)-C(16)	5.2(4)
C(13)-C(14)-C(15)-N(3)	0.3(6)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-179.9(4)
C(20)-N(4)-C(16)-C(17)	0.4(6)
RU1-N(4)-C(16)-C(17)	176.3(3)
C(20)-N(4)-C(16)-C(15)	-179.4(3)
RU1-N(4)-C(16)-C(15)	-3.5(4)
N(3)-C(15)-C(16)-N(4)	-1.2(5)
C(14)-C(15)-C(16)-N(4)	179.1(4)
N(3)-C(15)-C(16)-C(17)	179.1(4)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.7(6)
N(4)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.1(6)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	178.7(4)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.7(7)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.2(6)
C(16)-N(4)-C(20)-C(19)	0.6(6)
RU1-N(4)-C(20)-C(19)	-174.9(3)
C(18)-C(19)-C(20)-N(4)	-0.9(6)
C(25)-N(5)-C(21)-C(22)	0.3(6)
RU1-N(5)-C(21)-C(22)	-175.7(3)
N(5)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.9(7)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.4(7)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.6(6)
C(21)-N(5)-C(25)-C(24)	0.7(6)
RU1-N(5)-C(25)-C(24)	177.3(3)
C(21)-N(5)-C(25)-C(26)	-177.8(3)
RU1-N(5)-C(25)-C(26)	-1.3(4)
C(23)-C(24)-C(25)-N(5)	-1.2(6)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	177.2(4)
N(8)-N(9)-C(26)-N(6)	-2.4(6)
N(8)-N(9)-C(26)-C(25)	-179.0(4)
N(7)-N(6)-C(26)-N(9)	3.8(6)
RU1-N(6)-C(26)-N(9)	-169.7(3)
N(7)-N(6)-C(26)-C(25)	-179.4(3)
RU1-N(6)-C(26)-C(25)	7.1(4)
N(5)-C(25)-C(26)-N(9)	173.3(4)
C(24)-C(25)-C(26)-N(9)	-5.2(6)
N(5)-C(25)-C(26)-N(6)	-3.6(5)
C(24)-C(25)-C(26)-N(6)	177.9(4)
N(6)-N(7)-C(27)-N(8)	-1.3(6)

N(6)-N(7)-C(27)-C(28)	-178.6(3)
N(9)-N(8)-C(27)-N(7)	2.6(6)
N(9)-N(8)-C(27)-C(28)	179.9(4)
N(7)-C(27)-C(28)-C(32)	-163.7(4)
N(8)-C(27)-C(28)-C(32)	18.8(6)
N(7)-C(27)-C(28)-C(29)	17.7(6)
N(8)-C(27)-C(28)-C(29)	-159.8(4)
C(32)-C(28)-C(29)-C(30)	0.2(6)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	178.8(4)
C(31)-N(10)-C(30)-C(29)	-1.9(7)
C(28)-C(29)-C(30)-N(10)	1.0(7)
C(30)-N(10)-C(31)-C(32)	1.7(8)
C(29)-C(28)-C(32)-C(31)	-0.4(7)
C(27)-C(28)-C(32)-C(31)	-179.0(4)
N(10)-C(31)-C(32)-C(28)	-0.5(8)

Données cristallographiques pour le complexe 9 du chapitre 3

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₀ H₂₀ Cl₄ Co F₂ N₁₂ P₂.

Identification code	gar169
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₀ Cl ₄ Co F ₁₂ N ₁₂ P ₂
Formula weight	1039.25
Temperature	100(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2/c
Unit cell dimensions	a = 11.84140(10) Å α = 90° b = 10.73110(10) Å β = 119.6950(10)° c = 17.2418(2) Å γ = 90°
Volume	1903.21(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.813 g/cm ³
Absorption coefficient	7.869 mm ⁻¹
F(000)	1034
Crystal size	0.21 x 0.11 x 0.06 mm
Theta range for data collection	4.12 to 67.79°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	22275
Independent reflections	3405 [R _{int} = 0.038]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.3900
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3405 / 126 / 325
Goodness-of-fit on F ²	1.055
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0282, wR ₂ = 0.0752
R indices (all data)	R ₁ = 0.0284, wR ₂ = 0.0753
Largest diff. peak and hole	0.294 and -0.518 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C30 H20 Cl4 Co F12 N12 P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Co	1	5000	7685(1)	2500	22(1)
Cl(1)	1	1171(1)	11097(1)	-113(1)	27(1)
Cl(2)	1	9199(1)	4001(1)	4095(1)	32(1)
N(1)	1	4506(1)	7736(1)	3398(1)	22(1)
N(2)	1	3500(1)	9008(1)	1949(1)	21(1)
N(3)	1	2036(1)	10039(1)	2311(1)	23(1)
N(4)	1	6278(1)	6337(1)	3401(1)	24(1)
N(5)	1	6720(1)	5370(1)	4773(1)	24(1)
C(1)	1	3619(2)	8570(2)	3337(1)	23(1)
C(2)	1	3310(2)	8702(2)	4010(1)	28(1)
C(3)	1	3917(2)	7934(2)	4751(1)	31(1)
C(4)	1	4809(2)	7053(2)	4804(1)	28(1)
C(5)	1	5097(2)	6982(2)	4118(1)	24(1)
C(6)	1	3009(2)	9264(2)	2488(1)	21(1)
C(7)	1	2943(2)	9572(2)	1153(1)	22(1)
C(8)	1	1907(2)	10368(2)	909(1)	22(1)
C(9)	1	1478(2)	10584(2)	1512(1)	23(1)
C(10)	1	6083(2)	6165(2)	4102(1)	22(1)
C(11)	1	7232(2)	5673(2)	3394(1)	26(1)
C(12)	1	7957(2)	4849(2)	4079(1)	26(1)
C(13)	1	7665(2)	4709(2)	4756(1)	26(1)
P(1)	1	0	6634(1)	2500	26(1)
F(1A)	0.695(9)	25(3)	6636(3)	3431(1)	49(1)
F(2A)	0.695(9)	1540(4)	6615(6)	2995(3)	57(1)
F(3A)	0.695(9)	0	5164(3)	2500	50(1)
F(4A)	0.695(9)	0	8109(3)	2500	68(2)
F(1B)	0.305(9)	-1456(9)	6588(12)	2323(9)	76(4)
F(2B)	0.153(5)	420(17)	5797(13)	3351(7)	81(6)
F(3B)	0.153(5)	-304(10)	5349(9)	1933(8)	44(4)
F(4B)	0.153(5)	-527(14)	7352(12)	1575(6)	56(4)
F(5B)	0.153(5)	273(12)	7852(10)	3012(8)	61(5)
P(2)	1	5000	2614(1)	2500	20(1)
F(11)	1	4705(1)	1553(1)	3033(1)	31(1)
F(12)	1	6491(1)	2608(1)	3255(1)	35(1)
F(13)	1	4707(1)	3672(1)	3033(1)	32(1)
N(6)	1	8420(2)	8025(2)	5672(1)	42(1)
C(14)	1	8222(2)	7569(2)	6189(1)	29(1)
C(15)	1	7968(2)	6965(2)	6841(1)	38(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C30 H20 Cl4 Co F12 N12 P2.

	Occ.	x	y	z	U _{eq}
H(2)	1	2693	9306	3964	34
H(3)	1	3723	8011	5221	37
H(4)	1	5215	6506	5301	34
H(7)	1	3264	9424	753	27
H(9)	1	768	11134	1352	28
H(11)	1	7410	5769	2917	32
H(13)	1	8146	4128	5221	31
H(15A)	1	7687	6104	6654	56
H(15B)	1	7282	7418	6884	56
H(15C)	1	8763	6964	7424	56

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C30 H20 Cl4 Co F12 N12 P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co	18(1)	18(1)	22(1)	0	4(1)	0
C1(1)	24(1)	28(1)	23(1)	3(1)	8(1)	-2(1)
C1(2)	24(1)	31(1)	37(1)	-11(1)	12(1)	-3(1)
N(1)	17(1)	18(1)	25(1)	1(1)	6(1)	-3(1)
N(2)	16(1)	19(1)	25(1)	-4(1)	8(1)	-3(1)
N(3)	18(1)	23(1)	26(1)	1(1)	10(1)	0(1)
N(4)	25(1)	20(1)	20(1)	-2(1)	6(1)	-5(1)
N(5)	22(1)	21(1)	23(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
C(1)	17(1)	21(1)	26(1)	0(1)	7(1)	-3(1)
C(2)	22(1)	32(1)	29(1)	2(1)	12(1)	1(1)
C(3)	24(1)	39(1)	30(1)	3(1)	13(1)	-1(1)
C(4)	22(1)	30(1)	26(1)	6(1)	8(1)	-2(1)
C(5)	19(1)	21(1)	24(1)	1(1)	5(1)	-4(1)
C(6)	17(1)	18(1)	25(1)	-1(1)	9(1)	-4(1)
C(7)	20(1)	24(1)	23(1)	-6(1)	10(1)	-5(1)
C(8)	19(1)	20(1)	22(1)	-1(1)	7(1)	-4(1)
C(9)	17(1)	21(1)	28(1)	1(1)	9(1)	0(1)
C(10)	19(1)	19(1)	21(1)	-1(1)	4(1)	-5(1)
C(11)	28(1)	25(1)	24(1)	-6(1)	11(1)	-8(1)
C(12)	22(1)	23(1)	29(1)	-7(1)	8(1)	-5(1)
C(13)	22(1)	21(1)	24(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
P(1)	23(1)	29(1)	22(1)	0	9(1)	0
F(1A)	56(2)	64(2)	31(1)	-2(1)	25(1)	0(1)
F(2A)	24(1)	83(3)	51(2)	-10(2)	9(1)	-13(1)
F(3A)	60(3)	27(2)	75(4)	0	41(3)	0
F(4A)	109(5)	26(2)	96(5)	0	72(5)	0
F(1B)	45(5)	70(5)	136(11)	42(7)	61(7)	11(4)
F(2B)	100(9)	100(12)	26(6)	13(7)	18(6)	-1(9)
F(3B)	28(4)	31(5)	48(9)	-6(5)	1(6)	0(4)
F(4B)	77(9)	67(9)	24(5)	12(5)	24(5)	1(7)
F(5B)	41(5)	68(8)	51(10)	-38(7)	6(7)	4(6)
P(2)	16(1)	17(1)	22(1)	0	6(1)	0
F(11)	37(1)	25(1)	35(1)	3(1)	20(1)	-3(1)
F(12)	19(1)	27(1)	41(1)	1(1)	0(1)	0(1)
F(13)	36(1)	25(1)	37(1)	-5(1)	21(1)	0(1)
N(6)	37(1)	44(1)	39(1)	4(1)	14(1)	-11(1)
C(14)	21(1)	30(1)	30(1)	-2(1)	8(1)	-2(1)
C(15)	39(1)	44(1)	31(1)	3(1)	18(1)	2(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C30 H20 C14 Co F12 N12 P2

Co-N(1)#1	1.9081(16)	C(15)-H(15B)	0.9800
Co-N(1)	1.9081(16)	C(15)-H(15C)	0.9800
Co-N(2)#1	2.0978(14)	N(1)#1-Co-N(1)	176.76(9)
Co-N(2)	2.0978(14)	N(1)#1-Co-N(2)#1	79.47(6)
Co-N(4)#1	2.1139(15)	N(1)-Co-N(2)#1	98.31(6)
Co-N(4)	2.1139(15)	N(1)#1-Co-N(2)	98.31(6)
C1(1)-C(8)	1.7187(18)	N(1)-Co-N(2)	79.47(6)
C1(2)-C(12)	1.7178(19)	N(2)#1-Co-N(2)	94.85(8)
N(1)-C(1)	1.344(2)	N(1)#1-Co-N(4)#1	79.52(6)
N(1)-C(5)	1.350(2)	N(1)-Co-N(4)#1	102.74(6)
N(2)-C(7)	1.338(2)	N(2)#1-Co-N(4)#1	158.94(6)
N(2)-C(6)	1.346(2)	N(2)-Co-N(4)#1	89.60(5)
N(3)-C(6)	1.329(2)	N(1)#1-Co-N(4)	102.74(6)
N(3)-C(9)	1.332(2)	N(1)-Co-N(4)	79.52(6)
		N(2)#1-Co-N(4)	89.60(5)
N(4)-C(11)	1.341(2)	N(2)-Co-N(4)	158.94(6)
N(4)-C(10)	1.350(2)	N(4)#1-Co-N(4)	93.59(8)
N(5)-C(10)	1.331(2)	C(1)-N(1)-C(5)	120.04(16)
N(5)-C(13)	1.336(2)	C(1)-N(1)-Co	119.77(12)
C(1)-C(2)	1.387(3)	C(5)-N(1)-Co	120.10(12)
C(1)-C(6)	1.473(2)	C(7)-N(2)-C(6)	117.05(15)
C(2)-C(3)	1.384(3)	C(7)-N(2)-Co	130.33(12)
C(2)-H(2)	0.9500	C(6)-N(2)-Co	112.55(11)
C(3)-C(4)	1.386(3)	C(6)-N(3)-C(9)	116.24(15)
C(3)-H(3)	0.9500	C(11)-N(4)-C(10)	117.00(15)
C(4)-C(5)	1.386(3)	C(11)-N(4)-Co	131.01(12)
C(4)-H(4)	0.9500	C(10)-N(4)-Co	111.97(12)
C(5)-C(10)	1.471(3)	C(10)-N(5)-C(13)	116.26(16)
C(7)-C(8)	1.378(3)	N(1)-C(1)-C(2)	121.46(17)
C(7)-H(7)	0.9500	N(1)-C(1)-C(6)	113.24(16)
C(8)-C(9)	1.384(2)	C(2)-C(1)-C(6)	125.27(16)
C(9)-H(9)	0.9500	C(3)-C(2)-C(1)	118.65(17)
C(11)-C(12)	1.382(3)	C(3)-C(2)-H(2)	120.7
C(11)-H(11)	0.9500	C(1)-C(2)-H(2)	120.7
C(12)-C(13)	1.380(3)	C(2)-C(3)-C(4)	119.85(18)
C(13)-H(13)	0.9500	C(2)-C(3)-H(3)	120.1
P(1)-F(5B)	1.520(8)	C(4)-C(3)-H(3)	120.1
P(1)-F(5B)#2	1.520(8)	C(5)-C(4)-C(3)	118.86(17)
P(1)-F(2B)#2	1.576(10)	C(5)-C(4)-H(4)	120.6
P(1)-F(2B)	1.576(10)	C(3)-C(4)-H(4)	120.6
P(1)-F(3A)	1.577(3)	N(1)-C(5)-C(4)	121.12(17)
P(1)-F(4A)	1.584(3)	N(1)-C(5)-C(10)	113.22(16)
P(1)-F(2A)#2	1.585(4)	C(4)-C(5)-C(10)	125.59(17)
P(1)-F(2A)	1.585(4)	N(3)-C(6)-N(2)	126.19(16)
P(1)-F(1A)#2	1.591(2)	N(3)-C(6)-C(1)	119.19(16)
P(1)-F(1A)	1.591(2)	N(2)-C(6)-C(1)	114.59(15)
P(1)-F(4B)#2	1.594(8)	N(2)-C(7)-C(8)	120.32(16)
P(1)-F(4B)	1.594(8)	N(2)-C(7)-H(7)	119.8
P(2)-F(12)#1	1.5919(11)	C(8)-C(7)-H(7)	119.8
P(2)-F(12)	1.5919(11)	C(7)-C(8)-C(9)	118.51(16)
P(2)-F(13)	1.6035(11)	C(7)-C(8)-C1(1)	121.15(14)
P(2)-F(13)#1	1.6035(11)	C(9)-C(8)-C1(1)	120.33(13)
P(2)-F(11)#1	1.6063(11)	N(3)-C(9)-C(8)	121.66(16)
P(2)-F(11)	1.6063(11)	N(3)-C(9)-H(9)	119.2
N(6)-C(14)	1.139(3)	C(8)-C(9)-H(9)	119.2
C(14)-C(15)	1.452(3)	N(5)-C(10)-N(4)	126.20(17)
C(15)-H(15A)	0.9800	N(5)-C(10)-C(5)	118.65(16)

N(4)-C(10)-C(5)	115.11(15)	F(4A)-P(1)-F(1A)	
N(4)-C(11)-C(12)	120.08(17)	89.92(10)	
N(4)-C(11)-H(11)	120.0	F(2A)#2-P(1)-F(1A)	89.14(17)
C(12)-C(11)-H(11)	120.0	F(2A)-P(1)-F(1A)	90.86(17)
C(13)-C(12)-C(11)	118.87(17)	F(1A)#2-P(1)-F(1A)	179.8(2)
C(13)-C(12)-C1(2)	120.03(15)	F(5B)-P(1)-F(4B)#2	30.4(8)
C(11)-C(12)-C1(2)	121.10(15)	F(5B)#2-P(1)-F(4B)#2	91.7(6)
N(5)-C(13)-C(12)	121.54(17)	F(2B)#2-P(1)-F(4B)#2	173.5(6)
N(5)-C(13)-H(13)	119.2	F(2B)-P(1)-F(4B)#2	63.7(8)
C(12)-C(13)-H(13)	119.2	F(3A)-P(1)-F(4B)#2	118.9(5)
F(5B)-P(1)-F(5B)#2	61.3(11)	F(4A)-P(1)-F(4B)#2	61.1(5)
F(5B)-P(1)-F(2B)#2	155.4(10)	F(2A)#2-P(1)-F(4B)#2	108.7(5)
F(5B)#2-P(1)-F(2B)#2	94.1(5)	F(2A)-P(1)-F(4B)#2	72.0(6)
F(5B)-P(1)-F(2B)	94.1(5)	F(1A)#2-P(1)-F(4B)#2	144.2(6)
F(5B)#2-P(1)-F(2B)	155.4(10)	F(1A)-P(1)-F(4B)#2	35.7(5)
F(2B)#2-P(1)-F(2B)	110.5(11)	F(5B)-P(1)-F(4B)	91.7(6)
F(5B)-P(1)-F(3A)	149.3(5)	F(5B)#2-P(1)-F(4B)	30.4(8)
F(5B)#2-P(1)-F(3A)	149.3(5)	F(2B)#2-P(1)-F(4B)	63.7(8)
F(2B)#2-P(1)-F(3A)	55.3(5)	F(2B)-P(1)-F(4B)	173.5(6)
F(2B)-P(1)-F(3A)	55.3(5)	F(3A)-P(1)-F(4B)	118.9(5)
F(5B)-P(1)-F(4A)	30.7(5)	F(4A)-P(1)-F(4B)	61.1(5)
F(5B)#2-P(1)-F(4A)	30.7(5)	F(2A)#2-P(1)-F(4B)	72.0(5)
F(2B)#2-P(1)-F(4A)	124.7(5)	F(2A)-P(1)-F(4B)	108.7(5)
F(2B)-P(1)-F(4A)	124.7(5)	F(1A)#2-P(1)-F(4B)	35.7(5)
F(3A)-P(1)-F(4A)	180.000(1)	F(1A)-P(1)-F(4B)	144.2(6)
F(5B)-P(1)-F(2A)#2	100.4(5)	F(4B)#2-P(1)-F(4B)	122.2(9)
F(5B)#2-P(1)-F(2A)#2	80.8(5)	F(12)#1-P(2)-F(12)	179.60(9)
F(2B)#2-P(1)-F(2A)#2	75.1(6)	F(12)#1-P(2)-F(13)	90.24(6)
F(2B)-P(1)-F(2A)#2	104.0(7)	F(12)-P(2)-F(13)	90.05(6)
F(3A)-P(1)-F(2A)#2	89.3(2)	F(12)#1-P(2)-F(13)#1	90.05(6)
F(4A)-P(1)-F(2A)#2	90.7(2)	F(12)-P(2)-F(13)#1	90.24(6)
F(5B)-P(1)-F(2A)	80.8(5)	F(13)-P(2)-F(13)#1	89.76(9)
F(5B)#2-P(1)-F(2A)	100.4(5)	F(12)#1-P(2)-F(11)#1	89.82(6)
F(2B)#2-P(1)-F(2A)	104.0(7)	F(12)-P(2)-F(11)#1	89.89(6)
F(2B)-P(1)-F(2A)	75.1(6)	F(13)-P(2)-F(11)#1	179.94(8)
F(3A)-P(1)-F(2A)	89.3(2)	F(13)#1-P(2)-F(11)#1	90.25(6)
F(4A)-P(1)-F(2A)	90.7(2)	F(12)#1-P(2)-F(11)	89.89(6)
F(2A)#2-P(1)-F(2A)	178.6(4)	F(12)-P(2)-F(11)	89.82(6)
F(5B)-P(1)-F(1A)#2	118.5(6)	F(13)-P(2)-F(11)	90.25(6)
F(5B)#2-P(1)-F(1A)#2	61.3(6)	F(13)#1-P(2)-F(11)	179.94(8)
F(2B)#2-P(1)-F(1A)#2	38.9(6)	F(11)#1-P(2)-F(11)	89.73(8)
F(2B)-P(1)-F(1A)#2	141.3(7)	N(6)-C(14)-C(15)	178.9(2)
F(3A)-P(1)-F(1A)#2	90.08(10)	C(14)-C(15)-H(15A)	109.5
F(4A)-P(1)-F(1A)#2	89.92(10)	C(14)-C(15)-H(15B)	109.5
F(2A)#2-P(1)-F(1A)#2	90.86(17)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
F(2A)-P(1)-F(1A)#2	89.14(17)	C(14)-C(15)-H(15C)	109.5
F(5B)-P(1)-F(1A)	61.3(6)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
F(5B)#2-P(1)-F(1A)	118.5(6)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
F(2B)#2-P(1)-F(1A)	141.3(7)		
F(2B)-P(1)-F(1A)	38.9(6)		
F(3A)-P(1)-F(1A)	90.08(10)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

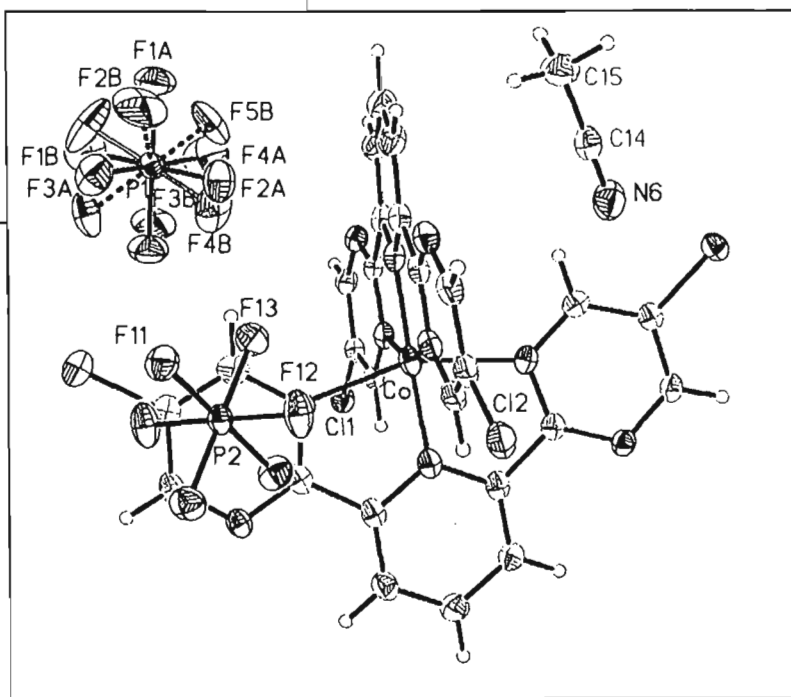
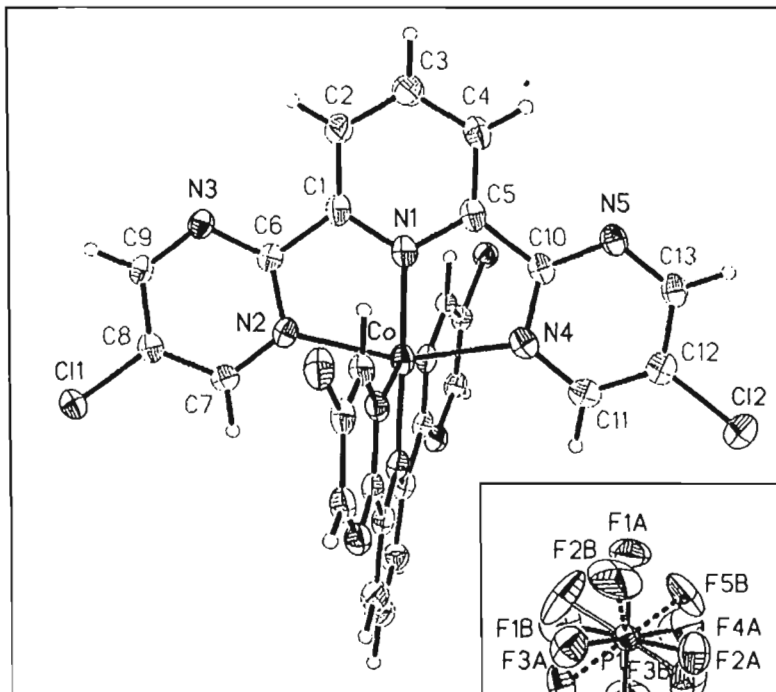
#1 $-x+1, y, -z+1/2$ #2 $-x, y, -z+1/2$

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C30 H20 C14 Co F12 N12 P2.

N(1)#1-Co-N(1)-C(1)	41.26(13)	C(6)-N(3)-C(9)-C(8)	-1.1(2)
N(2)#1-Co-N(1)-C(1)	87.78(13)	C(7)-C(8)-C(9)-N(3)	-0.4(3)
N(2)-Co-N(1)-C(1)	-5.65(13)	C1(1)-C(8)-C(9)-N(3)	-179.52(13)
N(4)#1-Co-N(1)-C(1)	-92.83(13)	C(13)-N(5)-C(10)-N(4)	2.0(3)
N(4)-Co-N(1)-C(1)	175.82(14)	C(13)-N(5)-C(10)-C(5)	-175.71(15)
N(1)#1-Co-N(1)-C(5)	-135.17(13)	C(11)-N(4)-C(10)-N(5)	-2.3(3)
N(2)#1-Co-N(1)-C(5)	-88.65(13)	Co-N(4)-C(10)-N(5)	179.04(14)
N(2)-Co-N(1)-C(5)	177.92(14)	C(11)-N(4)-C(10)-C(5)	175.46(15)
N(4)#1-Co-N(1)-C(5)	90.75(13)	Co-N(4)-C(10)-C(5)	-3.18(18)
N(4)-Co-N(1)-C(5)	-0.60(13)	N(1)-C(5)-C(10)-N(5)	-179.25(15)
N(1)#1-Co-N(2)-C(7)	8.44(15)	C(4)-C(5)-C(10)-N(5)	3.8(3)
N(1)-Co-N(2)-C(7)	-173.95(15)	N(1)-C(5)-C(10)-N(4)	2.8(2)
N(2)#1-Co-N(2)-C(7)	88.48(14)	C(4)-C(5)-C(10)-N(4)	-174.18(17)
N(4)#1-Co-N(2)-C(7)	-70.91(15)	C(10)-N(4)-C(11)-C(12)	0.6(2)
N(4)-Co-N(2)-C(7)	-169.92(15)	Co-N(4)-C(11)-C(12)	178.93(13)
N(1)#1-Co-N(2)-C(6)	-174.73(11)	N(4)-C(11)-C(12)-C(13)	1.2(3)
N(1)-Co-N(2)-C(6)	2.88(11)	N(4)-C(11)-C(12)-C1(2)	-179.15(13)
N(2)#1-Co-N(2)-C(6)	-94.70(12)	C(10)-N(5)-C(13)-C(12)	0.0(2)
N(4)#1-Co-N(2)-C(6)	105.91(12)	C(11)-C(12)-C(13)-N(5)	-1.5(3)
N(4)-Co-N(2)-C(6)	6.9(2)	C1(2)-C(12)-C(13)-N(5)	178.80(13)
N(1)#1-Co-N(4)-C(11)	1.36(16)		
N(1)-Co-N(4)-C(11)	-176.27(16)		
N(2)#1-Co-N(4)-C(11)	-77.74(15)		
N(2)-Co-N(4)-C(11)	179.70(15)		
N(4)#1-Co-N(4)-C(11)	81.43(15)		
N(1)#1-Co-N(4)-C(10)	179.76(11)		
N(1)-Co-N(4)-C(10)	2.12(11)		
N(2)#1-Co-N(4)-C(10)	100.65(12)		
N(2)-Co-N(4)-C(10)	-1.9(2)		
N(4)#1-Co-N(4)-C(10)	-100.18(12)		
C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	1.5(3)		
Co-N(1)-C(1)-C(2)	-174.89(13)		
C(5)-N(1)-C(1)-C(6)	-176.41(14)		
Co-N(1)-C(1)-C(6)	7.16(19)		
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.3(3)		
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	176.43(17)		
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.3(3)		
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.6(3)		
C(1)-N(1)-C(5)-C(4)	-0.2(3)		
Co-N(1)-C(5)-C(4)	176.22(13)		
C(1)-N(1)-C(5)-C(10)	-177.33(15)		
Co-N(1)-C(5)-C(10)	-0.9(2)		
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	-1.4(3)		
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	175.40(17)		
C(9)-N(3)-C(6)-N(2)	1.9(3)		
C(9)-N(3)-C(6)-C(1)	-176.33(15)		
C(7)-N(2)-C(6)-N(3)	-1.1(2)		
Co-N(2)-C(6)-N(3)	-178.37(14)		
C(7)-N(2)-C(6)-C(1)	177.21(14)		
Co-N(2)-C(6)-C(1)	-0.07(17)		
N(1)-C(1)-C(6)-N(3)	174.19(15)		
C(2)-C(1)-C(6)-N(3)	-3.7(3)		
N(1)-C(1)-C(6)-N(2)	-4.2(2)		
C(2)-C(1)-C(6)-N(2)	177.91(16)		
C(6)-N(2)-C(7)-C(8)	-0.6(2)		
Co-N(2)-C(7)-C(8)	176.16(12)		
N(2)-C(7)-C(8)-C(9)	1.2(2)		
N(2)-C(7)-C(8)-C1(1)	-179.64(12)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+1, y, -z+1/2$ #2 $-x, y, -z+1/2$



ORTEP views of the C30 H20 Cl4 Co F12 N12 P2 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

Données cristallographiques pour le ligand **3c** du chapitre 4**Table 1.** Crystal data and structure refinement for C₂₇ H₁₇ N S₂.

Identification code	gar ₁ 49
Empirical formula	C ₂₇ H ₁₇ N S ₂
Formula weight	419.54
Temperature	150(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 12.7888(5) Å α = 90° b = 15.2627(6) Å β = 102.413(2)° c = 10.7818(4) Å γ = 90°
Volume	2055.32(14)Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.356 g/cm ³
Absorption coefficient	2.443 mm ⁻¹
F(000)	872
Crystal size	0.50 x 0.24 x 0.15 mm
Theta range for data collection	3.54 to 72.14°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -10 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	25219
Independent reflections	3896 [R _{int} = 0.040]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7400
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3896 / 3 / 272
Goodness-of-fit on F ²	1.054
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0511, wR ₂ = 0.1524
R indices (all data)	R ₁ = 0.0538, wR ₂ = 0.1557
Extinction coefficient	0.0046(5)
Largest diff. peak and hole	0.778 and -0.590 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₂₇ H₁₇ N S₂.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
N(1)	5723(1)	8745(1)	6228(2)	23(1)
S(1)	5352(1)	10114(1)	7935(1)	31(1)
S(2)	3664(1)	8694(1)	4432(1)	36(1)
C(1)	5810(2)	10648(2)	9337(2)	33(1)
C(2)	6787(2)	10361(2)	9957(2)	30(1)
C(3)	7201(2)	9691(1)	9270(2)	25(1)
C(4)	6496(2)	9488(1)	8139(2)	23(1)
C(5)	6581(2)	8814(1)	7195(2)	22(1)
C(6)	7460(2)	8251(1)	7330(2)	24(1)
C(7)	7437(2)	7583(1)	6448(2)	23(1)
C(8)	6550(2)	7511(1)	5450(2)	25(1)
C(9)	5707(2)	8105(1)	5371(2)	23(1)
C(10)	4738(2)	8042(1)	4371(2)	24(1)
C(11)	4526(2)	7465(1)	3265(2)	23(1)
C(12)	3440(2)	7637(2)	2575(2)	37(1)
C(13)	2917(2)	8261(2)	3092(2)	38(1)
C(14)	8309(2)	6908(1)	6583(2)	24(1)
C(15)	8229(2)	6148(1)	7295(2)	25(1)
C(16)	7387(2)	6020(2)	7962(2)	29(1)
C(17)	7356(2)	5289(2)	8681(2)	35(1)
C(18)	8146(2)	4627(2)	8761(3)	41(1)
C(19)	8949(2)	4713(2)	8128(3)	37(1)
C(20)	9024(2)	5472(1)	7375(2)	28(1)
C(21)	9848(2)	5574(1)	6724(2)	30(1)
C(22)	9932(2)	6323(1)	6023(2)	27(1)
C(23)	10772(2)	6427(2)	5343(2)	34(1)
C(24)	10859(2)	7158(2)	4672(3)	37(1)
C(25)	10104(2)	7850(2)	4622(2)	33(1)
C(26)	9285(2)	7782(1)	5245(2)	27(1)
C(27)	9159(2)	7017(1)	5959(2)	24(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C27 H17 N S2.

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	5422	11098	9649	39
H(2A)	7153	10581	10757	36
H(3A)	7877	9417	9554	30
H(6A)	8062	8323	8012	29
H(8A)	6518	7064	4829	30
H(11)	5010	7053	3038	27
H(12)	3121	7335	1818	45
H(13)	2203	8438	2737	45
H(16A)	6841	6450	7903	35
H(17A)	6800	5223	9133	42
H(18A)	8113	4119	9261	49
H(19A)	9470	4263	8187	44
H(21A)	10362	5121	6761	36
H(23A)	11280	5969	5366	40
H(24A)	11424	7212	4232	44
H(25A)	10171	8365	4151	40
H(26A)	8790	8251	5203	33

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C27 H17 N S2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	22(1)	25(1)	22(1)	3(1)	4(1)	1(1)
S(1)	25(1)	35(1)	31(1)	-4(1)	5(1)	6(1)
S(2)	29(1)	46(1)	33(1)	-2(1)	4(1)	8(1)
C(1)	34(1)	31(1)	35(1)	-5(1)	14(1)	0(1)
C(2)	33(1)	29(1)	27(1)	-4(1)	7(1)	-6(1)
C(3)	26(1)	23(1)	25(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
C(4)	22(1)	22(1)	25(1)	3(1)	5(1)	0(1)
C(5)	22(1)	22(1)	23(1)	3(1)	5(1)	-1(1)
C(6)	22(1)	25(1)	25(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(7)	21(1)	23(1)	26(1)	4(1)	6(1)	2(1)
C(8)	24(1)	27(1)	24(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
C(9)	23(1)	25(1)	21(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(10)	23(1)	27(1)	22(1)	0(1)	4(1)	2(1)
C(11)	21(1)	25(1)	19(1)	1(1)	-2(1)	2(1)
C(12)	30(1)	47(1)	29(1)	-3(1)	-6(1)	-3(1)
C(13)	24(1)	52(2)	34(1)	7(1)	0(1)	3(1)
C(14)	21(1)	24(1)	25(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(15)	21(1)	25(1)	26(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(16)	22(1)	32(1)	33(1)	3(1)	3(1)	0(1)
C(17)	27(1)	40(1)	39(1)	9(1)	6(1)	-4(1)
C(18)	36(1)	36(1)	49(2)	16(1)	5(1)	-3(1)
C(19)	31(1)	29(1)	49(2)	9(1)	3(1)	4(1)
C(20)	24(1)	25(1)	33(1)	2(1)	0(1)	1(1)
C(21)	23(1)	28(1)	39(1)	-2(1)	3(1)	6(1)
C(22)	19(1)	30(1)	29(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
C(23)	23(1)	39(1)	39(1)	-4(1)	7(1)	4(1)
C(24)	25(1)	49(2)	39(1)	0(1)	11(1)	-3(1)
C(25)	26(1)	38(1)	33(1)	5(1)	2(1)	-5(1)
C(26)	23(1)	28(1)	29(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(27)	20(1)	26(1)	24(1)	-3(1)	1(1)	0(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C₂₇ H₁₇ N S₂

N(1)-C(9)	1.341(3)	C(2)-C(1)-H(1A)	123.6
N(1)-C(5)	1.347(3)	S(1)-C(1)-H(1A)	123.6
S(1)-C(1)	1.706(2)	C(1)-C(2)-C(3)	112.3(2)
S(1)-C(4)	1.721(2)	C(1)-C(2)-H(2A)	123.8
S(2)-C(13)	1.686(3)	C(3)-C(2)-H(2A)	123.8
S(2)-C(10)	1.709(2)	C(4)-C(3)-C(2)	111.80(19)
C(1)-C(2)	1.357(3)	C(4)-C(3)-H(3A)	124.1
C(1)-H(1A)	0.9500	C(2)-C(3)-H(3A)	124.1
C(2)-C(3)	1.431(3)	C(3)-C(4)-C(5)	129.38(19)
C(2)-H(2A)	0.9500	C(3)-C(4)-S(1)	111.29(16)
C(3)-C(4)	1.387(3)	C(5)-C(4)-S(1)	119.24(15)
C(3)-H(3A)	0.9500	N(1)-C(5)-C(6)	122.37(19)
C(4)-C(5)	1.467(3)	N(1)-C(5)-C(4)	115.02(18)
C(5)-C(6)	1.398(3)	C(6)-C(5)-C(4)	122.50(19)
C(6)-C(7)	1.391(3)	C(7)-C(6)-C(5)	118.82(19)
C(6)-H(6A)	0.9500	C(7)-C(6)-H(6A)	120.6
C(7)-C(8)	1.390(3)	C(5)-C(6)-H(6A)	120.6
C(7)-C(14)	1.502(3)	C(8)-C(7)-C(6)	118.74(19)
C(8)-C(9)	1.398(3)	C(8)-C(7)-C(14)	119.09(19)
C(8)-H(8A)	0.9500	C(6)-C(7)-C(14)	122.06(19)
C(9)-C(10)	1.461(3)	C(7)-C(8)-C(9)	119.12(19)
C(10)-C(11)	1.460(3)	C(7)-C(8)-H(8A)	120.4
C(11)-C(12)	1.452(3)	C(9)-C(8)-H(8A)	120.4
C(11)-H(11)	0.9500	N(1)-C(9)-C(8)	122.23(19)
C(12)-C(13)	1.351(4)	N(1)-C(9)-C(10)	116.19(18)
C(12)-H(12)	0.9500	C(8)-C(9)-C(10)	121.55(19)
C(13)-H(13)	0.9500	C(11)-C(10)-C(9)	128.44(18)
C(14)-C(15)	1.406(3)	C(11)-C(10)-S(2)	111.94(15)
C(14)-C(27)	1.406(3)	C(9)-C(10)-S(2)	119.62(15)
C(15)-C(16)	1.432(3)	C(12)-C(11)-C(10)	107.32(19)
C(15)-C(20)	1.437(3)	C(12)-C(11)-H(11)	126.3
C(16)-C(17)	1.363(3)	C(10)-C(11)-H(11)	126.3
C(16)-H(16A)	0.9500	C(13)-C(12)-C(11)	114.9(2)
C(17)-C(18)	1.419(4)	C(13)-C(12)-H(12)	122.6
C(17)-H(17A)	0.9500	C(11)-C(12)-H(12)	122.6
C(18)-C(19)	1.356(4)	C(12)-C(13)-S(2)	112.99(18)
C(18)-H(18A)	0.9500	C(12)-C(13)-H(13)	123.5
C(19)-C(20)	1.430(3)	S(2)-C(13)-H(13)	123.5
C(19)-H(19A)	0.9500	C(15)-C(14)-C(27)	120.82(19)
C(20)-C(21)	1.395(3)	C(15)-C(14)-C(7)	118.67(19)
C(21)-C(22)	1.387(3)	C(27)-C(14)-C(7)	120.44(18)
C(21)-H(21A)	0.9500	C(14)-C(15)-C(16)	122.49(19)
C(22)-C(23)	1.435(3)	C(14)-C(15)-C(20)	119.5(2)
C(22)-C(27)	1.439(3)	C(16)-C(15)-C(20)	118.0(2)
C(23)-C(24)	1.347(4)	C(17)-C(16)-C(15)	120.9(2)
C(23)-H(23A)	0.9500	C(17)-C(16)-H(16A)	119.5
C(24)-C(25)	1.425(4)	C(15)-C(16)-H(16A)	119.5
C(24)-H(24A)	0.9500	C(16)-C(17)-C(18)	120.7(2)
C(25)-C(26)	1.364(3)	C(16)-C(17)-H(17A)	119.6
C(25)-H(25A)	0.9500	C(18)-C(17)-H(17A)	119.6
C(26)-C(27)	1.427(3)	C(19)-C(18)-C(17)	120.4(2)
C(26)-H(26A)	0.9500	C(19)-C(18)-H(18A)	119.8
		C(17)-C(18)-H(18A)	119.8
C(9)-N(1)-C(5)	118.70(18)	C(18)-C(19)-C(20)	121.0(2)
C(1)-S(1)-C(4)	91.83(11)	C(18)-C(19)-H(19A)	119.5
C(13)-S(2)-C(10)	92.88(11)	C(20)-C(19)-H(19A)	119.5
C(2)-C(1)-S(1)	112.76(18)	C(21)-C(20)-C(19)	121.7(2)
		C(21)-C(20)-C(15)	119.3(2)

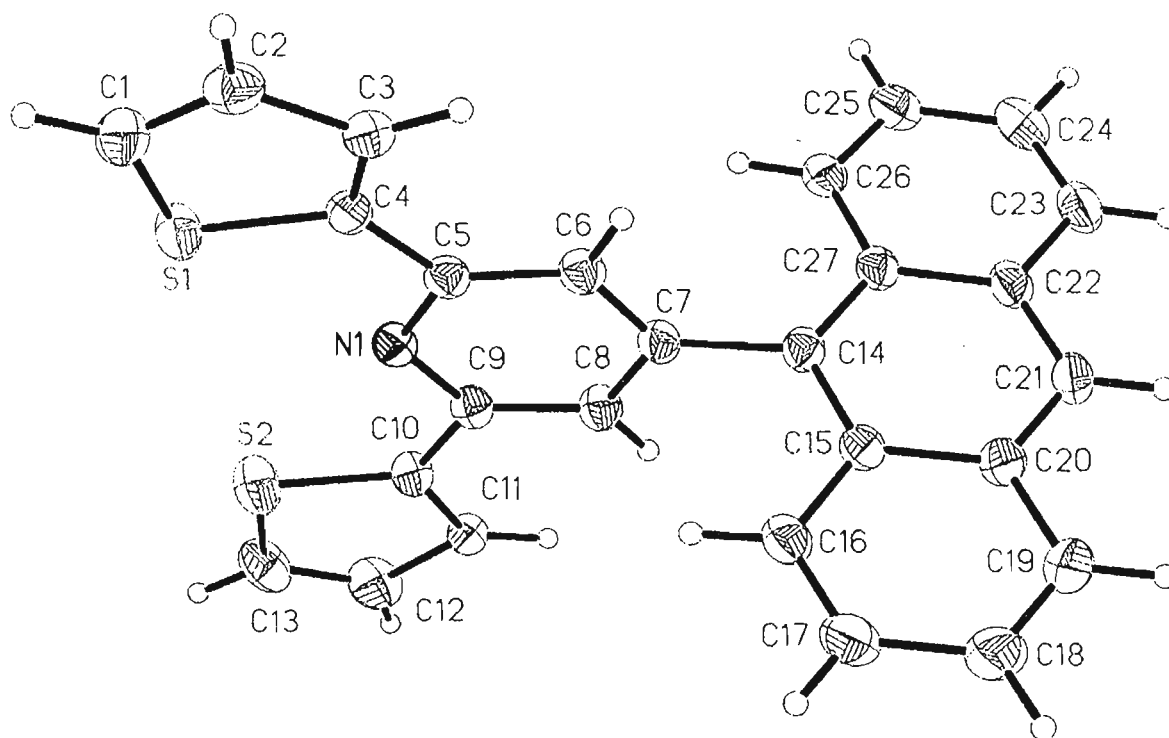
C(19)-C(20)-C(15)	118.9(2)	C(25)-C(24)-H(24A)	120.0
C(22)-C(21)-C(20)	121.4(2)	C(26)-C(25)-C(24)	120.7(2)
C(22)-C(21)-H(21A)	119.3	C(26)-C(25)-H(25A)	119.7
C(20)-C(21)-H(21A)	119.3	C(24)-C(25)-H(25A)	119.7
C(21)-C(22)-C(23)	121.6(2)	C(25)-C(26)-C(27)	121.1(2)
C(21)-C(22)-C(27)	120.0(2)	C(25)-C(26)-H(26A)	119.5
C(23)-C(22)-C(27)	118.4(2)	C(27)-C(26)-H(26A)	119.5
C(24)-C(23)-C(22)	121.6(2)	C(14)-C(27)-C(26)	122.89(19)
C(24)-C(23)-H(23A)	119.2	C(14)-C(27)-C(22)	118.90(19)
C(22)-C(23)-H(23A)	119.2	C(26)-C(27)-C(22)	118.2(2)
C(23)-C(24)-C(25)	120.1(2)		
C(23)-C(24)-H(24A)	120.0		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C27 H17 N S2.

C(4)-S(1)-C(1)-C(2)	-0.85(19)	C(6)-C(7)-C(14)-C(27)	-95.3(3)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	1.0(3)	C(27)-C(14)-C(15)-C(16)	178.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.7(3)	C(7)-C(14)-C(15)-C(16)	-4.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-176.4(2)	C(27)-C(14)-C(15)-C(20)	-0.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)-S(1)	0.1(2)	C(7)-C(14)-C(15)-C(20)	176.48(19)
C(1)-S(1)-C(4)-C(3)	0.43(17)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-177.6(2)
C(1)-S(1)-C(4)-C(5)	177.26(17)	C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	1.8(3)
C(9)-N(1)-C(5)-C(6)	0.8(3)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.5(4)
C(9)-N(1)-C(5)-C(4)	-175.54(18)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.4(4)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	175.9(2)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.4(4)
S(1)-C(4)-C(5)-N(1)	-0.3(2)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	179.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.5(3)	C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	0.0(4)
S(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-176.64(16)	C(14)-C(15)-C(20)-C(21)	-1.3(3)
N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.4(3)	C(16)-C(15)-C(20)-C(21)	179.3(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	174.65(18)	C(14)-C(15)-C(20)-C(19)	178.4(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.3(3)	C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	-1.0(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(14)	-175.03(19)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-178.2(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.7(3)	C(15)-C(20)-C(21)-C(22)	1.5(3)
C(14)-C(7)-C(8)-C(9)	175.78(19)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-179.4(2)
C(5)-N(1)-C(9)-C(8)	-0.1(3)	C(20)-C(21)-C(22)-C(27)	0.1(3)
C(5)-N(1)-C(9)-C(10)	177.78(18)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-179.4(2)
C(7)-C(8)-C(9)-N(1)	0.1(3)	C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	1.1(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-177.73(19)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.2(4)
N(1)-C(9)-C(10)-C(11)	174.6(2)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.3(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-7.4(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-0.2(3)
N(1)-C(9)-C(10)-S(2)	-6.2(3)	C(15)-C(14)-C(27)-C(26)	-178.83(19)
C(8)-C(9)-C(10)-S(2)	171.71(16)	C(7)-C(14)-C(27)-C(26)	4.2(3)
C(13)-S(2)-C(10)-C(11)	0.49(17)	C(15)-C(14)-C(27)-C(22)	2.1(3)
C(13)-S(2)-C(10)-C(9)	-178.79(18)	C(7)-C(14)-C(27)-C(22)	-174.87(19)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	178.6(2)	C(25)-C(26)-C(27)-C(14)	-178.0(2)
S(2)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.6(2)	C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	1.1(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.4(3)	C(21)-C(22)-C(27)-C(14)	-1.9(3)
C(11)-C(12)-C(13)-S(2)	0.0(3)	C(23)-C(22)-C(27)-C(14)	177.63(19)
C(10)-S(2)-C(13)-C(12)	-0.3(2)	C(21)-C(22)-C(27)-C(26)	179.0(2)
C(8)-C(7)-C(14)-C(15)	-88.6(3)	C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	-1.5(3)
C(6)-C(7)-C(14)-C(15)	87.7(2)		
C(8)-C(7)-C(14)-C(27)	88.4(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:



ORTEP view of the C₂₇ H₁₇ N S₂ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

Données cristallographiques pour le ligand 4a du chapitre 4

Table 1. Crystal data and structure refinement for C_{21.13} H_{16.50} Br N O_{1.13} Pt S₃.

Identification code	gar ₁₇₀	
Empirical formula	C _{21.13} H _{16.50} Br N O _{1.13} Pt S ₃	
Formula weight	673.53	
Temperature	150(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.2347(5) Å	$\alpha = 100.485(2)^\circ$
	b = 10.8893(5) Å	$\beta = 95.291(2)^\circ$
	c = 19.8075(8) Å	$\gamma = 104.833(2)^\circ$
Volume	2075.83(16)Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.155 g/cm ³	
Absorption coefficient	17.831 mm ⁻¹	
F(000)	1281	
Crystal size	0.15 x 0.12 x 0.05 mm	
Theta range for data collection	2.29 to 73.25°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	28438	
Independent reflections	8013 [R _{int} = 0.038]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.3200	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8013 / 16 / 533	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0332, wR ₂ = 0.0916	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0403, wR ₂ = 0.0955	
Largest diff. peak and hole	1.220 and -1.385 e/Å ³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C21.13 H16.50 Br N O1.13 Pt S3.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Pt (1)	1	10123(1)	6549(1)	1466(1)	38(1)
Pt (2)	1	5407(1)	963(1)	1951(1)	38(1)
Br (1)	1	4037(1)	2691(1)	5262(1)	59(1)
Br (2)	1	-255(1)	-2556(1)	5975(1)	76(1)
S (1)	1	5608(1)	6065(2)	1084(1)	48(1)
S (2)	1	12225(1)	5609(2)	3330(1)	50(1)
S (3)	1	11309(1)	7112(2)	655(1)	44(1)
S (4)	1	1518(2)	2069(2)	2219(1)	58(1)
S (5)	1	7100(2)	-1407(2)	3263(1)	49(1)
S (6)	1	6516(1)	1540(1)	1116(1)	40(1)
O (1)	1	10621(4)	7393(5)	29(2)	57(1)
O (2)	1	5942(4)	2201(4)	618(2)	51(1)
N (1)	1	8980(4)	5881(4)	2175(2)	37(1)
N (2)	1	4344(4)	344(4)	2701(2)	37(1)
C (1)	1	6234(6)	6742(6)	424(3)	48(1)
C (2)	1	7619(6)	6971(6)	463(3)	45(1)
C (3)	1	8227(5)	6585(5)	1041(3)	39(1)
C (4)	1	7229(5)	6076(5)	1416(3)	40(1)
C (5)	1	7606(5)	5682(5)	2049(3)	38(1)
C (6)	1	6796(6)	5162(5)	2517(3)	40(1)
C (7)	1	7409(5)	4878(5)	3107(3)	39(1)
C (8)	1	8827(6)	5081(6)	3202(3)	42(1)
C (9)	1	9598(6)	5583(6)	2733(3)	41(1)
C (10)	1	11062(6)	5835(6)	2711(3)	46(1)
C (11)	1	11648(5)	6319(6)	2174(3)	42(1)
C (12)	1	13086(6)	6488(6)	2286(3)	49(1)
C (13)	1	13532(6)	6155(7)	2876(3)	54(2)
C (14)	1	6589(6)	4378(5)	3629(3)	40(1)
C (15)	1	5176(6)	3814(6)	3469(3)	48(1)
C (16)	1	4426(6)	3349(6)	3952(3)	50(1)
C (17)	1	5062(6)	3403(6)	4595(3)	50(1)
C (18)	1	6464(7)	3979(7)	4780(3)	60(2)
C (19)	1	7210(6)	4458(6)	4326(3)	48(1)
C (20)	1	12778(7)	8445(7)	1001(3)	62(2)
C (21)	1	12098(6)	5876(7)	363(3)	52(2)
C (22)	1	2170(7)	2824(7)	1579(4)	62(2)
C (23)	1	3344(6)	2566(6)	1425(3)	49(1)
C (24)	1	3780(5)	1740(6)	1823(3)	42(1)
C (25)	1	2862(6)	1392(6)	2269(3)	43(1)
C (26)	1	3137(5)	620(5)	2765(3)	40(1)
C (27)	1	2394(5)	189(6)	3272(3)	43(1)
C (28)	1	2919(6)	-493(6)	3712(3)	43(1)
C (29)	1	4163(6)	-739(6)	3635(3)	43(1)
C (30)	1	4867(6)	-334(6)	3113(3)	43(1)
C (31)	1	6139(6)	-526(6)	2899(3)	43(1)
C (32)	1	6665(6)	-19(5)	2363(3)	42(1)
C (33)	1	7906(6)	-379(6)	2253(3)	45(1)
C (34)	1	8252(6)	-1104(6)	2689(3)	48(1)
C (35)	1	2155(6)	-948(6)	4271(3)	44(1)

C(36)	1	2840(6)	-1093(6)	4896(3)	49(1)
C(37)	1	2124(7)	-1538(7)	5391(3)	55(2)
C(38)	1	737(7)	-1882(7)	5280(3)	56(2)
C(39)	1	17(8)	-1813(9)	4677(4)	80(3)
C(40)	1	708(7)	-1309(8)	4183(4)	68(2)
C(41)	1	8195(5)	2519(6)	1474(3)	44(1)
C(42)	1	6874(7)	171(6)	602(3)	54(2)
O(3)	0.25	150(20)	-260(20)	979(12)	85(5)
C(43)	0.25	290(30)	290(20)	410(12)	58(5)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C21.13 H16.50 Br N O1.13 Pt S3.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
H(1)	1	5680	6937	70	57
H(2)	1	8128	7349	138	54
H(6)	1	5832	5003	2434	48
H(8)	1	9258	4869	3593	50
H(12)	1	13679	6804	1976	59
H(13)	1	14461	6217	3022	65
H(15)	1	4729	3752	3016	58
H(16)	1	3464	2989	3838	60
H(18)	1	6888	4029	5236	71
H(19)	1	8162	4857	4460	57
H(20A)	1	13467	8448	689	93
H(20B)	1	13155	8360	1458	93
H(20C)	1	12521	9260	1048	93
H(21A)	1	11393	5070	140	78
H(21B)	1	12638	5726	759	78
H(21C)	1	12697	6150	27	78
H(22)	1	1751	3361	1360	74
H(23)	1	3833	2904	1084	59
H(27)	1	1537	358	3320	51
H(29)	1	4535	-1185	3939	52
H(33)	1	8432	-128	1905	54
H(34)	1	9040	-1412	2680	58
H(36)	1	3809	-877	4970	59
H(37)	1	2594	-1608	5812	66
H(39)	1	-952	-2112	4602	96
H(40)	1	212	-1201	3779	81
H(41A)	1	8719	2714	1098	66
H(41B)	1	8644	2051	1756	66
H(41C)	1	8148	3333	1765	66
H(42A)	1	6016	-449	357	81
H(42B)	1	7344	-251	903	81
H(42C)	1	7457	461	264	81
H(3)	0.25	740 (130)	190 (100)	1320 (40)	127
H(43A)	0.25	328	-362	7	86
H(43B)	0.25	1141	1005	504	86
H(43C)	0.25	-485	638	313	86

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C21.13 H16.50 Br N O1.13 Pt S3.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pt (1)	34 (1)	45 (1)	34 (1)	11 (1)	8 (1)	8 (1)
Pt (2)	34 (1)	46 (1)	38 (1)	15 (1)	7 (1)	11 (1)
Br (1)	61 (1)	76 (1)	56 (1)	35 (1)	25 (1)	28 (1)
Br (2)	76 (1)	101 (1)	78 (1)	53 (1)	42 (1)	40 (1)
S (1)	38 (1)	68 (1)	45 (1)	25 (1)	8 (1)	19 (1)
S (2)	39 (1)	68 (1)	46 (1)	16 (1)	2 (1)	15 (1)
S (3)	38 (1)	55 (1)	35 (1)	11 (1)	10 (1)	4 (1)
S (4)	46 (1)	77 (1)	69 (1)	41 (1)	21 (1)	29 (1)
S (5)	48 (1)	59 (1)	51 (1)	24 (1)	13 (1)	24 (1)
S (6)	35 (1)	50 (1)	38 (1)	17 (1)	8 (1)	10 (1)
O (1)	48 (2)	84 (3)	40 (2)	25 (2)	12 (2)	12 (2)
O (2)	46 (2)	72 (3)	46 (2)	34 (2)	14 (2)	20 (2)
N (1)	33 (2)	48 (3)	35 (2)	18 (2)	10 (2)	13 (2)
N (2)	32 (2)	46 (3)	36 (2)	17 (2)	8 (2)	9 (2)
C (1)	52 (3)	57 (4)	45 (3)	25 (3)	11 (3)	25 (3)
C (2)	49 (3)	50 (3)	40 (3)	19 (3)	9 (2)	16 (3)
C (3)	32 (3)	42 (3)	41 (3)	10 (2)	7 (2)	7 (2)
C (4)	40 (3)	48 (3)	36 (3)	15 (2)	6 (2)	16 (3)
C (5)	36 (3)	44 (3)	37 (3)	14 (2)	8 (2)	13 (2)
C (6)	41 (3)	45 (3)	37 (3)	13 (2)	8 (2)	13 (3)
C (7)	35 (3)	44 (3)	37 (3)	11 (2)	7 (2)	8 (2)
C (8)	39 (3)	52 (3)	38 (3)	16 (3)	5 (2)	13 (3)
C (9)	39 (3)	48 (3)	38 (3)	12 (2)	4 (2)	15 (3)
C (10)	36 (3)	62 (4)	45 (3)	19 (3)	6 (2)	20 (3)
C (11)	32 (3)	52 (3)	39 (3)	12 (3)	3 (2)	6 (3)
C (12)	35 (3)	64 (4)	46 (3)	9 (3)	11 (2)	11 (3)
C (13)	35 (3)	72 (4)	53 (4)	9 (3)	7 (3)	14 (3)
C (14)	40 (3)	44 (3)	37 (3)	10 (2)	7 (2)	13 (3)
C (15)	48 (3)	53 (4)	41 (3)	16 (3)	3 (2)	6 (3)
C (16)	45 (3)	59 (4)	47 (3)	11 (3)	15 (3)	12 (3)
C (17)	53 (3)	57 (4)	50 (3)	25 (3)	22 (3)	22 (3)
C (18)	63 (4)	81 (5)	49 (4)	30 (3)	13 (3)	32 (4)
C (19)	38 (3)	64 (4)	44 (3)	15 (3)	9 (2)	15 (3)
C (20)	54 (4)	64 (4)	55 (4)	15 (3)	11 (3)	-12 (3)
C (21)	37 (3)	69 (4)	42 (3)	2 (3)	12 (2)	7 (3)
C (22)	53 (4)	79 (5)	74 (4)	47 (4)	18 (3)	29 (4)
C (23)	48 (3)	60 (4)	47 (3)	26 (3)	11 (3)	18 (3)
C (24)	36 (3)	49 (3)	44 (3)	14 (3)	6 (2)	14 (3)
C (25)	39 (3)	52 (3)	44 (3)	19 (3)	10 (2)	14 (3)
C (26)	36 (3)	45 (3)	42 (3)	13 (2)	9 (2)	13 (2)
C (27)	36 (3)	49 (3)	50 (3)	20 (3)	12 (2)	14 (3)
C (28)	41 (3)	46 (3)	44 (3)	15 (3)	13 (2)	12 (3)
C (29)	45 (3)	46 (3)	43 (3)	17 (3)	10 (2)	13 (3)
C (30)	40 (3)	46 (3)	43 (3)	15 (3)	6 (2)	11 (3)
C (31)	41 (3)	51 (3)	41 (3)	13 (3)	9 (2)	15 (3)
C (32)	37 (3)	43 (3)	43 (3)	10 (2)	2 (2)	9 (2)
C (33)	37 (3)	54 (3)	47 (3)	15 (3)	10 (2)	14 (3)
C (34)	41 (3)	55 (4)	51 (3)	12 (3)	9 (3)	16 (3)

C(35)	46(3)	49(3)	43(3)	16(3)	11(2)	15(3)
C(36)	45(3)	61(4)	48(3)	22(3)	9(3)	19(3)
C(37)	61(4)	62(4)	48(3)	20(3)	16(3)	21(3)
C(38)	62(4)	72(4)	54(4)	33(3)	32(3)	33(4)
C(39)	54(4)	132(8)	76(5)	61(5)	26(4)	30(5)
C(40)	52(4)	105(6)	60(4)	53(4)	14(3)	21(4)
C(41)	37(3)	49(3)	43(3)	13(3)	6(2)	5(3)
C(42)	60(4)	61(4)	40(3)	9(3)	9(3)	15(3)
O(3)	66(9)	70(10)	103(11)	-16(9)	8(9)	17(8)
C(43)	50(8)	50(8)	76(9)	-1(7)	0(7)	33(7)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C21.13 H16.50 Br N O1.13 Pt S3

Pt(1)-N(1)	2.026(4)	C(20)-H(20B)	0.9800
Pt(1)-C(3)	2.056(5)	C(20)-H(20C)	0.9800
Pt(1)-C(11)	2.095(5)	C(21)-H(21A)	0.9800
Pt(1)-S(3)	2.1833(13)	C(21)-H(21B)	0.9800
Pt(2)-N(2)	2.034(4)	C(21)-H(21C)	0.9800
Pt(2)-C(24)	2.068(5)	C(22)-C(23)	1.350(8)
Pt(2)-C(32)	2.072(5)	C(22)-H(22)	0.9500
Pt(2)-S(6)	2.1863(13)	C(23)-C(24)	1.424(7)
Br(1)-C(17)	1.912(6)	C(23)-H(23)	0.9500
Br(2)-C(38)	1.926(6)	C(24)-C(25)	1.379(7)
S(1)-C(1)	1.709(5)	C(25)-C(26)	1.456(7)
S(1)-C(4)	1.725(5)	C(26)-C(27)	1.393(7)
S(2)-C(13)	1.721(6)	C(27)-C(28)	1.398(7)
S(2)-C(10)	1.725(5)	C(27)-H(27)	0.9500
S(3)-O(1)	1.488(4)	C(28)-C(29)	1.382(8)
S(3)-C(21)	1.777(6)	C(28)-C(35)	1.498(7)
S(3)-C(20)	1.780(6)	C(29)-C(30)	1.388(7)
S(4)-C(25)	1.723(6)	C(29)-H(29)	0.9500
S(4)-C(22)	1.727(6)	C(30)-C(31)	1.457(8)
S(5)-C(34)	1.725(6)	C(31)-C(32)	1.374(7)
S(5)-C(31)	1.735(6)	C(32)-C(33)	1.446(8)
S(6)-O(2)	1.485(4)	C(33)-C(34)	1.353(7)
S(6)-C(41)	1.777(6)	C(33)-H(33)	0.9500
S(6)-C(42)	1.785(6)	C(34)-H(34)	0.9500
N(1)-C(9)	1.355(6)	C(35)-C(40)	1.417(9)
N(1)-C(5)	1.359(7)	C(35)-C(36)	1.420(8)
N(2)-C(30)	1.355(7)	C(36)-C(37)	1.361(8)
N(2)-C(26)	1.356(7)	C(36)-H(36)	0.9500
C(1)-C(2)	1.367(8)	C(37)-C(38)	1.358(9)
C(1)-H(1)	0.9500	C(37)-H(37)	0.9500
C(2)-C(3)	1.433(7)	C(38)-C(39)	1.368(9)
C(2)-H(2)	0.9500	C(39)-C(40)	1.373(8)
C(3)-C(4)	1.379(7)	C(39)-H(39)	0.9500
C(4)-C(5)	1.447(7)	C(40)-H(40)	0.9500
C(5)-C(6)	1.400(7)	C(41)-H(41A)	0.9800
C(6)-C(7)	1.397(7)	C(41)-H(41B)	0.9800
C(6)-H(6)	0.9500	C(41)-H(41C)	0.9800
C(7)-C(8)	1.400(7)	C(42)-H(42A)	0.9800
C(7)-C(14)	1.483(7)	C(42)-H(42B)	0.9800
C(8)-C(9)	1.371(7)	C(42)-H(42C)	0.9800
C(8)-H(8)	0.9500	O(3)-C(43)	1.376(10)
C(9)-C(10)	1.459(7)	O(3)-H(3)	0.842(10)
C(10)-C(11)	1.388(7)	C(43)-H(43A)	0.9800
C(11)-C(12)	1.427(7)	C(43)-H(43B)	0.9800
C(12)-C(13)	1.358(8)	C(43)-H(43C)	0.9800
C(12)-H(12)	0.9500		
C(13)-H(13)	0.9500	N(1)-Pt(1)-C(3)	79.66(19)
C(14)-C(15)	1.400(8)	N(1)-Pt(1)-C(11)	79.97(19)
C(14)-C(19)	1.443(7)	C(3)-Pt(1)-C(11)	159.6(2)
C(15)-C(16)	1.369(8)	N(1)-Pt(1)-S(3)	175.48(14)
C(15)-H(15)	0.9500	C(3)-Pt(1)-S(3)	99.95(15)
C(16)-C(17)	1.360(8)	C(11)-Pt(1)-S(3)	100.49(15)
C(16)-H(16)	0.9500	N(2)-Pt(2)-C(24)	79.6(2)
C(17)-C(18)	1.395(9)	N(2)-Pt(2)-C(32)	79.7(2)
C(18)-C(19)	1.327(8)	C(24)-Pt(2)-C(32)	159.3(2)
C(18)-H(18)	0.9500	N(2)-Pt(2)-S(6)	177.40(14)
C(19)-H(19)	0.9500	C(24)-Pt(2)-S(6)	100.96(16)
C(20)-H(20A)	0.9800	C(32)-Pt(2)-S(6)	99.70(16)

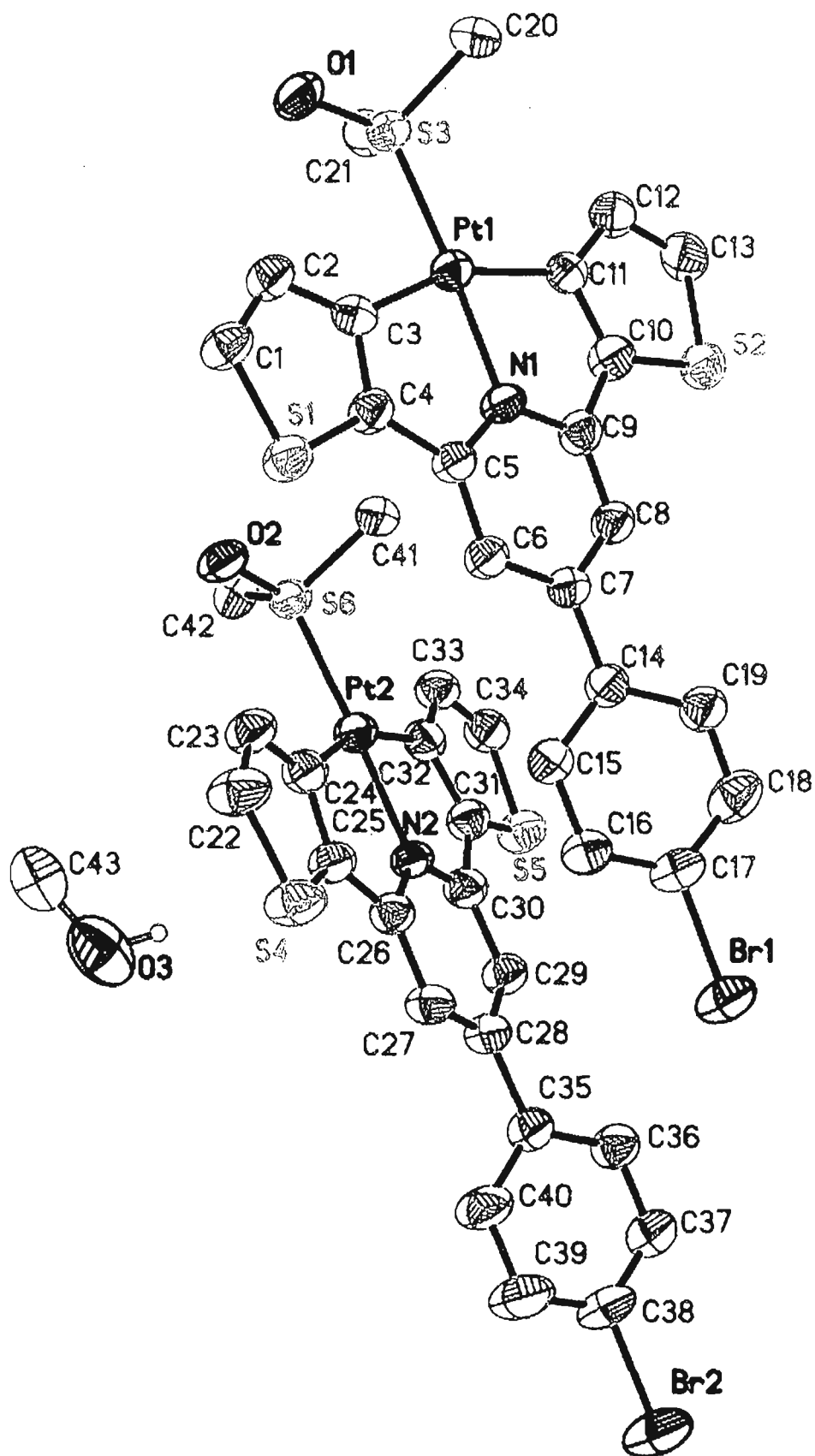
C(1)-S(1)-C(4)	90.5(3)	C(15)-C(14)-C(7)	
C(13)-S(2)-C(10)	90.3(3)	121.5(5)	
O(1)-S(3)-C(21)	107.2(3)	C(19)-C(14)-C(7)	121.5(5)
O(1)-S(3)-C(20)	107.9(3)	C(16)-C(15)-C(14)	121.2(5)
C(21)-S(3)-C(20)	100.4(3)	C(16)-C(15)-H(15)	119.4
O(1)-S(3)-Pt(1)	119.53(18)	C(14)-C(15)-H(15)	119.4
C(21)-S(3)-Pt(1)	108.6(2)	C(17)-C(16)-C(15)	119.8(6)
C(20)-S(3)-Pt(1)	111.4(2)	C(17)-C(16)-H(16)	120.1
C(25)-S(4)-C(22)	90.1(3)		
C(34)-S(5)-C(31)	90.3(3)	C(15)-C(16)-H(16)	120.1
O(2)-S(6)-C(41)	107.7(3)	C(16)-C(17)-C(18)	120.8(5)
O(2)-S(6)-C(42)	106.1(3)	C(16)-C(17)-Br(1)	120.2(5)
C(41)-S(6)-C(42)	100.9(3)	C(18)-C(17)-Br(1)	119.0(5)
O(2)-S(6)-Pt(2)	120.47(17)	C(19)-C(18)-C(17)	120.5(6)
C(41)-S(6)-Pt(2)	109.36(19)	C(19)-C(18)-H(18)	119.7
C(42)-S(6)-Pt(2)	110.5(2)	C(17)-C(18)-H(18)	119.7
C(9)-N(1)-C(5)	122.5(4)	C(18)-C(19)-C(14)	120.6(6)
C(9)-N(1)-Pt(1)	119.1(4)	C(18)-C(19)-H(19)	119.7
C(5)-N(1)-Pt(1)	118.2(3)	C(14)-C(19)-H(19)	119.7
C(30)-N(2)-C(26)	122.9(4)	S(3)-C(20)-H(20A)	109.5
C(30)-N(2)-Pt(2)	118.6(4)	S(3)-C(20)-H(20B)	109.5
C(26)-N(2)-Pt(2)	118.5(3)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(2)-C(1)-S(1)	112.7(4)	S(3)-C(20)-H(20C)	109.5
C(2)-C(1)-H(1)	123.7	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
S(1)-C(1)-H(1)	123.7	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(1)-C(2)-C(3)	113.3(5)	S(3)-C(21)-H(21A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2)	123.3	S(3)-C(21)-H(21B)	109.5
C(3)-C(2)-H(2)	123.3	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	109.7(5)	S(3)-C(21)-H(21C)	109.5
C(4)-C(3)-Pt(1)	111.4(4)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(2)-C(3)-Pt(1)	139.0(4)	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	119.9(5)	C(23)-C(22)-S(4)	112.5(4)
C(3)-C(4)-S(1)	113.8(4)	C(23)-C(22)-H(22)	123.8
C(5)-C(4)-S(1)	126.2(4)	S(4)-C(22)-H(22)	123.8
N(1)-C(5)-C(6)	118.9(5)	C(22)-C(23)-C(24)	113.8(5)
N(1)-C(5)-C(4)	110.7(4)	C(22)-C(23)-H(23)	123.1
C(6)-C(5)-C(4)	130.5(5)	C(24)-C(23)-H(23)	123.1
C(7)-C(6)-C(5)	119.8(5)	C(25)-C(24)-C(23)	110.1(5)
C(7)-C(6)-H(6)	120.1	C(25)-C(24)-Pt(2)	111.0(4)
C(5)-C(6)-H(6)	120.1	C(23)-C(24)-Pt(2)	138.8(4)
C(6)-C(7)-C(8)	118.6(5)	C(24)-C(25)-C(26)	120.3(5)
C(6)-C(7)-C(14)	121.3(5)	C(24)-C(25)-S(4)	113.5(4)
C(8)-C(7)-C(14)	120.1(5)	C(26)-C(25)-S(4)	126.0(4)
C(9)-C(8)-C(7)	120.5(5)	N(2)-C(26)-C(27)	118.9(5)
C(9)-C(8)-H(8)	119.7	N(2)-C(26)-C(25)	110.5(5)
C(7)-C(8)-H(8)	119.7	C(27)-C(26)-C(25)	130.6(5)
N(1)-C(9)-C(8)	119.6(5)	C(26)-C(27)-C(28)	119.5(5)
N(1)-C(9)-C(10)	110.1(5)	C(26)-C(27)-H(27)	120.3
C(8)-C(9)-C(10)	130.2(5)	C(28)-C(27)-H(27)	120.3
C(11)-C(10)-C(9)	121.4(5)	C(29)-C(28)-C(27)	119.6(5)
C(11)-C(10)-S(2)	113.6(4)	C(29)-C(28)-C(35)	119.7(5)
C(9)-C(10)-S(2)	125.0(4)	C(27)-C(28)-C(35)	120.6(5)
C(10)-C(11)-C(12)	109.6(5)	C(28)-C(29)-C(30)	120.0(5)
C(10)-C(11)-Pt(1)	109.4(4)	C(28)-C(29)-H(29)	120.0
C(12)-C(11)-Pt(1)	141.0(4)	C(30)-C(29)-H(29)	120.0
C(13)-C(12)-C(11)	114.0(5)	N(2)-C(30)-C(29)	119.1(5)
C(13)-C(12)-H(12)	123.0	N(2)-C(30)-C(31)	110.1(5)
C(11)-C(12)-H(12)	123.0	C(29)-C(30)-C(31)	130.8(5)
C(12)-C(13)-S(2)	112.5(4)	C(32)-C(31)-C(30)	120.9(5)
C(12)-C(13)-H(13)	123.8	C(32)-C(31)-S(5)	114.0(4)
S(2)-C(13)-H(13)	123.8	C(30)-C(31)-S(5)	125.1(4)
C(15)-C(14)-C(19)	117.0(5)	C(31)-C(32)-C(33)	109.3(5)

C(31)-C(32)-Pt(2)	110.6(4)	C(38)-C(39)-H(39)	120.3
C(33)-C(32)-Pt(2)	140.1(4)	C(40)-C(39)-H(39)	120.3
C(34)-C(33)-C(32)	114.1(5)	C(39)-C(40)-C(35)	120.5(6)
C(34)-C(33)-H(33)	122.9	C(39)-C(40)-H(40)	119.8
C(32)-C(33)-H(33)	122.9	C(35)-C(40)-H(40)	119.8
C(33)-C(34)-S(5)	112.4(4)	S(6)-C(41)-H(41A)	109.5
C(33)-C(34)-H(34)	123.8	S(6)-C(41)-H(41B)	109.5
S(5)-C(34)-H(34)	123.8	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
C(40)-C(35)-C(36)	117.1(5)	S(6)-C(41)-H(41C)	109.5
C(40)-C(35)-C(28)	121.1(5)	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
C(36)-C(35)-C(28)	121.7(5)	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5
C(37)-C(36)-C(35)	120.8(6)	S(6)-C(42)-H(42A)	109.5
C(37)-C(36)-H(36)	119.6	S(6)-C(42)-H(42B)	109.5
C(35)-C(36)-H(36)	119.6	H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5
C(38)-C(37)-C(36)	119.9(6)	S(6)-C(42)-H(42C)	109.5
C(38)-C(37)-H(37)	120.1	H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
C(36)-C(37)-H(37)	120.1	H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
C(37)-C(38)-C(39)	122.1(6)	C(43)-O(3)-H(3)	110(5)
C(37)-C(38)-Br(2)	119.2(5)		
C(39)-C(38)-Br(2)	118.7(5)		
C(38)-C(39)-C(40)	119.4(7)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C21.13 H16.50 Br N O1.13 Pt S3.

N(1)-Pt(1)-S(3)-O(1)	85.1(16)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-2.3(8)
C(3)-Pt(1)-S(3)-O(1)	0.5(3)	C(5)-C(6)-C(7)-C(14)	177.4(5)
C(11)-Pt(1)-S(3)-O(1)	-179.6(3)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	1.8(9)
N(1)-Pt(1)-S(3)-C(21)	-38.2(16)	C(14)-C(7)-C(8)-C(9)	-177.8(5)
C(3)-Pt(1)-S(3)-C(21)	-122.8(3)	C(5)-N(1)-C(9)-C(8)	-1.2(9)
C(11)-Pt(1)-S(3)-C(21)	57.1(3)	Pt(1)-N(1)-C(9)-C(8)	-177.4(4)
N(1)-Pt(1)-S(3)-C(20)	-147.9(16)	C(5)-N(1)-C(9)-C(10)	176.9(5)
C(3)-Pt(1)-S(3)-C(20)	127.5(3)	Pt(1)-N(1)-C(9)-C(10)	0.6(6)
C(11)-Pt(1)-S(3)-C(20)	-52.5(3)	C(7)-C(8)-C(9)-N(1)	-0.1(9)
N(2)-Pt(2)-S(6)-O(2)	98(3)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-177.7(6)
C(24)-Pt(2)-S(6)-O(2)	-4.9(3)	N(1)-C(9)-C(10)-C(11)	0.3(8)
C(32)-Pt(2)-S(6)-O(2)	175.0(3)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	178.1(6)
N(2)-Pt(2)-S(6)-C(41)	-136(3)	N(1)-C(9)-C(10)-S(2)	178.9(5)
C(24)-Pt(2)-S(6)-C(41)	120.7(3)	C(8)-C(9)-C(10)-S(2)	-3.3(10)
C(32)-Pt(2)-S(6)-C(41)	-59.4(3)	C(13)-S(2)-C(10)-C(11)	-0.3(5)
N(2)-Pt(2)-S(6)-C(42)	-26(3)	C(13)-S(2)-C(10)-C(9)	-179.0(6)
C(24)-Pt(2)-S(6)-C(42)	-129.1(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	179.3(6)
C(32)-Pt(2)-S(6)-C(42)	50.8(3)	S(2)-C(10)-C(11)-C(12)	0.5(7)
C(3)-Pt(1)-N(1)-C(9)	-179.4(5)	C(9)-C(10)-C(11)-Pt(1)	-1.0(8)
C(11)-Pt(1)-N(1)-C(9)	-1.0(4)	S(2)-C(10)-C(11)-Pt(1)	-179.8(3)
S(3)-Pt(1)-N(1)-C(9)	95.2(16)	N(1)-Pt(1)-C(11)-C(10)	1.0(4)
C(3)-Pt(1)-N(1)-C(5)	4.2(4)	C(3)-Pt(1)-C(11)-C(10)	5.4(9)
C(11)-Pt(1)-N(1)-C(5)	-177.4(5)	S(3)-Pt(1)-C(11)-C(10)	-174.4(4)
S(3)-Pt(1)-N(1)-C(5)	-81.2(16)	N(1)-Pt(1)-C(11)-C(12)	-179.5(8)
C(24)-Pt(2)-N(2)-C(30)	-177.6(5)	C(3)-Pt(1)-C(11)-C(12)	-175.1(6)
C(32)-Pt(2)-N(2)-C(30)	1.6(4)	S(3)-Pt(1)-C(11)-C(12)	5.1(7)
S(6)-Pt(2)-N(2)-C(30)	79(3)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.5(8)
C(24)-Pt(2)-N(2)-C(26)	2.8(4)	Pt(1)-C(11)-C(12)-C(13)	180.0(6)
C(32)-Pt(2)-N(2)-C(26)	-178.0(5)	C(11)-C(12)-C(13)-S(2)	0.2(8)
S(6)-Pt(2)-N(2)-C(26)	-101(3)	C(10)-S(2)-C(13)-C(12)	0.0(6)
C(4)-S(1)-C(1)-C(2)	-0.4(5)	C(6)-C(7)-C(14)-C(15)	19.1(9)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	0.4(7)	C(8)-C(7)-C(14)-C(15)	-161.2(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(7)	C(6)-C(7)-C(14)-C(19)	-160.6(6)
C(1)-C(2)-C(3)-Pt(1)	179.0(5)	C(8)-C(7)-C(14)-C(19)	19.1(9)
N(1)-Pt(1)-C(3)-C(4)	-4.1(4)	C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.6(9)
C(11)-Pt(1)-C(3)-C(4)	-8.5(9)	C(7)-C(14)-C(15)-C(16)	179.7(6)
S(3)-Pt(1)-C(3)-C(4)	171.3(4)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.7(10)
N(1)-Pt(1)-C(3)-C(2)	176.7(7)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	2.8(10)
C(11)-Pt(1)-C(3)-C(2)	172.3(6)	C(15)-C(16)-C(17)-Br(1)	-177.4(5)
S(3)-Pt(1)-C(3)-C(2)	-7.9(7)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-1.6(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-176.6(5)	Br(1)-C(17)-C(18)-C(19)	178.6(5)
Pt(1)-C(3)-C(4)-C(5)	3.9(7)	C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	-0.8(10)
C(2)-C(3)-C(4)-S(1)	-0.1(6)	C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	1.8(9)
Pt(1)-C(3)-C(4)-S(1)	-179.5(3)	C(7)-C(14)-C(19)-C(18)	-178.5(6)
C(1)-S(1)-C(4)-C(3)	0.3(5)	C(25)-S(4)-C(22)-C(23)	-0.3(6)
C(1)-S(1)-C(4)-C(5)	176.6(5)	S(4)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.2(8)
C(9)-N(1)-C(5)-C(6)	0.7(8)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.7(8)
Pt(1)-N(1)-C(5)-C(6)	177.0(4)	C(22)-C(23)-C(24)-Pt(2)	-176.6(6)
C(9)-N(1)-C(5)-C(4)	-179.5(5)	N(2)-Pt(2)-C(24)-C(25)	-2.6(4)
Pt(1)-N(1)-C(5)-C(4)	-3.2(6)	C(32)-Pt(2)-C(24)-C(25)	-4.9(9)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	-0.7(8)	S(6)-Pt(2)-C(24)-C(25)	174.8(4)
S(1)-C(4)-C(5)-N(1)	-176.7(4)	N(2)-Pt(2)-C(24)-C(23)	174.7(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	179.2(6)	C(32)-Pt(2)-C(24)-C(23)	172.4(6)
S(1)-C(4)-C(5)-C(6)	3.1(9)	S(6)-Pt(2)-C(24)-C(23)	-7.9(7)
N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	1.1(8)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-175.7(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-178.8(6)	Pt(2)-C(24)-C(25)-C(26)	2.4(7)
		C(23)-C(24)-C(25)-S(4)	-1.0(7)

Pt (2)-C (24)-C (25)-S (4)	177.1 (3)	S (5)-C (31)-C (32)-C (33)	
C (22)-S (4)-C (25)-C (24)	0.8 (5)	0.1 (7)	
C (22)-S (4)-C (25)-C (26)	175.2 (6)	C (30)-C (31)-C (32)-Pt (2)	-0.6 (7)
C (30)-N (2)-C (26)-C (27)	-0.2 (9)	S (5)-C (31)-C (32)-Pt (2)	178.3 (3)
Pt (2)-N (2)-C (26)-C (27)	179.4 (4)	N (2)-Pt (2)-C (32)-C (31)	-0.5 (4)
C (30)-N (2)-C (26)-C (25)	178.2 (5)	C (24)-Pt (2)-C (32)-C (31)	1.8 (9)
Pt (2)-N (2)-C (26)-C (25)	-2.2 (6)	S (6)-Pt (2)-C (32)-C (31)	-177.9 (4)
C (24)-C (25)-C (26)-N (2)	-0.2 (8)	N (2)-Pt (2)-C (32)-C (33)	176.8 (7)
S (4)-C (25)-C (26)-N (2)	-174.3 (4)	C (24)-Pt (2)-C (32)-C (33)	179.1 (6)
C (24)-C (25)-C (26)-C (27)	177.9 (6)	S (6)-Pt (2)-C (32)-C (33)	-0.6 (7)
S (4)-C (25)-C (26)-C (27)	3.9 (10)	C (31)-C (32)-C (33)-C (34)	-0.2 (7)
N (2)-C (26)-C (27)-C (28)	1.2 (9)	Pt (2)-C (32)-C (33)-C (34)	-177.5 (5)
C (25)-C (26)-C (27)-C (28)	-176.8 (6)	C (32)-C (33)-C (34)-S (5)	0.1 (7)
C (26)-C (27)-C (28)-C (29)	-0.4 (9)	C (31)-S (5)-C (34)-C (33)	-0.1 (5)
C (26)-C (27)-C (28)-C (35)	178.9 (5)	C (29)-C (28)-C (35)-C (40)	-148.7 (7)
C (27)-C (28)-C (29)-C (30)	-1.4 (9)	C (27)-C (28)-C (35)-C (40)	31.9 (9)
C (35)-C (28)-C (29)-C (30)	179.2 (5)	C (29)-C (28)-C (35)-C (36)	28.4 (9)
C (26)-N (2)-C (30)-C (29)	-1.6 (9)	C (27)-C (28)-C (35)-C (36)	-151.0 (6)
Pt (2)-N (2)-C (30)-C (29)	178.8 (4)	C (40)-C (35)-C (36)-C (37)	-1.2 (10)
C (26)-N (2)-C (30)-C (31)	177.4 (5)	C (28)-C (35)-C (36)-C (37)	-178.4 (6)
Pt (2)-N (2)-C (30)-C (31)	-2.2 (6)	C (35)-C (36)-C (37)-C (38)	1.8 (10)
C (28)-C (29)-C (30)-N (2)	2.4 (9)	C (36)-C (37)-C (38)-C (39)	0.9 (12)
C (28)-C (29)-C (30)-C (31)	-176.4 (6)	C (36)-C (37)-C (38)-Br (2)	178.2 (5)
N (2)-C (30)-C (31)-C (32)	1.8 (8)	C (37)-C (38)-C (39)-C (40)	-4.0 (13)
C (29)-C (30)-C (31)-C (32)	-179.3 (6)	Br (2)-C (38)-C (39)-C (40)	178.6 (7)
N (2)-C (30)-C (31)-S (5)	-176.9 (4)	C (38)-C (39)-C (40)-C (35)	4.5 (13)
C (29)-C (30)-C (31)-S (5)	2.0 (10)	C (36)-C (35)-C (40)-C (39)	-2.0 (11)
C (34)-S (5)-C (31)-C (32)	0.0 (5)	C (28)-C (35)-C (40)-C (39)	175.2 (7)
C (34)-S (5)-C (31)-C (30)	178.8 (6)		
C (30)-C (31)-C (32)-C (33)	-178.7 (5)		



ORTEP view of the C_{21.13} H_{16.50} Br N O_{1.13} Pt S₃ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 50% probability level. H atoms of C atoms are omitted, H atoms of O atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

Flack, H.D. (1983). Acta Cryst. A39, 876-881.

Flack, H.D. and Schwarzenbach, D. (1988). Acta Cryst. A44, 499-506.

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2006) Release 2.1-0; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2007). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-11