

Université de Montréal

**Polymères de coordination et éponge cristalline :
De nouveaux matériaux pour la conversion de l'énergie
solaire et la résolution de la structure cristalline de
composés huileux.**

par

Baptiste Laramée-Milette

Département de chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de
Maître ès Sciences (M.Sc.) en chimie

Décembre 2013

© Baptiste Laramée-Milette, 2013

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :

Polymères de coordination et éponge cristalline : De nouveaux matériaux pour la conversion de l'énergie solaire et la résolution de la structure cristalline de composés huileux.

Présenté par :
Baptiste Laramée-Milette

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Dr. Davit Zargarian, président rapporteur
Dr. Garry S. Hanan, directeur de recherche
Dr. Robert E. Prud'homme, membre du jury

Résumé

Le premier volet de ce travail portera sur l'expérience acquise lors d'un stage d'étude à Tokyo, au Japon, dans le groupe de recherche du Pr. Makoto Fujita, une sommité d'envergure internationale dans le domaine de l'auto-assemblage. En continuité avec les plus récents travaux du Pr. Fujita, des systèmes poreux auto-assemblés présentant des cavités fonctionnalisées ont été développés dans le but d'encapsuler des acides gras afin d'en déterminer la structure cristalline. Ces éponges ont été caractérisées par des techniques courantes telles que la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et Cosy, la spectrométrie de masse, l'analyse élémentaire, la microscopie optique infrarouge ainsi que la diffraction des rayons X.

Une autre approche employée pour obtenir de meilleures propriétés spectroscopiques fut la synthèse de dendrimères métalliques de génération 0. Un nouveau ligand de type 1,3,5-triazine a été synthétisé par une réaction typique de cyclisation de nitrile en présence catalytique d'hydrure de sodium. Des espèces mono-, bis- et trinuéclaire de Ru(II) furent synthétisés ainsi que deux espèces hétérométalliques de Ru(II)/Pt(II) et de Ru(II)/Os(II). Tous les complexes obtenus furent caractérisés par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et Cosy) à l'état liquide, par spectroscopie de masse à haute résolution et par analyse élémentaire. La génération de dihydrogène à partir de l'espèce hétérométallique a été étudiée. Les propriétés optiques et électroniques ont été analysées par spectroscopie UV-Vis, par analyse de la luminescence, du temps de vie de luminescence, par des analyses de rendement quantique ainsi que par des analyses de voltampérométrie cyclique à balayage.

Finalement, dans le but d'améliorer les propriétés spectroscopiques d'absorption de complexes métalliques, nous avons synthétisé une série de polymères homo- et hétérométalliques, intégrant des ligands de type bis(2,2':6,2''-terpyridine). Les complexes générés furent caractérisés par diverses techniques tel que la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et Cosy) à l'état liquide, par spectroscopie de masse à haute résolution ainsi que par analyse élémentaire. Les propriétés optiques et électroniques ont été analysées par spectroscopie UV-Vis, par analyse de la luminescence, du temps de vie de luminescence, par des analyses de rendement quantique ainsi que par des analyses de voltampérométrie cyclique à balayage.

Mots Clés : 2,2':6,2''-terpyridine, 1,3,5-triazine, auto-assemblage, polymère de coordination, éponge moléculaire, production d'hydrogène, complexe récolteur d'énergie, dendrimère.

Abstract

It is well known that the self-assembly of small molecules into macromolecular species gives rise to an amplification and amelioration of their general properties. A first section on self-assembly will emphasize the acquired experience during an internship in Tokyo, Japan, in Pr. Makoto Fujita's research group, a worldwide Figure in the area of self-assembly. Concomitant with the latest results obtained in Pr. Fujita research group on the self-assembly of molecular sponges, studies on molecular sponges with functionalized cavities will be presented. Such sponges were used to encapsulate fatty acids in order to determine their crystal structure. The sponges were characterized in different ways, such as ^1H and ^{13}C NMR, mass spectrometry, elemental analysis, optical microscopy coupled with infrared detection as well as X-ray diffraction.

Another path of investigation to gain good spectroscopic properties is to synthesize metallodendrimers. A new 1,3,5-triazine ligand was synthesized by a typical nitrile cyclization in the presence of sodium hydride. Mono-, bis- and trimetallic Ru(II) species as well as heterometallic Ru(II)/Pt(II) and Ru(II)/Os(II) complexes were synthesized. All the complexes were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and Cosy NMR) in the liquid state, high-resolution mass spectrometry, elemental analysis as well as X-ray diffraction in some cases. Attempts to generate H_2 with the heterometallic species as catalysts have been investigated. The optical and electronic properties were also investigated by UV-Vis spectroscopy, luminescence analysis, excited state lifetimes, quantum yield efficiency and cyclic voltammetry.

Finally, with the goal of having enhance light absorption, we synthesized a series of homo- and heterometallic coordination polymers with a ligand of the “back-to-back” terpyridine type. The complexes obtained were characterized by various techniques, such as nuclear magnetic resonance spectroscopy, high-resolution mass spectrometry as well as elementary analysis. The optical as well as the electronic properties were also investigated, using luminescence spectroscopy, excited state lifetime analysis, quantum yield determination and by cyclic voltammetry.

Key Words : 2,2':6,2''-terpyridine, 1,3,5-triazine, self-assembly, coordination polymer, molecular sponge, hydrogen production, light-harvesting complexes, dendrimer.

Table des matières

RÉSUMÉ	III
ABSTRACT	V
LISTE DES TABLEAUX	XVII
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XIX
REMERCIEMENTS	XXI
CHAPITRE I : INTRODUCTION	1
1.1 Bilan énergétique.....	1
1.2 Approches et solutions envisageables	2
1.3 Thermodynamique de la production du dihydrogène	4
1.4 Processus naturel de photoconversion de l'énergie solaire.....	5
1.5 Photosynthèse artificielle	6
1.6 Bibliographie	9
CHAPITRE II : ÉPONGES MOLÉCULAIRES	10
2.1 Introduction	10
2.2 Résultats et discussion	18
2.2.1 Fonctionnalisation des cavités de l'éponge moléculaire	21
2.2.2 Synthèse de l'éponge moléculaire	23
2.2.3 Échange du solvant à l'intérieur de l'éponge moléculaire	24
2.2.4 Encapsulation de l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique	26
2.2.5 Encapsulation de l'acide heptanoïque	29
2.2.6 Encapsulation de l'acide palmitoléique	32
2.2.7 Encapsulation de l'acide pétrosélinique	36
2.2.8 Encapsulation de l'acide ricinoléique	39
2.2.9 Encapsulation du DHA	42
2.2.10 Dodécylsulfate de sodium : Une tentative ratée	44
2.3 Conclusion	45
2.4 Section expérimentale	48
2.4.1 Produits chimiques	48
2.4.2 Matériel	48
2.4.3 Équipement	48

2.4.4	Analyse structurale par diffraction des rayons X	48
2.4.5	Synthèse	49
2.5	Bibliographie	53

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MÉTALLODENDRIMÈRES-G0 À PARTIR D'UN NOUVEAU LIGAND DE TYPE 1,3,5-TRIAZINE..... 57

3.1.	Introduction	57
3.2	Résultats et discussion	61
3.2.1	Synthèse du ligand 2,4,6-tri(2,2'-bipyridin-4-yl)-1,3,5-triazine	61
3.2.2	Synthèse des complexes homométalliques	65
3.2.3	Synthèse des complexes hétérométalliques	66
3.2.4	Spectroscopie RMN ¹ H	68
3.2.5	Électrochimie.....	69
3.2.6	Spectroscopie d'absorption.....	71
3.2.7	Spectroscopie d'émission, temps de vie de l'état excité et rendement quantique.....	74
3.2.8	Production d'hydrogène	76
3.3	Conclusion	78
3.4	Section expérimentale :.....	81
3.4.1	Procédure générale	81
3.4.2	Synthèse du ligand et de son précurseur	81
3.4.3	Synthèse des complexes métalliques	84
3.5	Bibliographie :.....	91

CHAPITRE IV : POLYMÈRES DE COORDINATION LINÉAIRE 95

4.1	Introduction.....	95
4.2	Résultats et discussion	102
4.2.1	Synthèse des ligands.....	102
4.2.2	Optimisation de la synthèse des complexes métalliques.	103
4.2.3	Synthèse des complexes mono- et bimétalliques de Ru(II).	109
4.2.4	Synthèse du complexe trimétalliques de Ru(II).	110
4.2.5	Synthèse du complexe monométallique d'Os(II).	111
4.2.6	Synthèse du complexe hétéronucléaire.....	113
4.2.7	Spectroscopie RMN ¹ H	115
4.2.8	Spectroscopie DOSY	116
4.2.9	Spectrométrie de masse à haute résolution	118
4.2.10	Électrochimie.....	118
4.2.11	Analyses spectroscopiques	121
4.2.12	Spectroscopie d'émission, temps de vie de luminescence et détermination du rendement quantique	124
4.3	Conclusion et travaux futurs.....	126

4.5	Section expérimentale :	129
4.5.1	Procédure générale	129
4.5.2	Synthèse des ligands et de leurs précurseurs	129
4.6	Bibliographie :	141
CHAPITRE V : CONCLUSION GLOBALE ET TRAVAUX FUTURS		150
ANNEXE I.....		155
I.I	Analyse élémentaire et facteur d'occupation	155
I.II	Microscopie infrarouge.....	156
I.III	Détails des études par diffraction des rayons X.....	163
ANNEXE II.....		165
II.I	Détails des analyses par voltampérométrie cyclique à balayage	165
II.I	Détails de l'analyse cristallographique du ligand tris-4-(2,2'-bipyridyl)-1,3,5-triazine	166

Liste des Figures

Figure 1.1 – Évolution de la demande énergétique mondiale.....	1
Figure 1.2 – Schéma en z de la photosynthèse oxygénique.....	5
Figure 1.3 –Schéma d’un système photosynthétique artificie	6
Figure 1.4 – Schéma du processus de clivage de l’eau dans un système photocatalytique.	7
Figure 2.1 – Morphologie d’un cristal et d’un réseau de coordination régulier.	12
Figure 2.2 – Carré moléculaire auto-assemblé et réseau de coordination bidimensionnel de fujita.....	13
Figure 2.3 – Auto-assemblage octaédrique et réseau de coordination tridimensionnel de fujita.....	14
Figure 2.4 – Représentation schématique d’un domaine de triage.....	15
Figure 2.5 – Représentation schématique d’un domaine de recouvrement... 	16
Figure 2.6 – Représentation schématique d’un domaine actif.	16
Figure 2.7 – Structure cristalline du MOF-1001 avant et après l’inclusion de la molécule invitée.	17
Figure 2.9 – Schéma de la synthèse modulaire des réseaux de coordination biporeux et exemple de cartouches utilisées.....	21
Figure 2.10 – Stabilisation de l’acide gras par des interactions faibles, tel que la formation de ponts hydrogène.	22
Figure 2.11 – Stabilisation de l’acide gras par la formation d’un lien covalent, tel que la formation d’un amide par un processus de déshydratation.....	23
Figure 2.12 – Formation du réseau de coordination biporeux intercalant la cartouche de type 1-aminotriphénylène.	23

Figure 2.13 - Structure cristalline de l'éponge moléculaire [(ZnI₂)₃(4-TPT)₂(1-aminotriphénylène)].	24
Figure 2.14 - Spectre infrarouge partiel de l'éponge moléculaire, avant et après l'échange de solvant.	25
Figure 2.15 - Spectres infrarouges comparatifs de l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique pur et de l'éponge moléculaire avec l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique encapsulé.	27
Figure 2.16 - Représentation ORTEP de l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique, telle que résolue par diffraction des rayons X.	28
Figure 2.17 - Empilement de l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique dans le réseau de coordination et sa carte de densité électronique.	29
Figure 2.18 - Spectres infrarouge comparatifs de l'acide heptanoïque pur et de l'éponge moléculaire avec l'acide heptanoïque encapsulé.	30
Figure 2.19 - Représentation ORTEP de l'acide heptanoïque, tel que résolu par diffraction des rayons X.	31
Figure 2.20 - Empilement de l'acide heptanoïque dans le réseau de coordination et sa carte de densité électronique.	32
Figure 2.21 - Spectres infrarouges comparatifs de l'éponge moléculaire avant encapsulation et de l'éponge moléculaire avec l'acide palmitoléique encapsulé.	33
Figure 2.22 - Représentation ORTEP de l'acide palmitoléique, tel que résolu par diffraction des rayons X.	34
Figure 2.23 - Empilement de l'acide palmitoléique dans le réseau de coordination.	34
Figure 2.24 - Carte de la densité électronique.	35
Figure 2.25 - Spectres infrarouges comparatifs de l'éponge moléculaire avant encapsulation et de l'éponge moléculaire avec l'acide pétrosélinique encapsulé.	36

Figure 2.26 - Représentation ORTEP de l'acide pétrosélinique, tel que résolu par diffraction des rayons X.....	37
Figure 2.27 - Empilement de l'acide pétrosélinique dans le réseau de coordination	37
Figure 2.28 - Carte de la densité électronique.	38
Figure 2.29 - Spectres infrarouges comparatifs de l'éponge moléculaire avant encapsulation et de l'éponge moléculaire avec l'acide ricinoléique encapsulé.	39
Figure 2.30 - Représentation ORTEP de l'acide ricinoléique, tel que résolu par diffraction des rayons X.....	40
Figure 2.31 - Empilement de l'acide ricinoléique dans le réseau de coordination.	40
Figure 2.32 - Carte de la densité électronique.	41
Figure 2.33 - Spectres infrarouges comparatifs de l'éponge moléculaire avant encapsulation et de l'éponge moléculaire avec le dha encapsulé.....	42
Figure 2.34 - Représentation ORTEP du DHA, telle que résolue par diffraction des rayons X.....	43
Figure 2.35 - Empilement du DHA dans le réseau de coordination et sa carte de densité électronique.	43
Figure 2.36 – Synthèse du ligand 2,4,6-tri(pyridi-4-yl)-1,3,5-triazine.	49
Figure 2.37 – Synthèse des cartouches n-nitrotriphénylène.	50
Figure 2.38 – Synthèse des cartouches n-aminotriphénylène.....	50
Figure 2.39 – Synthèse générale des éponges moléculaires	51
Figure 3.1 – Représentation des différentes parties d'un dendrimère	57
Figure 3.2 - Classes de métallodendrimères.....	58

Figure 3.3 - Approches synthétiques pour l'obtention de dendrimères.	59
Figure 3.4 – Analyse rétrosynthétique pour l'obtention des cibles 1 et 2.....	60
Figure 3.6 – Analyse rétrosynthétique de la synthèse du ligand tris-4-(2,2'-bipyridyl)-1,3,5-triazine.	62
Figure 3.7 – Synthèse du ligand 2, le tris-4-(2,2'-bipyridyl)-1,3,5-triazine. ...	63
Figure 3.8 – Spectre RMN ¹H du ligand tris-4-(2,2'-bipyridyl)-1,3,5-triazine.	63
Figure 3.9 – Structure cristalline du ligand 2.	64
Figure 3.10 – Effet de l'empilement π sur l'angle de torsion de la troisième sous-unité de 2,2'-bpy.....	65
Figure 3.11 – Complexes métalliques de Ru(II) 2a-c.	65
Figure 3.12 – Espèces hétérométalliques Ru(II)/Pt(II) et Ru(II)/Os(II).....	67
Figure 3.13 – Spectre RMN ¹H des composés 2a, 2b et 2c.	68
Figure 3.14 – Voltampérogramme du complexe 2a obtenu dans le DMF à une vitesse de balayage de 50 mv/s.....	70
Figure 3.15 – Spectres d'absorption des complexes 2a -2e et Ru(2,2'-bpy)₃(PF₆)₂ en solution.	72
Figure 3.16 – Zoom sur la bande MLCT des spectres d'absorption des complexes 2a-2e	73
Figure 3.17 – Résultats des tests préliminaires de l'espèce 2d pour la production d'hydrogène.....	76
Figure 3.18 – Résultats des tests préliminaires de l'espèce 2b pour la production d'hydrogène.....	77
Figure 3.19 – Schéma d'une molécule « tout-en-un ».	79
Figure 3.20 – Complexe tris-(Re(CO)₃Br).....	79

Figure 3.21 – Représentation des orientations possibles des atomes de brome du complexe 2f dans l'espace.....	80
Figure 3.22– Boîte moléculaire hexamétallique.....	80
Figure 4.1 - Topologies adoptées par les polymères de coordination	95
Figure 4.2 - Exemples de polymères de coordination ayant des ligands de type terpyridine.....	97
Figure 4.3 – Étape finale de la synthèse par étapes d'un macrocycle hétérométallique intégrant 2 types de ligands.	98
Figure 4.4 – Synthèse multi-étapes d'un complexe heptanucléaire de Ru(II)99	
Figure 4.5 – Polymères de type dos-à-dos hétérométalliques.....	100
Figure 4.6 – Ligand dos-à-dos de type bisterpyridine.....	100
Figure 4.7 – Complexes homo- et hétéronucléaires de Ru^{II} et Os^{II}.....	101
Figure 4.8 – Synthèse du ligand 1,4-bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)-benzène.	102
Figure 4.9 - Synthèse du précurseur 1-(pyrimidin-2-yl)éthanone	103
Figure 4.10 - Synthèse du ligand 1,4-bis(2',6'-di(pyrimidin-2-yl)pyridin-4-yl)-benzène.	103
Figure 4.11 - Effet de la concentration en Ru(III) sur le rendement de l'espèce mononucléaire.	106
Figure 4.12 - Comparaison des spectres RMN ¹H de l'espèce binucléaire, la réaction brute à 0.50 mM de RuCl₃, la réaction brute à 0.25 mm de RuCl₃ et l'espèce mononucléaire.	107
Figure 4.13 – Effet de l'ajout d'un agent déchlorinant lors de la formation du complexe mononucléaire de Ru(II).....	108
Figure 4.14 – Synthèse des complexes homonucléaires mono-Ru et bis-Ru.	109

Figure 4.15 – Synthèse du complexe homonucléaire tris-Ru.....	111
Figure 4.16 – Diagramme de Jablonski des complexes polypyridines de Ru(II) et d’Os(II).....	112
Figure 4.17 – Synthèse du complexe homonucléaire mono-Os.	113
Figure 4.18 – Synthèse du complexe hétéronucléaire de Ru^{II}/Os^{II}.	114
Figure 4.19 - Comparaison des spectres RMN ¹H de 3a-3c.....	115
Figure 4.20 - Système numérique d’attribution des signaux pour les protons des complexes 3a et 3d.....	116
Figure 4.21 – Comparaison des spectres DOSY de 3a-3c dans le DMSO-d₆. .	117
Figure 4.22 – Comparaison des potentiels de réduction de l’espèce 3a et 3b.	120
Figure 4.23 – Spectres d’absorption des complexes 3a-3e en solution.	122
Figure 4.24 – Corrélation linéaire du déplacement hyperchromique en fonction de la quantité de métaux dans les polymères homonucléaires de Ru(II).	123
Figure 4.25 – Comparaison des spectres d’émission des espèces mono-Ru et tris-RuOsRu.	125
Figure 4.26 – Représentation des différentes espèces possibles lors de la synthèse de l’espèce mononucléaire d’iridium.	127
Figure 4.28 – Espèces tris- et pentamétalliques de type Re(I)/Ru(II) et Re(I)/Ru(II)/Os(II).....	128
Figure 5.1 – Dérivés du ligand tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine.....	151
Figure 5.2 – Synthèse du dendrimère-G1 par une approche convergente et divergente.	152

Figure 5.3 – Dendrimère-G0 à point d’encrage multiple pouvant permettre la fonctionnalisation d’une surface de TiO_2 dans le cadre de la production directe d’électricité à partir d’une cellule solaire à colorant (DSSC)..... 153

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 – Caractéristiques thermodynamiques pour la conversion d'énergie solaire en énergie chimique.....	3
Tableau 2.1 – Données cristallographiques de l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique, obtenu à 90K	28
Tableau 2.2 – Données cristallographiques de l'acide heptanoïque, obtenu à 90K	31
Tableau 2.3 – Données cristallographiques de l'acide palmitoléique, obtenu à 90K	35
Tableau 2.4 – Données cristallographiques de l'acide pétrosélinique, obtenu à 90K	38
Tableau 2.5 – Données cristallographiques de l'acide ricinoléique, obtenu à 90K	41
Tableau 2.6 – Données cristallographiques du DHA, obtenu à 90K	44
Tableau 3.1 – Propriétés redox du ligand et des complexes 2a-e.	69
Tableau 3.2 – Données spectroscopiques pour le ligand et les complexes 2a-2e en solution dans l'acétonitrile.	74
Tableau 3.3 – Données spectroscopiques pour le ligand et les complexes 2a-e en solution (suite).....	75
Tableau 4.1 – Attribution des signaux obtenus par spectroscopie RMN ¹ H pour les complexes mononucléaires de Ru(II) et Os(II).....	116
Tableau 4.2 – Coefficients de diffusions mesurés.....	117
Tableau 4.3 – Résumé des différentes espèces observées en spectrométrie de masse à haute résolution.....	118
Tableau 4.4 – Résumé des propriétés Redox des complexes linéaires.	121

Tableau 4.5 – Transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$ des complexes homo- et hétéronucléaire.	122
Tableau 4.6 – Transitions de type MLCT des complexes homo- et hétéronucléaire.	123
Tableau 4.7 – Propriétés optiques des complexes homo- et hétéronucléaires... ..	124

Liste des abréviations

Å	Angström
Δ	chauffage
δ	déplacement chimique (en ppm)
EA	analyse élémentaire
bpy	2,2'-bipyridine
br	broad
cif	crystallographic information file
COSY	correlation spectroscopy
d	doublet
DCM	dichlorométhane
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DHA	acide docosaheptaénoïque
Éq.	équation
équiv.	équivalents
EtOH	éthanol
Et ₂ O	diethyl éther
ESI	electrospray ionisation
GooF	goodness of fit
HOMO	highest occupied molecular orbital
J	constante de couplage
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	métal
m	multiplet
MC	metal-centred
MLCT	metal-to-ligand charge-transfer
HR-MS	spectrométrie de masse à haute résolution
m/z	mass /charge
MeCN	acétonitrile

MeOH	méthanol
NMR	nuclear magnetic resonance
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program
py	pyridine
R	Structure factor ($\sum F_o - F_c / \sum F_o $)
t	triplet
tpy	2,2':6':2''-terpyridine
trz	1,3,5-triazine
4-tpt	2,4,6-tris(4'-pyridyl)-1,3,5-triazine

Remerciements

I would like to thank my research director, Pr. Garry S. Hanan, who gave me the chance to pursue my studies at the M. Sc. level. His strong knowledge of chemistry, his useful advice and the motivation he gave me all along my studies were of great help and will be an inspiration for my future.

I would also like to thank my co-workers in the laboratory, especially Amlan K. Pal for the support he gave me when I was still an undergraduate student as well as Mihaela Cibian, Daniel Chartrand, André Bessette and Élodie Rousset for the useful discussions and advice about chemistry. Some of the work reported in here would not have been possible without the internship students I had the chance to supervise during my studies, particularly Félix Lussier, the instigator of the project presented in Chapter III.

The entire inorganic chemistry groups at the Université de Montréal were of a great help, especially for the Inorganic Meetings which helped me to develop a more critical approach to my work. Thanks to Pr. Frank Schaper, Pr. Christian Reber as well as Pr. Davit Zargarian and all their students.

I'd like to thank all the people from Université de Montréal for their help, particularly Karine Venne, Alexandra Furtos and Marie-Christine Tang from the mass spectrometry laboratory, Cédric Malveau and Antoine Hamel from the NMR service, Michel Simard and Thierry Maris for their continuous help and useful advice in the resolution of crystallographic data, Elena Nadezhina and Francine Bélanger-Gariépy from the elemental analysis laboratory and, finally, Hugette Diné from the teaching lab for her support.

I also had the chance to make an internship at the University of Tokyo in Japan, with Pr. Makoto Fujita, under supervision of Dr. Inokuma. I would like to thank both Pr. Fujita and his group for welcoming me in their group.

I would like to thank my colleagues and friends here in Université de Montréal, Alexandre Therrien for useful discussion, Sophie Bishop and Augusto Cesar Hernandez Perrez for his advice in organic chemistry.

Finally, last but not least, I would like to thanks Sabrina Haslam for being so patient with me during all my studies, I love you.

«On the arid lands there will spring up industrial colonies without smoke and without smokestacks; forests of glass tubes will extend over the plains and glass buildings will rise everywhere; inside of these will take place the photochemical processes that hitherto have been the guarded secret of the plants, but that will have been mastered by human industry which will know how to make them bear even more abundant fruit than nature, for nature is not in a hurry and mankind is. And if in a distant future the supply of coal becomes completely exhausted, civilization will not be checked by that, for life and civilization will continue as long as the sun shines!»

Giacomo Ciamician
The Photochemistry of the Future, *Science* **36**, 385-394

Chapitre I : Introduction

1.1 Bilan énergétique

Les besoins énergétiques de l'homme ne datent pas d'hier. À travers le temps, nous avons su développer de nouvelles technologies afin de nous adapter à la croissance démographique et économique. La révolution énergétique du 19e siècle est d'ailleurs à l'origine de l'ère moderne telle que nous la connaissons. Cependant, ce monde automatisé a un coût : une demande énergétique qui, avec l'explosion démographique du dernier siècle, augmente à un rythme effarant comme le démontre la **Figure 1.1**.^[1,2] Comme il est possible de le voir une hausse de la consommation énergétique mondiale d'environ 80 % a été enregistrée sur une période d'environ 50 ans (1960-présent), et ce malgré les deux chocs pétroliers des années 1970.

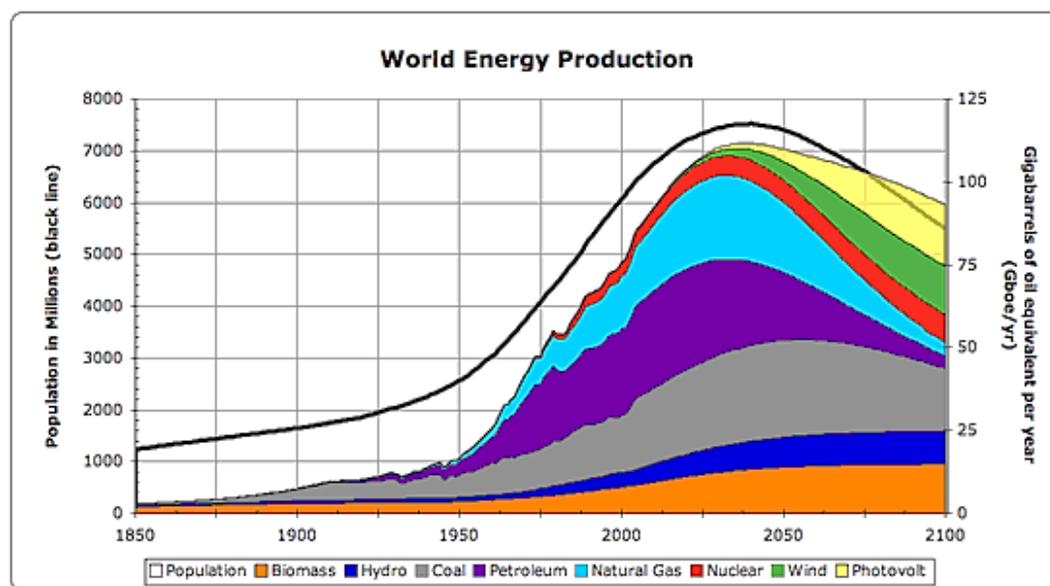


Figure 1.1 – Évolution de la demande énergétique mondiale.^[1]

Plus récemment, même avec les nouveaux soubresauts du marché pétrolier de 2004 et les nombreuses évidences de causes à effets sur le réchauffement climatique provoqué par les gaz à effet de serre, aucune solution viable, propre et sécuritaire n'a encore été développée afin de remplacer les dérivés du pétrole. L'enjeu est démesuré : une population de plus de 7 milliards d'habitants en dépend. Face aux enjeux planétaires générés par l'augmentation croissante de la demande énergétique mondiale, le monde du 21^e siècle n'a d'autre choix que de tenter de relever ce défi scientifique, technologique, économique et politique.

1.2 Approches et solutions envisageables

Diverses approches ont été proposées : l'implantation de parcs éoliens, l'hydroélectricité, l'utilisation de carburants à base de biomasse, etc. Cependant, de toutes ces alternatives aucune ne semble viable à long terme, soit parce qu'elles sont aussi polluantes, trop peu efficaces ou inadéquates à grande échelle. Toutefois, une alternative serait l'utilisation de l'énergie solaire. Le flux annuel d'énergie solaire reçu sur terre est d'environ 1.34×10^{21} kcal, excédant par un facteur 10^4 la consommation mondiale annuelle en énergie.^[3]

L'énergie solaire est une alternative écologique idéale, mais différents facteurs empêchent actuellement son utilisation à son plein potentiel^[3] :

- 1- Le flux énergétique dépend des conditions météorologiques, de la saison et, évidemment, est fonction de l'heure de la journée.
- 2- Afin d'être utilisable, l'énergie lumineuse doit tout d'abord être transformée sous une forme pratique pour être utilisée.
- 3- L'emplacement géographique est également un facteur important à considérer puisque, par exemple, le nombre d'heures d'ensoleillement n'est pas le même aux pôles qu'à l'équateur.

Nous devons donc développer des approches pouvant nous permettre de remédier à ces problèmes. Plusieurs voies sont envisageables. Parmi celles-ci, les cellules photovoltaïques permettant la conversion directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique, ainsi que la biomimétique des systèmes de photosynthèse naturelle, semblent les avenues de recherche les plus prometteuses. Cependant, les systèmes fonctionnels existants ne sont pas efficaces : une bonne partie de l'énergie générée non utilisée se trouve donc perdue. Une solution à ce problème serait de stocker le surplus généré, par exemple en convertissant l'énergie solaire en énergie chimique, et ce en utilisant idéalement de l'eau et des gaz abondants dans l'atmosphère afin d'obtenir des produits à haute capacité énergétique. Le **Tableau 1.1** résume certaines des réactions envisageables.^[3-6]

Tableau 1.1 – Caractéristiques thermodynamiques pour la conversion d'énergie solaire en énergie chimique.

Réactions chimiques	n^a	ΔG°_{298} (kcal/mol)	ΔG°_{298} (par e ⁻ , eV)
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$	2	56.71	1.23
$2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	8	195.54	1.06
$2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2$	6	167.92	1.21
$3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2$	12	318.34	1.15
$3/2 \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + 3/4 \text{O}_2$	3	81.09	1.17
$2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$	4	181.33	1.97

^a Nombre d'électrons transférés

1.3 Thermodynamique de la production du dihydrogène

Tout d'abord, il est important de comprendre la complexité de la réaction menant à la formation du dihydrogène.^[7]



Parmi ces réactions, les réductions à un et deux électrons (Éqs. 2 et 4) sont thermodynamiquement très défavorables, menant à des vitesses de réaction si lentes que, même si n'importe quelle espèce plus réductrice que le couple redox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ devrait en théorie générer de l'hydrogène, la réaction ne se fait pas sans la présence d'un catalyseur. Ce catalyseur doit donc jouer plusieurs rôles, entre autres celui d'être en mesure de stabiliser les espèces intermédiaires instables de l'atome d'hydrogène (tel que $\cdot\text{H}$ et :H^-). À ce titre, l'utilisation de complexes métalliques semble une approche raisonnable étant donné la facilité de certains éléments à coordonner des hydrures ainsi que des molécules d'hydrogène, deux espèces aux antipodes, l'une très réactive et l'autre inerte d'un point de vue chimique. Une alternative à la génération de ces espèces serait de procéder à l'hydrolyse de l'eau afin de générer O_2 et H_2 .^[2-3, 8-9]



Dans ce schéma, P680 et P700 absorbent l'énergie solaire et se retrouvent dans un état excité ($P680^*$ et $P700^*$). Une fois à l'état excité, ces molécules perdent un électron et se retrouvent dans un état oxydé, $P680^+$ et $P700^+$. Une cascade de transferts électroniques s'ensuit : d'un côté, l'eau se fait réduire par un complexe de manganèse afin d'ultimement retrouver P680 à son état initial. De l'autre côté, le transfert se poursuit jusqu'au centre réactionnel où se produit la réduction du CO_2 et sa conversion finale. Cependant, ces processus ne se produisent pas en dehors des organismes vivants par une simple irradiation lumineuse.

1.5 Photosynthèse artificielle

Le concept de la photosynthèse artificielle est essentiellement d'imiter les processus retrouvés à l'état naturel, c'est-à-dire de convertir l'énergie solaire en énergie chimique. Pour ce faire, Balzani a proposé un schéma d'un système photosynthétique (**Figure 1.3**).^[9, 12]

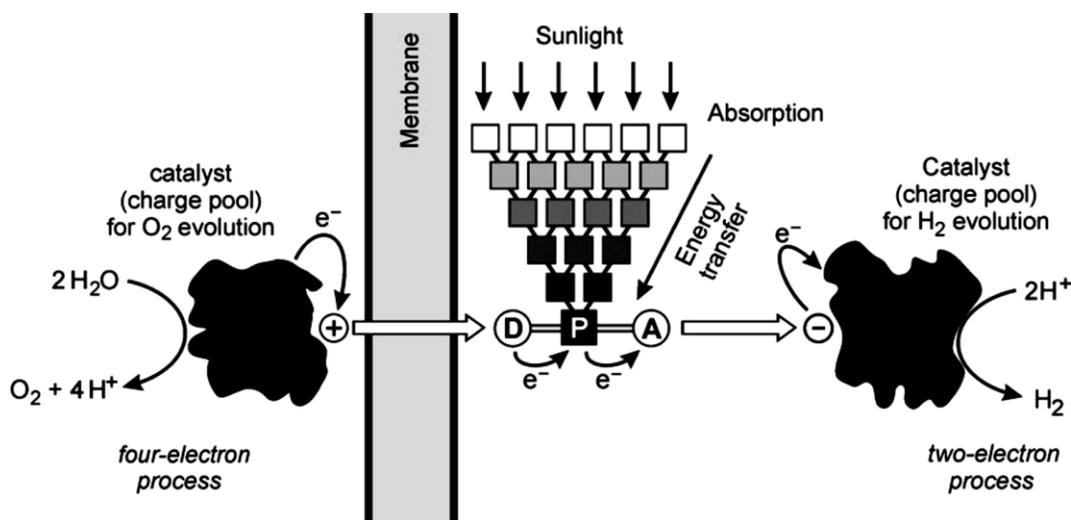


Figure 1.3 – Schéma d'un système photosynthétique artificiel.^[9, 12]

Dans le cadre de ce mémoire de recherche, nous avons choisi d'explorer la chimie des polymères de coordination afin de générer de nouvelles antennes moléculaires permettant la capture de l'énergie solaire et sa conversion subséquente en énergie chimique. Parmi les approches envisagées afin de récolter l'énergie solaire, l'auto-assemblage de molécules d'une façon ordonnée permet notamment la création de supramolécules aux propriétés amplifiées. Bien que le **Chapitre II** ne soit pas directement relié au projet principal, nous avons eu l'opportunité unique d'obtenir l'expertise du groupe de recherche du Pr. Fujita en matière d'auto-assemblage lors d'un stage de recherche à l'Université de Tokyo. Ce chapitre traite de la formation d'un réseau de coordination tridimensionnel cristallin obtenu par auto-assemblage, de l'encapsulation d'acide gras et de la résolution subséquente de la structure cristalline de ces composés, qui cristallisent difficilement dans des conditions normales au laboratoire.

Afin de récolter l'énergie solaire, d'autres approches que l'auto-assemblage seront utilisées, notamment la formation de dendrimères homo- et hétérométalliques (**Chapitre III**) ainsi que par l'obtention de polymères linéaires (**Chapitre IV**). Les ligands utilisés dans la formation des complexes sont de type polypyridines, principalement de type 2,2'-bpy et 2,2' :6',2''-terpyridines. Différents métaux de transition seront étudiés afin d'optimiser le domaine d'absorption de l'énergie solaire. Plus particulièrement, le ruthénium et l'osmium, des métaux reconnus pour leurs propriétés optiques et électroniques lorsque coordonnés, seront utilisés, parfois en combinaison au platine afin d'étudier la photoconversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique.

1.6 Bibliographie

- [1] Cobb, L., *The Quaker Economist*, **2007**, 7, 1
- [2] Lewis, N. S. & Nocera, D. G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 15729-15735 (2006).
- [3] *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Grätzel, M., Academic Press, New York, NY, 1983.
- [4] Sartorel, A., Bonchio, M., Campagna, S. & Scandola, F., *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2262-2280 (2013).
- [5] Styring, S., *Faraday Discuss.* **155**, 357-376 (2012).
- [6] Concepcion, J. J., Jurss, J. W., Brennaman, M. K., Hoertz, P. G., Pratocinio, A. O. T., Iha, N. Y. M., Templeton, J. L. & Meyer, T. J., *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1954-1965 (2009).
- [7] Sutin, N., Creutz C. & Fujita, E., *Comments Inorg. Chem.* **19**, 67-92 (1997).
- [8] McConnell, I., Li, G. & Brudvig, G. W., *Chem. Biol.* **17**, 434-447 (2010).
- [9] Balzani, V., Credi, A. & Venturi, M., *ChemSusChem*, **1**, 26-58 (2008).
- [10] Sauer, K., *Acc. Chem. Res.*, **13**, 249-256 (1980).
- [11] Orr, L. G., *Photosynth. Res.*, **105**, 167-200 (2010).
- [12] Balzani, V., Credi, A. & Venturi, M., *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **1**, 506-513 (1997).

Chapitre II : Éponges moléculaires

2.1 Introduction

La chimie supramoléculaire est un domaine en pleine expansion, où les interactions intermoléculaires (forces de van der Waals, interactions électrostatiques, liaisons hydrogènes, recouvrement π - π , effet hydrophobe, etc.) sont mises à profit afin d'assembler des structures moléculaires complexes. Plusieurs concepts importants sont à la base de cette chimie, tel que la sélectivité (Fischer, principe « lock-and-key », 1894), la reconnaissance moléculaire (Ehrlich, 1908) et le concept de supermolécule (Wolf, « Übermoleküle », 1937).^[1-3] Vers la fin des années 1960, Pedersen introduisit les notions de pré-organisation et d'effet « template », où il y décrit l'interaction entre divers polyéthers cycliques et des sels métalliques.^[4] Suivant ces résultats, Cram (1974) et Lehn (1978) introduisirent un nouveau champ d'étude de la chimie, où les interactions intermoléculaires sont utilisées entre deux ou plusieurs composantes afin de les lier ensemble.^[5-7] La chimie supramoléculaire était née.

Depuis ce temps, les interactions non covalentes furent utilisées afin de construire des complexes supramoléculaires, menant à l'obtention d'une large variété de structures. Ce sont les travaux de Fujita et Stang au début des années 1990 qui ont vraiment lancé le domaine de l'auto-assemblage.^[8-9] Ils utilisèrent les vecteurs directionnels des métaux de transition afin de créer des structures assemblées à deux dimensions (ex. polygones moléculaires),^[10-15] des structures à trois dimensions (ex. polyèdres auto-assemblés),^[16-23] des réseaux métal-organiques (traduit de l'anglais, Metal-Organic Framework, MOF),^[24-27] ainsi que des polymères de coordination.^[28-34] Il est possible que le but initial de la synthèse de tels matériaux assemblés reposât sur le défi de parvenir à créer des structures supramoléculaires auto-assemblées.

Cependant, il apparut rapidement aux yeux des chimistes que ces chefs-d'œuvre de l'architecture moléculaire pouvaient avoir plusieurs applications concrètes dans le cadre de notre vie quotidienne. L'encapsulation de molécules invitées à l'intérieur d'une cavité hôte n'est qu'un exemple parmi d'autres de telles applications.^[35-46]

De nos jours, les outils de caractérisation les plus utilisés en chimie de synthèse (tous les domaines de la chimie confondus) sont principalement la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire, la spectrométrie de masse et, évidemment, la détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X. Cette dernière méthode est sans équivoque la technique la plus puissante puisqu'elle donne l'opportunité au chimiste de « voir » l'arrangement atomique dans l'espace. Comparativement, la spectroscopie RMN et la spectrométrie de masse donnent des informations qui parfois, peuvent être mal interprétées par le chimiste, même le plus expérimenté et le plus qualifié soit-il.

Cependant, la diffraction des rayons X possède ses propres limites. Ainsi, une molécule à analyser à l'aide de cette technique doit être dans un état cristallin. Si l'espèce est amorphe, cette technique ne peut être utilisée afin de déterminer la structure moléculaire du composé. Évidemment, plusieurs espèces cristallisent facilement. Cependant, certaines classes de molécules telles que les composés huileux, les espèces supramoléculaires, les protéines, etc., sont extrêmement difficiles à cristalliser. En fait, la plupart du temps, les tentatives effectuées par le chimiste entraînent la perte d'un temps précieux à essayer de trouver les bonnes conditions de cristallisation, et mènent souvent à une bonne dose de frustration.

Malgré les standards élevés que nous retrouvons dans d'autres sphères de la chimie (ex. la précision et la répétabilité d'une technique analytique, les rendements élevés d'une synthèse organique, etc.), les standards actuels des techniques de cristallisation sont faibles.

En fait, les chimistes ont généralement accepté l'aspect erratique des techniques de cristallisations actuelles et, jusqu'à maintenant, la technique « essai/erreur » est la plus fiable pour obtenir des cristaux de qualité pouvant être assujettis à la diffraction des rayons X.

À ce stade, une question se pose : quelle est la relation entre la chimie supramoléculaire et la cristallographie ? Afin de répondre à cette question, nous devons étudier les prémisses de ces deux domaines respectifs. De façon usuelle, sauf quelques exceptions, un cristal peut être défini comme étant un matériau dans lequel tous les atomes sont placés de façon ordonnée dans un modèle qui se répète à l'infini dans l'espace. Comme il est possible de voir à la **Figure 2.1**, une définition similaire peut être appliquée aux réseaux de coordination réguliers, où dans ce cas, c'est une molécule complète qui est ordonnée de façon régulière.[†]

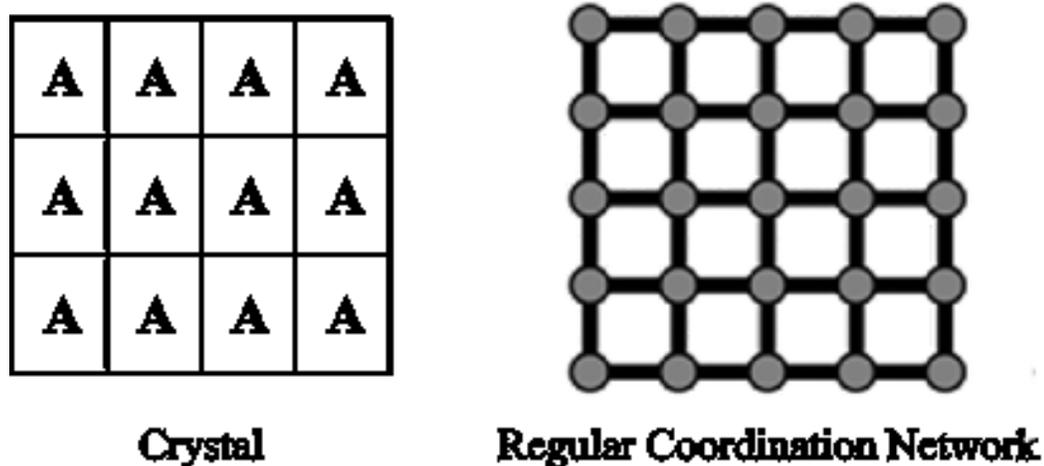


Figure 2.1 – Morphologie d'un cristal et d'un réseau de coordination régulier.

[†] Jusqu'en 1992, la définition cristallographique d'un cristal était « un matériau dans lequel les atomes sont arrangés dans un motif régulier qui se répète. » Cependant, la découverte des quasi-cristaux par Shetchman en 1982,^[47] et la limitation de cette définition sur la symétrie qu'un cristal peut adopter mena à sa modification en « un matériau possédant un patron de diffraction net. »^[48]

Au cours des 20 dernières années, plusieurs réseaux de coordination à deux et trois dimensions ont été développés. Par exemple, comme illustré à la **Figure 2.2**, en modifiant l'ion métallique du désormais célèbre carré moléculaire de Fujita, le même groupe de recherche fût en mesure de développer un réseau bidimensionnel infini.^[49-50]

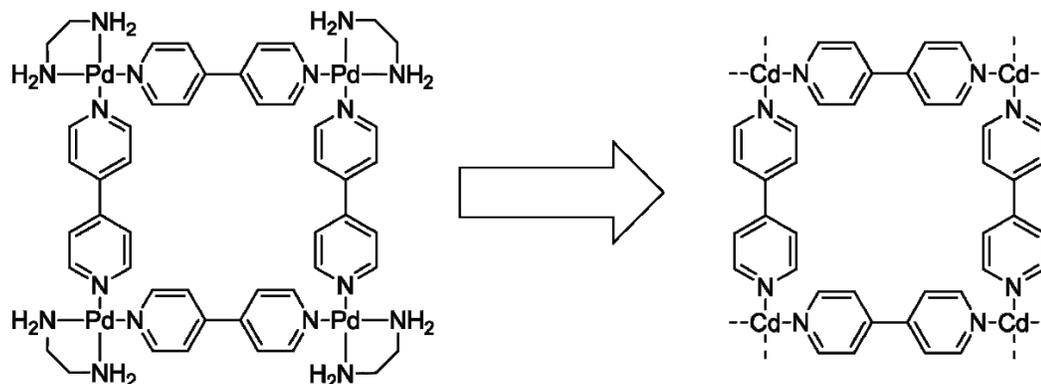


Figure 2.2 – Carré moléculaire auto-assemblé et réseau de coordination bidimensionnel de Fujita.

Une procédure similaire peut également être appliquée afin d'obtenir des réseaux tridimensionnels. Par exemple, au milieu des années 1990, le groupe de recherche du Pr. Fujita présenta la synthèse d'un complexe régulier octaédrique de palladium.^[51] Comme dans le cas précédent, en remplaçant l'ion métallique pour du Co(II), un réseau régulier en trois dimensions fût obtenu (**Figure 2.3**).^[52]

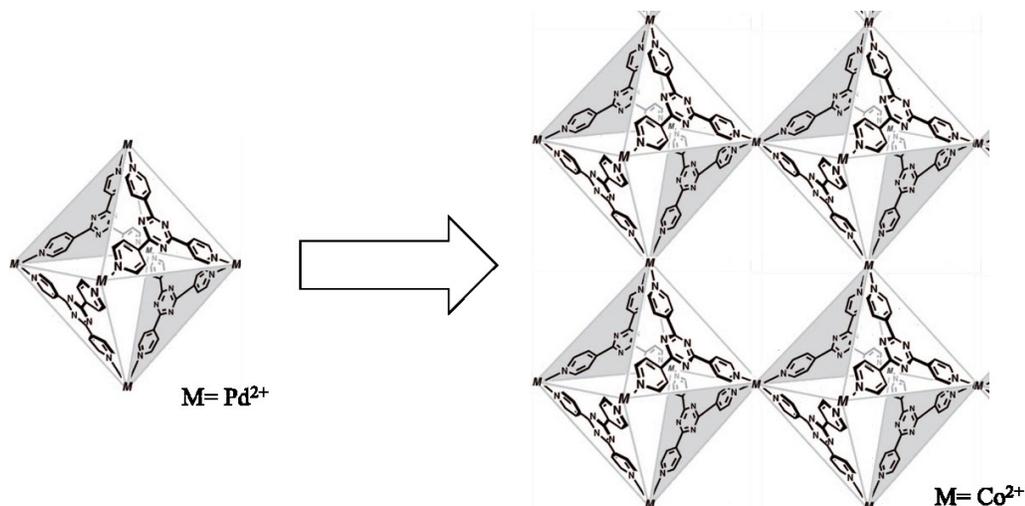


Figure 2.3 – Auto-assemblage octaédrique et réseau de coordination tridimensionnel de Fujita.

Il semble que ces systèmes supramoléculaires, obtenus à partir de réactifs courants, cristallisent facilement et sont stables sous différentes conditions. Par exemple, il a été rapporté dans la littérature qu'il est possible d'échanger le solvant à l'intérieur des pores de ce type de système et qu'une encapsulation subséquente d'une molécule invitée soit réalisable, le tout sans perte de cristallinité.^[52] Cependant, il est à noter que ce ne sont pas tous les réseaux métal-organiques (MOFs) qui peuvent procéder à ce type d'encapsulation.

Les MOFs peuvent être divisés en différentes classes, basées sur les caractéristiques de leurs domaines. Un « domaine de triage » caractérise les MOFs dont les pores agissent comme un tamis moléculaire, c'est-à-dire que ces matériaux discriminent les molécules y pénétrant en fonction de leur taille et de leur forme respective. Comme illustré à la **Figure 2.4**, de tels matériaux trouvent applications notamment dans le domaine de la séparation de gazs, où, par exemple, par sa petite taille le dihydrogène pourrait passer à travers les pores, tandis que le dioxyde de carbone et le méthane seraient bloqués étant donné leur taille respective.^[53]

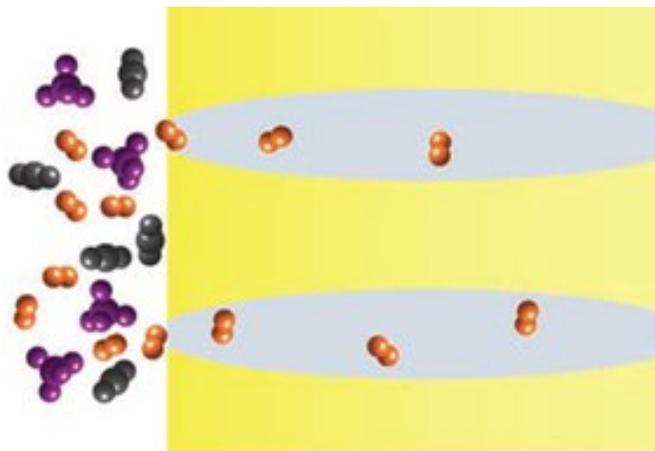


Figure 2.4 – Représentation schématique d'un domaine de triage.^[55]

Le « domaine de recouvrement » reflète plutôt l'habilité de ce type de matériaux à pouvoir accommoder de petites molécules via des interactions non covalentes (ponts hydrogène, interactions hydrophobes, etc.). Ce faisant, les molécules invitées sont compactées et distribuées d'une manière aléatoire afin de couvrir un maximum de l'espace disponible (Figure 2.5). Ce type de MOFs est particulièrement intéressant pour des applications de stockage de gaz afin d'être utilisé dans des véhicules propulsés à l'hydrogène ou encore pour encapsuler le CO₂ émanant des cheminées et des pots d'échappement.^[54]

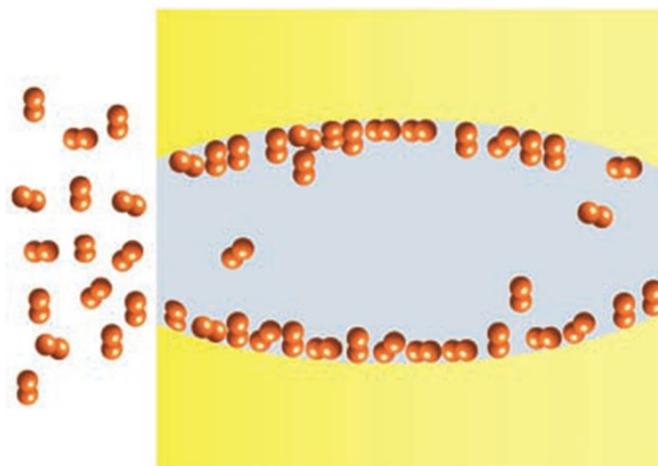


Figure 2.5 – Représentation schématique d'un domaine de recouvrement.^[55]

Finalement, en 2009, le groupe de Stoddart et Yaghi proposèrent une nouvelle génération de MOFs possédant des « domaines actifs » (**Figure 2.6**), intégrant des propriétés retrouvées dans les deux types de domaines présentés ci-haut. Tel que décrit par les auteurs, cette nouvelle génération de MOFs possède des pores qui combinent des éléments de reconnaissance de forme, de taille ainsi qu'électronique des molécules invitées, permettant d'introduire de l'ordre comparativement aux MOFs conventionnels.

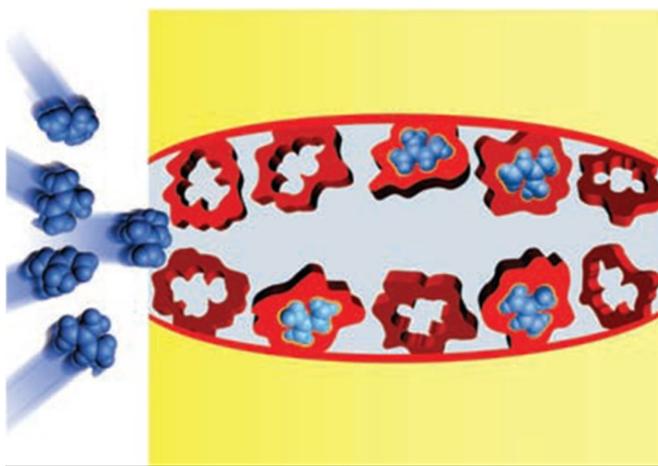


Figure 2.6 – Représentation schématique d'un domaine actif.^[55]

Afin de prouver l'existence de ces nouveaux domaines, Yaghi et Stoddart réalisèrent une expérience intéressante. Le MOF-1001, tel que présenté à la **Figure 2.7** est obtenu à l'état cristallin. Ce dernier fût plongé dans une solution contenant la molécule invitée, soit le méthylviologène. Après quelques minutes, un changement de coloration du cristal fût observé, sans toutefois perdre de sa cristallinité. L'analyse subséquente par diffraction des rayons X a permis de résoudre la structure cristalline du MOF-1001 renfermant la molécule invitée.

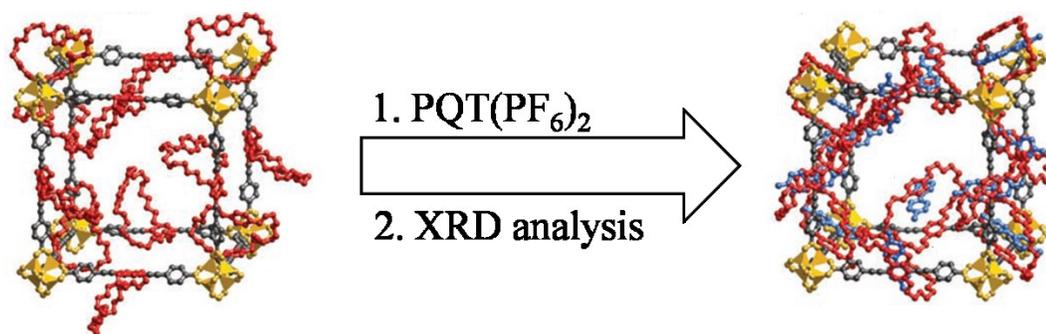


Figure 2.7 – Structure cristalline du MOF-1001 avant et après l'inclusion de la molécule invitée.

L'idée du groupe de recherche du Pr. Fujita repose sur l'utilisation d'un réseau de coordination cristallin robuste qui puisse permettre l'encapsulation de molécules invitées via des interactions simples à l'intérieur de la cavité. Le défi qu'il s'est donné est de pouvoir résoudre la structure cristalline de composés qui sont difficiles à cristalliser dans des conditions normales au laboratoire (ex. composés huileux, supramolécules, etc.) ou de composés dont la disponibilité est restreinte (ex. produits naturels, produits de dégradation, impuretés, etc.).^[56]

À la fin des années 2000, le groupe Fujita fit la synthèse d'un réseau de coordination biporeux où une « cartouche », le triphénylène, était intercalée à l'intérieur des pores, sans toutefois être liée de façon covalente au réseau.^[57-58]

L'avantage de cette cartouche repose sur le fait qu'elle peut être modifiée sans introduire de modification structurelle au réseau lui-même, ce qui est peu commun. En introduisant différentes fonctionnalités sur la cartouche, il devient alors possible de fonctionnaliser les cavités, afin d'y générer différents types d'environnement. Par exemple, une cartouche fonctionnalisée avec un groupement phénol mènera à des pores dont l'environnement est plutôt acide tandis qu'une fonctionnalisation avec un groupement aminé permettra d'obtenir un environnement basique.^[59-62]

L'intérêt de la fonctionnalisation est d'éventuellement permettre une meilleure reconnaissance des molécules invitées afin de limiter le désordre à l'intérieur des cavités et, ainsi, pouvoir procéder à des études de diffraction des rayons X. Le présent chapitre portera sur la synthèse d'un réseau de coordination biporeux fonctionnalisé, l'encapsulation de différents acides gras et l'analyse structurale par diffraction des rayons X.

2.2 Résultats et discussion

Comme mentionné auparavant, différents acides gras ont été sélectionnés afin d'être encapsulés dans les éponges moléculaires obtenues. Le choix de cette classe de molécule ne fut pas le fruit du hasard. En fait, ces molécules ont été choisies étant donné qu'elles cristallisent rarement dans des conditions expérimentales normales du laboratoire. En effet, la présence de longues chaînes alkyles pousse ces molécules à former des huiles qui ne cristallisent que sous des conditions très spécifiques.

Six acides gras ont été choisis selon des critères de sélection spécifiques. Tout d'abord, l'emphase a été mise sur la longueur de la chaîne alkyle : courte (moins de 6 atomes de carbone), moyenne (6 à 12 atomes de carbone), longue (13 à 21 atomes de carbone) et, finalement, très longue (22 atomes de carbone et plus).

Il est important de mentionner que le degré de difficulté du projet est lié de façon intrinsèque à la longueur de la chaîne alkyle. En effet, puisque cette dernière est très

flexible, plusieurs conformations différentes sont à prévoir à l'intérieur de la cavité, menant à un désordre modéré à extrême lors de la résolution de la structure cristalline.

Des acides gras présentant différents degrés d'insaturation ainsi que différentes fonctionnalisations ont été choisis (**Figure 2.8**). Évidemment, une attention particulière a été portée à la sélection des acides gras dont la structure cristalline était inconnue dans la littérature afin de contribuer au développement des bases de données cristallographiques existantes.

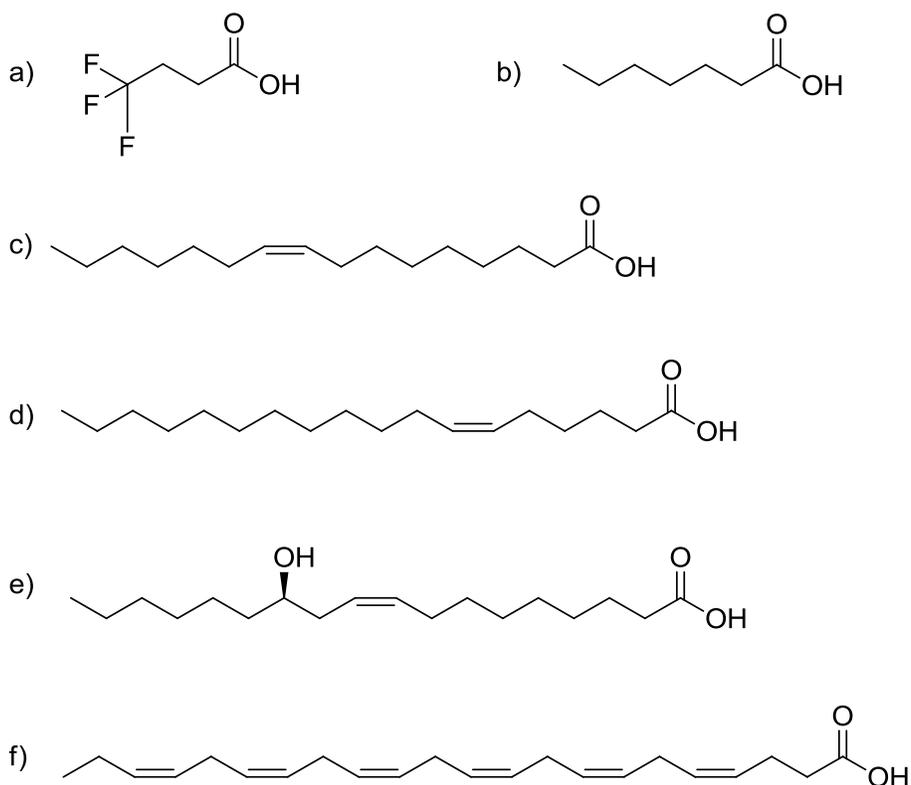


Figure 2.8 – Représentation structurale des différents acides gras encapsulés : a) acide 4,4,4-trifluorobutyrique, b) acide heptanoïque, c) acide palmitoléique, d) acide pétrosélinique, e) acide ricinoléique et f) DHA

Le premier acide gras choisi est l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique, possédant une chaîne alkyle courte ainsi qu'une fonctionnalisation (-CF₃). Au meilleur de nos

connaissances, aucune mention n'est faite dans la littérature quant à la cristallisation d'acides gras fluorinés, ce qui en fait un candidat idéal pour ce genre d'étude afin de déterminer l'étendue du potentiel d'application de cette technique d'analyse.

Dans notre recherche d'un acide gras possédant une chaîne alkyle de longueur moyenne, nous n'avons malheureusement pas réussi à trouver un candidat dont la structure était inconnue dans la littérature. Cependant, afin de prouver l'efficacité de la méthode, nous avons sélectionné un acide gras très simple dont la structure cristallographique est déjà rapportée dans la littérature. L'acide heptanoïque, ne possédant ni insaturation, ni groupement fonctionnel a donc été choisi.

Trois acides gras possédant une longue chaîne alkyle furent également choisis : l'acide palmitoléique (16 atomes de carbone), l'acide pétrolélinique et l'acide ricinoléique (18 atomes de carbone dans les deux cas), tous trois étant des acides gras monoinsaturés. Un aspect intéressant de l'acide ricinoléique est la présence d'un groupement fonctionnel hydroxyle, rendant cet acide gras chiral.

Finalement, le dernier acide gras choisi est probablement le composé le plus complexe à être encapsulé dans cette étude. En effet, à cause de ses 22 atomes de carbone, l'acide (4Z, 7Z, 10Z, 13Z, 16Z, 19Z)-docosa-4, 7, 10, 13, 16, 19-hexaénoïque, plus communément connu sous l'abréviation "DHA", est un acide gras possédant une très longue chaîne alkyle ainsi qu'un total de six insaturations, ce qui en fait un composé très intéressant à être encapsulé.

2.2.1 Fonctionnalisation des cavités de l'éponge moléculaire

La fonctionnalisation des cavités dans les éponges moléculaires n'est pas une chose facile. En effet, l'introduction d'une modification très simple sur le ligand entrant dans la composition de l'éponge peut avoir des conséquences drastiques sur l'assemblage de la structure, menant souvent à l'obtention d'éponges complètement différentes. Cependant, les études antérieures effectuées dans le laboratoire Fujita ont démontré que l'incorporation de ligands triphénylène à l'éponge de type $[(ZnI_2)(4-TPT)]$ permet de fonctionnaliser les pores du système, tout en conservant la même structure du réseau poreux (**Figure 2.9**).

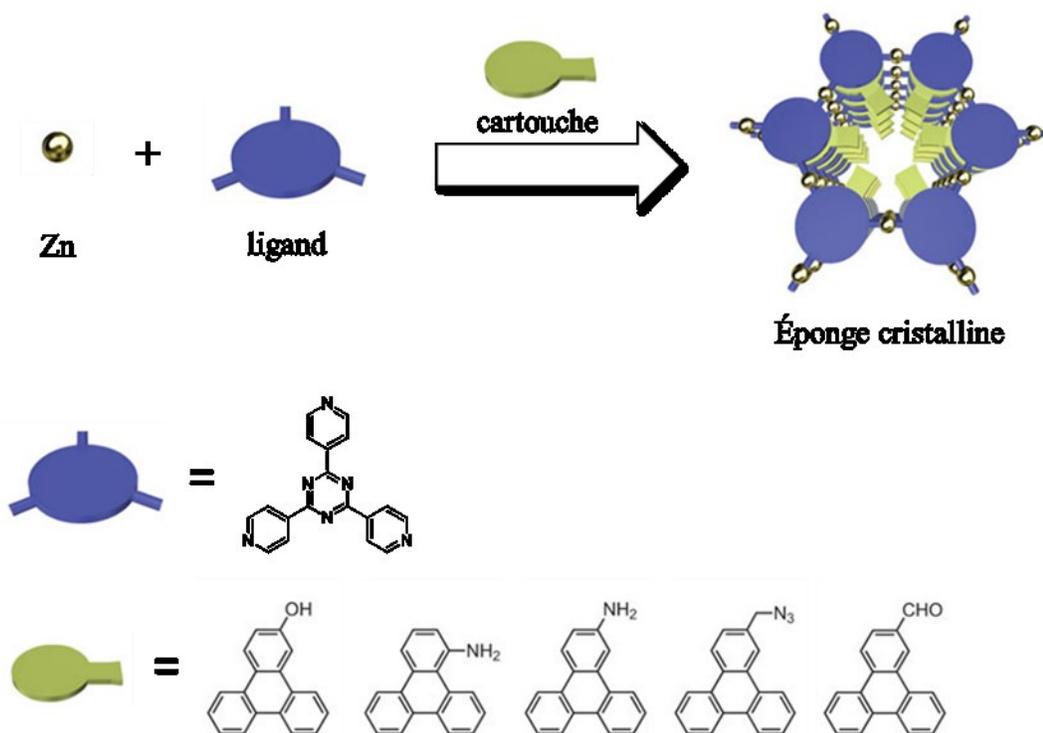


Figure 2.9 – Schéma de la synthèse modulaire des réseaux de coordination biporeux et exemple de cartouches utilisées. Adapté de la réf. 34.

La cartouche moléculaire à base de triphénylène a donc été modifiée de façon à créer des interactions favorables entre la cavité et la molécule invitée. Pour ce faire, nous avons choisi d'introduire des fonctions aminées sur la cartouche. Les interactions entre acide carboxylique et groupement aminés sont bien connues dans le domaine de la chimie et de la biochimie, puisque ce type d'interaction est essentiel au fondement de la vie, via la formation de protéines. Nous avons donc réfléchi à trois voies de stabilisation des molécules invitées. Tout d'abord, comme schématisé à la **Figure 2.10**, la voie la plus simple serait la formation d'interactions intermoléculaires, tel que la formation de ponts hydrogène entre la fonction carboxylique de l'acide gras et la fonction aminée de la cartouche.

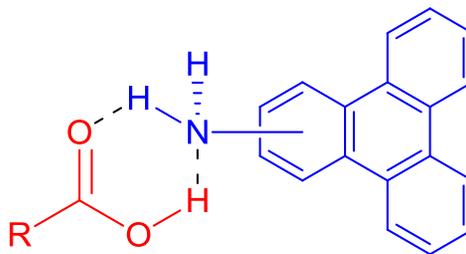


Figure 2.10 – Stabilisation de l'acide gras par des interactions faibles, tel que la formation de ponts hydrogène.

De façon alternative, la présence d'une base faible ainsi que d'un acide faible pourrait permettre la formation d'un co-cristal formé par la présence de ces deux entités. Ce type de procédé est déjà connu dans la littérature.^[63-65] Cependant, si ces voies ne sont pas suffisantes à la stabilisation des molécules invitées, une troisième voie d'encapsulation serait via la formation d'un lien covalent entre les deux fonctions par déshydratation, menant à l'obtention d'un amide. Des réactions similaires à l'intérieur même de la cavité ont déjà été rapportées auparavant.^[56-59] De plus, la formation de ce lien ne devrait pas modifier la configuration de la molécule encapsulée.

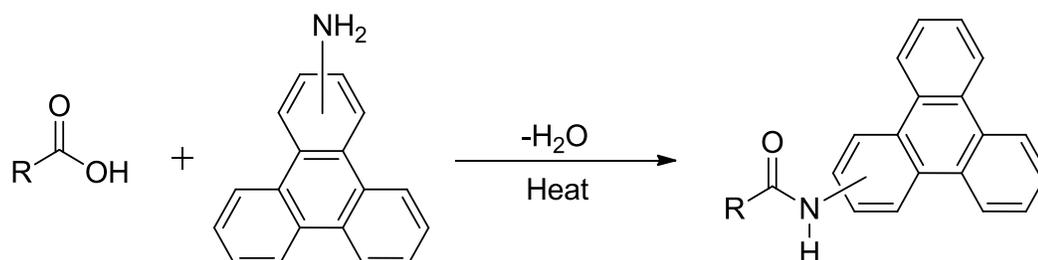


Figure 2.11 – Stabilisation de l'acide gras par la formation d'un lien covalent, tel que la formation d'un amide par un processus de déshydratation.

2.2.2 Synthèse de l'éponge moléculaire

Tel que mentionné ci-haut, la molécule hôte utilisée dans ces travaux est un réseau de coordination biporeux précédemment développé dans les laboratoires du Pr. Fujita. Ce réseau cristallise facilement après quelques jours à la température ambiante en laissant diffuser une solution méthanolique d'iodure de zinc dans une solution MeOH : nitrobenzene (1:4) contenant le ligand de type tris(pyridin-4-yl)-1,3,5-triazine et la cartouche 1-aminotriphénylène, tel qu'illustré à la **Figure 2.12**.

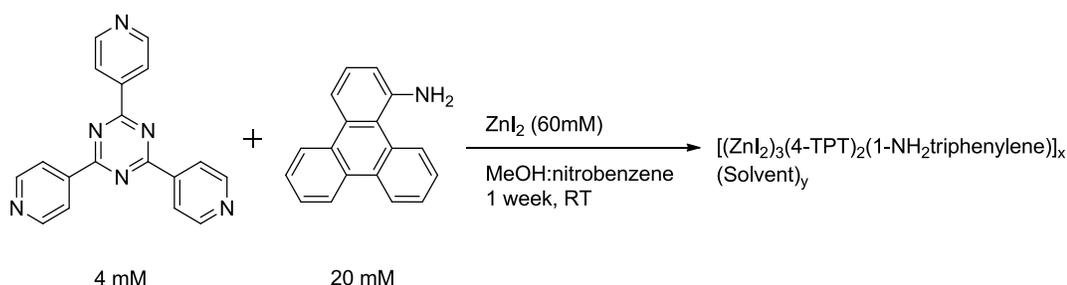


Figure 2.12 – Formation du réseau de coordination biporeux intercalant la cartouche de type 1-aminotriphénylène.

L'éponge moléculaire de type $[(ZnI_2)_3(4-TPT)_2(1\text{-aminotriphénylène})]$ comprend deux cavités infinies, l'une triangulaire (cavité A) et l'autre rectangulaire (cavité B), comme le démontre la **Figure 2.13**.^[60]

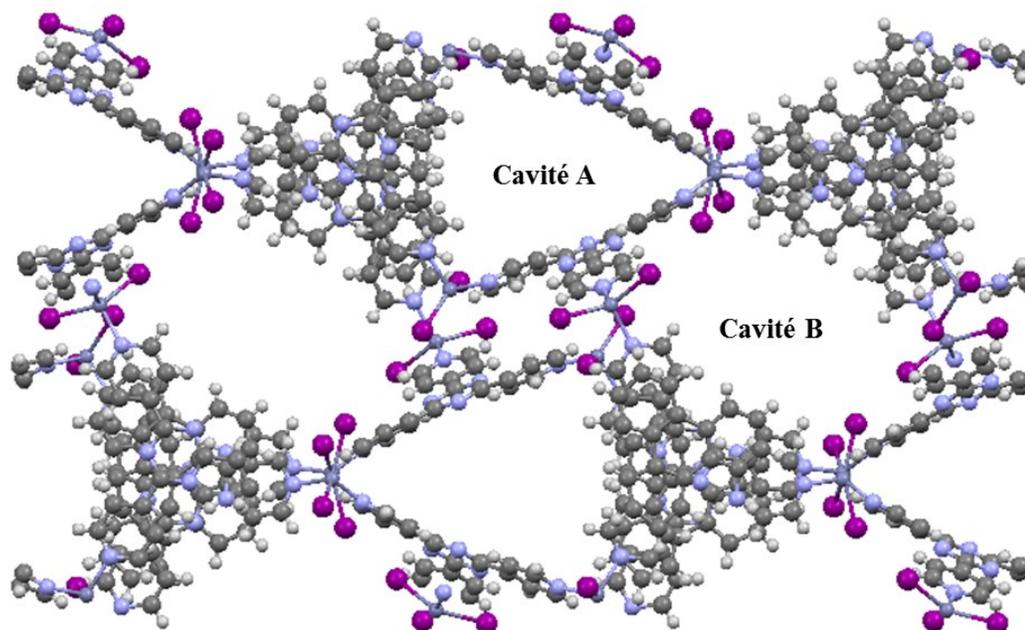


Figure 2.13 - Structure cristalline de l'éponge moléculaire $[(\text{ZnI}_2)_3(4\text{-TPT})_2(1\text{-aminotriphénylène})]$. Pour plus de clarté, les molécules de solvant et les molécules encapsulées ont été omises.

2.2.3 Échange du solvant à l'intérieur de l'éponge moléculaire

Les éponges moléculaires synthétisées ont été analysées par microscopie infrarouge et comparées aux spectres des acides gras purs (obtenus par ATR-IR) afin de suivre l'évolution de l'encapsulation des différents composés à l'intérieur de la molécule hôte. Pour ce faire, un cristal est sélectionné et positionné sur l'appareil. Bien qu'il s'agisse d'une méthode purement qualitative, les données obtenues sont d'une grande fiabilité afin de déterminer s'il y a eu encapsulation du composé désiré. Les spectres infrarouges complets obtenus par microscopie infrarouge et par ATR-IR sont présentés de façon individuelle à l'**Annexe I**.

Lors de la cristallisation de l'éponge moléculaire, plusieurs molécules de solvant demeurent à l'intérieur des pores. Le nitrobenzène a tendance à créer d'importants recouvrements orbitaux de type π avec le tris-(4-pyridyl)-1,3,5-triazine, ce qui rend plus difficile le processus d'échange de molécule à l'intérieur de l'éponge moléculaire, résultant en une encapsulation plus lente et moins efficace. Il est donc beaucoup plus avantageux de remplacer le nitrobenzène à l'intérieur des pores avant l'encapsulation.

Le solvant d'échange choisi doit répondre à plusieurs critères. Il doit notamment créer moins d'interactions à l'intérieur des cavités, augmentant ainsi la fluidité dans le milieu et diminuant le temps requis à l'encapsulation. De plus, il doit être non destructif pour l'éponge moléculaire et la cristallinité doit être conservée même après l'échange. Le solvant de remplacement choisi lors de cette étude est le cyclohexane. La **Figure 2.14** présente le spectre infrarouge d'un cristal avant et après l'échange de solvant.

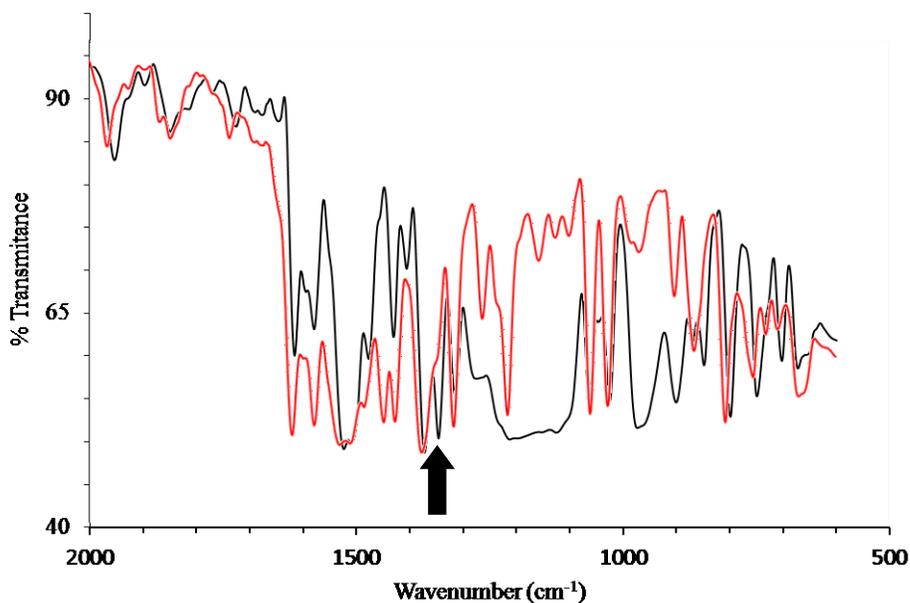


Figure 2.14 - Spectre infrarouge partiel de l'éponge moléculaire, avant (noir) et après (rouge) l'échange de solvant. La bande à 1347 cm^{-1} , désignée par une flèche, correspond à l'une des bandes d'élongation de type N-O du nitrobenzène.

En spectroscopie infrarouge, le nitrobenzène présente deux bandes caractéristiques d'élongation N-O aux alentours de 1521 cm^{-1} et de 1347 cm^{-1} . Comme il est possible de le voir, la bande d'absorption à 1521 cm^{-1} est masquée et n'est d'aucune utilité afin de suivre l'évolution de l'échange de solvant dans les cavités. Par contre, la seconde bande n'est que partiellement masquée et c'est donc la disparition de cette bande au fil du temps qui nous permet de déterminer si le remplacement du solvant est complété. Afin de s'assurer de l'échange complet, le solvant doit régulièrement être remplacé, à une fréquence d'environ 2 fois par jour, et ce durant 7 jours.

2.2.4 Encapsulation de l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique

Comme il a été mentionné auparavant, l'encapsulation des molécules invitées est suivie par microscopie infrarouge. Les acides gras analysés possédant tous une fonction carboxylique, deux bandes d'absorption sont particulièrement faciles à repérer. En effet, une forte bande d'élongation –OH se situe habituellement aux alentours de $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, tandis que la bande d'élongation se trouvant à $1760\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ correspond à l'élongation de type C=O. Par superposition des spectres infrarouges des acides gras purs et encapsulés, il est facile de démontrer si l'encapsulation a fonctionné ou non.

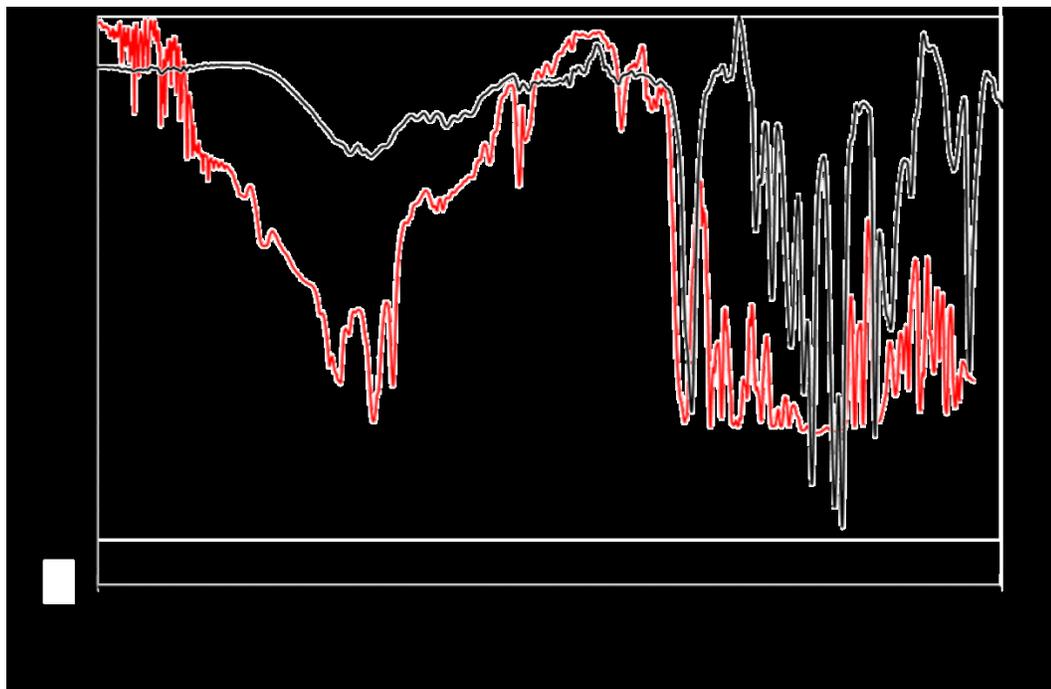


Figure 2.15 - Spectres infrarouges comparatifs de l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique pur (noir) et de l'éponge moléculaire avec l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique encapsulé (rouge).

Comme indiqué à la **Figure 2.15**, l'apparition d'une bande -OH est observée aux alentours de $3650\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$. Bien que cette bande soit légèrement décalée comparativement au spectre de l'acide gras pur, nous faisons l'hypothèse que des interactions entre l'acide carboxylique et le 1-aminotriphénylène peuvent être à l'origine de cette déviation. Il est toutefois possible d'observer l'apparition de la bande à 1700 cm^{-1} , ce qui confirme que l'encapsulation a bel et bien eu lieu. Nous avons donc procédé aux analyses des cristaux par diffraction des rayons X. Suite à l'analyse détaillée de la structure cristalline de l'éponge moléculaire après l'inclusion de l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique, nous avons pu localiser l'acide gras (**Figure 2.16**) dans la cavité B. Les détails structuraux (volume, dimensions, angles, etc.) de la collection de données sont rapportés au **Tableau 2.1**.

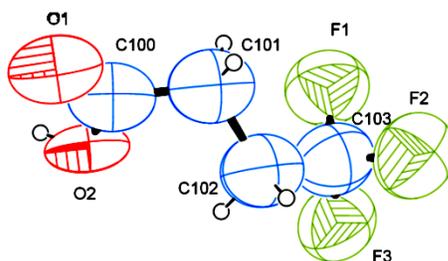


Figure 2.16 - Représentation ORTEP de l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique, telle que résolue par diffraction des rayons X. Les ellipsoïdes thermiques sont présentés à un niveau de probabilité de 30 %.

Tableau 2.1 – Données cristallographiques de l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique, obtenues à 90K

Formule empirique	$C_{74}H_{71}N_{13}F_6Zn_3I_6O_4$
M (g/mol)	2272.78
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca
a/Å	27.340(4)
b/Å	13.738(2)
c/Å	45.741(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
V/ Å ³	17180(4)
Z	8
R(int)	0.077
R1(F)	0.0961
wR2	0.2520

Comme présenté à la **Figure 2.17**, quatre molécules de l'acide gras sont localisées dans la cavité B tandis que la cavité A est remplie avec quatre molécules de cyclohexane.

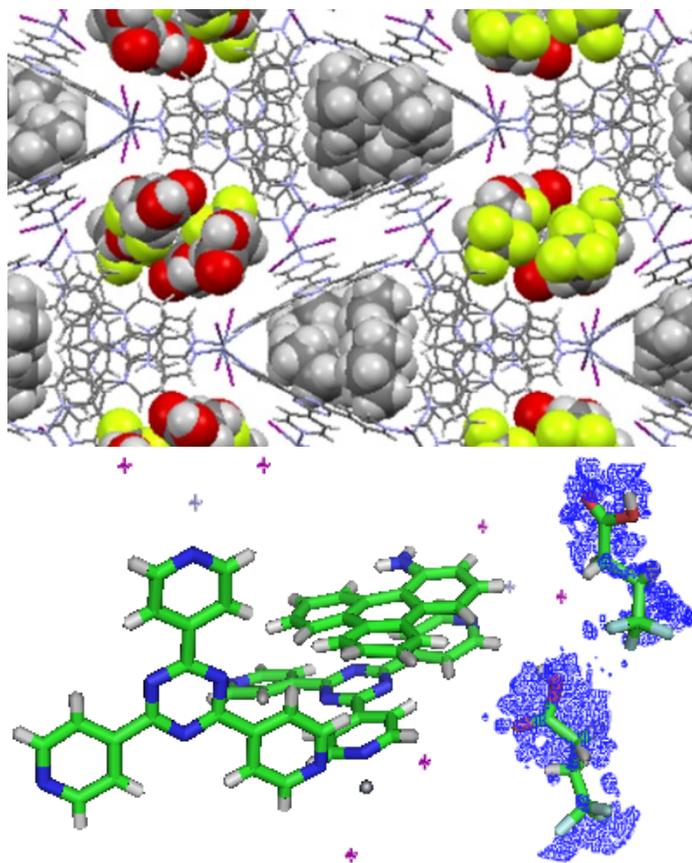


Figure 2.17 - Empilement de l'acide 4,4,4-trifluorobutyrique dans le réseau de coordination (haut) et sa carte de densité électronique avec $2F_o - F_c = \text{contour } 0.25\sigma$ (bas).

2.2.5 Encapsulation de l'acide heptanoïque

L'encapsulation de l'acide heptanoïque a été réalisée suite à l'évaporation lente de la solution contenant la molécule invitée.

Comme il est possible de voir à la **Figure 2. 18**, à partir des mesures FTIR il est évident que l'encapsulation de l'acide gras a bel et bien eu lieu étant donné la présence d'une intense bande d'élongations C=O située à environ 1700 cm^{-1} .

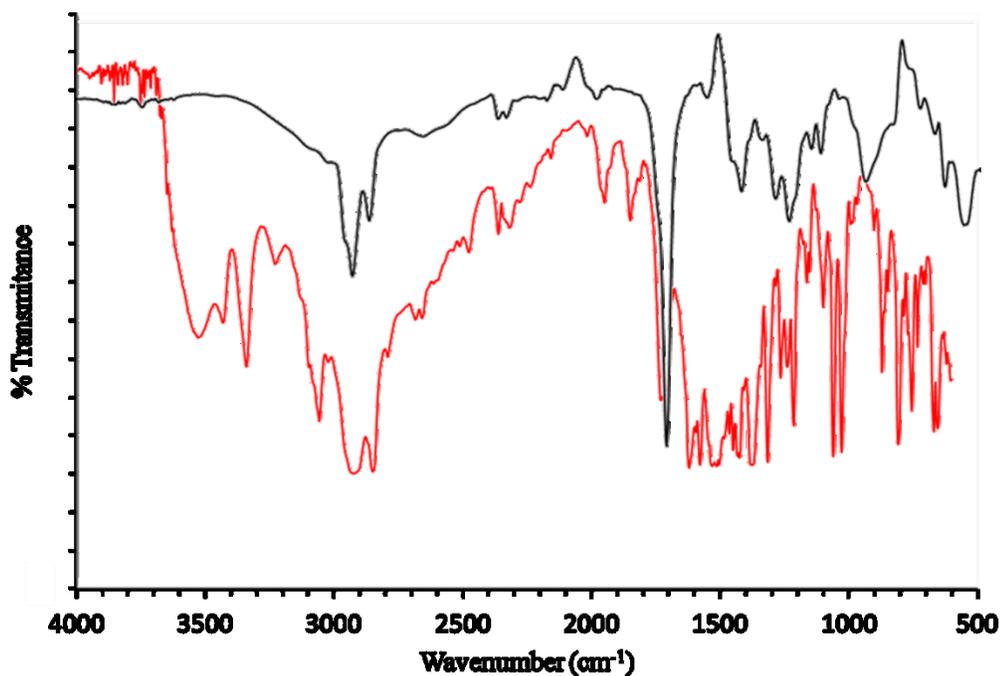


Figure 2.18 - Spectres infrarouge comparatifs de l'acide heptanoïque pur (noir) et de l'éponge moléculaire avec l'acide heptanoïque encapsulé (rouge).

Le cristal sélectionné pour la caractérisation par microscopie infrarouge a ensuite été conservé dans le Fluorolube[®] afin d'éviter une dégradation du cristal. Un morceau de ce dernier fût ensuite sélectionné pour procéder à la caractérisation par diffraction des rayons X. Cette technique a permis de localiser deux molécules de l'acide heptanoïque (**Figure 2.19**) dans la cavité B. Les détails structuraux (volume, dimensions, angles, etc.) de la collection de données sont rapportés dans le **Tableau 2.2**.

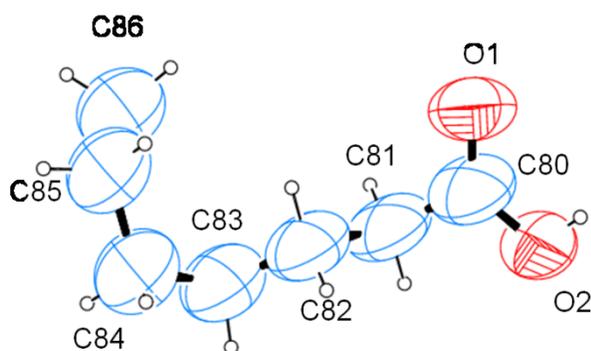


Figure 2.19 - Représentation ORTEP de l'acide heptanoïque, tel que résolu par diffraction des rayons X. Les ellipsoïdes thermiques sont présentés à un niveau de probabilité de 30 %.

Tableau 2.2 – Données cristallographiques de l'acide heptanoïque, obtenu à 90K

Formule empirique	$C_{73}H_{75}N_{13}Zn_3I_6O_2$
M (g/mol)	2124.03
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca
a/Å	27.336(3)
b/Å	13.7690(16)
c/Å	45.695(5)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
V/ Å ³	17199(3)
Z	8
R(int)	0.048
R1(F)	0.0858
wR2	0.2614

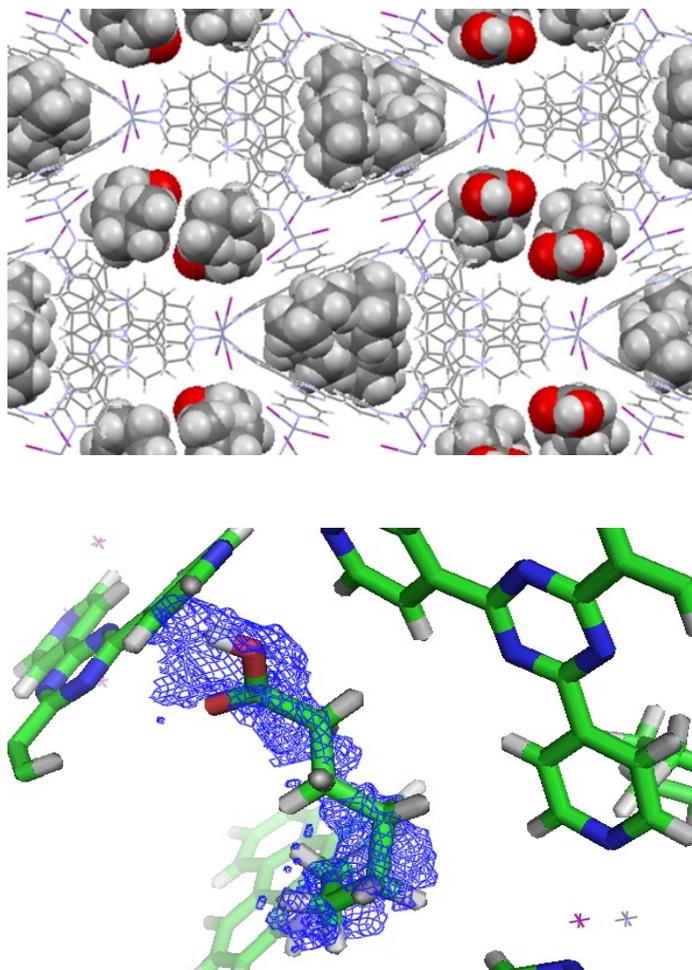


Figure 2.20 - Empilement de l'acide heptanoïque dans le réseau de coordination (haut) et sa carte de densité électronique avec $2F_o-F_c = \text{contour } 0.25\sigma$ (bas).

2.2.6 Encapsulation de l'acide palmitoléique

La **Figure 2.21** montre la comparaison des spectres infrarouges de l'acide palmitoléique pure et de l'espèce encapsulée dans le réseau cristallin. Bien que la bande d'élongation -OH soit faible dans le cas de l'espèce pure, une bande d'intensité moyenne peut être observée aux alentours de $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'espèce encapsulée. Dans les deux cas, une intense bande d'élongations C=O est observée aux alentours de 1700 cm^{-1} , ce qui est indicatif de la présence de l'acide gras dans l'éponge moléculaire.

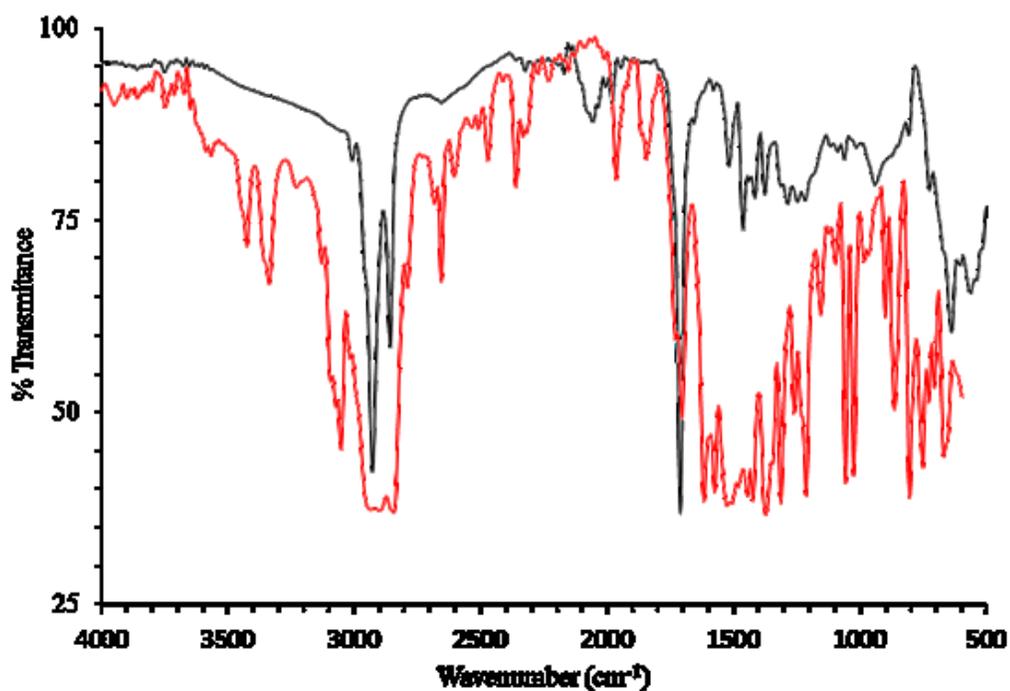


Figure 2.21 - Spectres infrarouges comparatifs de l'éponge moléculaire avant encapsulation (noir) et de l'éponge moléculaire avec l'acide palmitoléique encapsulé (rouge).

Ayant ces résultats en main, nous avons décidé de poursuivre avec des analyses de diffraction des rayons X. À partir de la collection de données, nous avons été en mesure d'établir la présence de l'acide gras dans la cavité B, dont la structure ORTEP est présentée à la **Figure 2.22**.

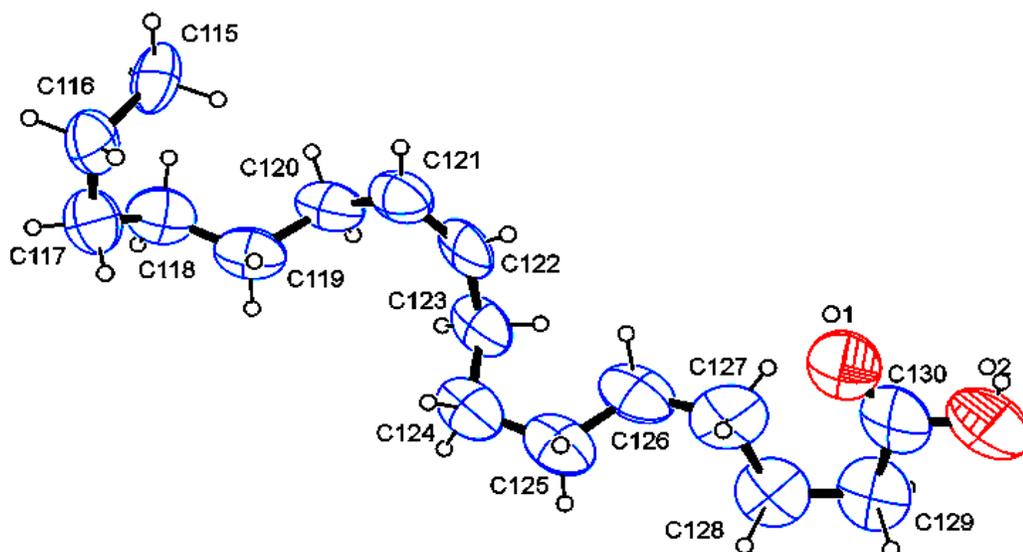


Figure 2.22 - Représentation ORTEP de l'acide palmitoléique, tel que résolu par diffraction des rayons X. Les ellipsoïdes thermiques sont présentés à un niveau de probabilité de 30 %.

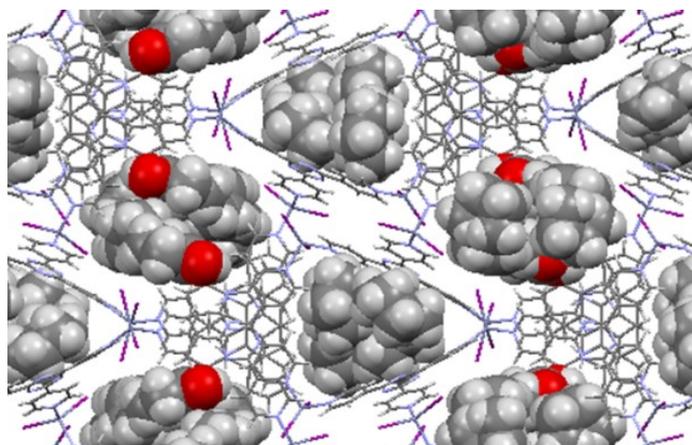


Figure 2.23 - Empilement de l'acide palmitoléique dans le réseau de coordination.

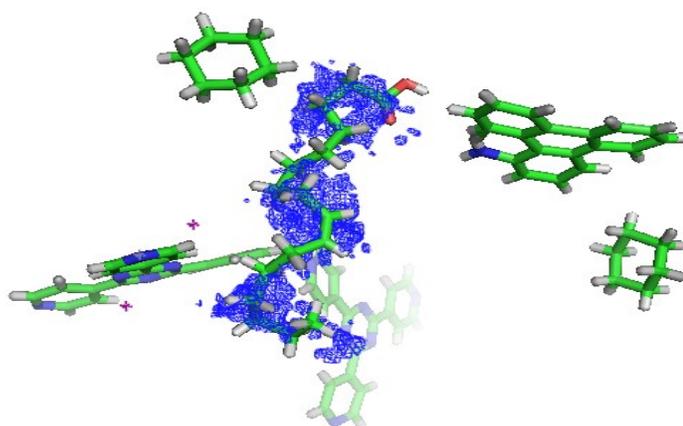


Figure 2.24 - Carte de la densité électronique (avec $2F_o - F_c = \text{contour } 0.25\sigma$).

Tableau 2.3 – Données cristallographiques de l'acide palmitoléique, obtenu à 90K

Formule empirique	$C_{82}H_{91}N_{13}Zn_3I_6O_2$
M (g/mol)	2248.25
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca
$a/\text{Å}$	27.467(2)
$b/\text{Å}$	13.7671(10)
$c/\text{Å}$	45.678(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	17272(2)
Z	8
R(int)	0.064
R1(F)	0.0845
wR2	0.2544

2.2.7 Encapsulation de l'acide pétrosélinique

La **Figure 2.25** présente la comparaison des spectres infrarouges de l'acide pétrosélinique pure et encapsulé dans l'éponge moléculaire. Comme observé dans les cas précédents, une bande d'élongation -OH est observée aux alentours de 3700-3000 cm^{-1} dans le cas de l'espèce encapsulée alors que cette bande est relativement faible dans le cas de l'acide gras pur. La bande d'élongation C=O est observée dans les deux cas aux alentours de 1700 cm^{-1} . Les cristaux obtenus étant de bonne qualité, nous avons poursuivi notre quête afin d'élucider la structure cristalline de l'acide pétrosélinique (**Figure 2.26**).

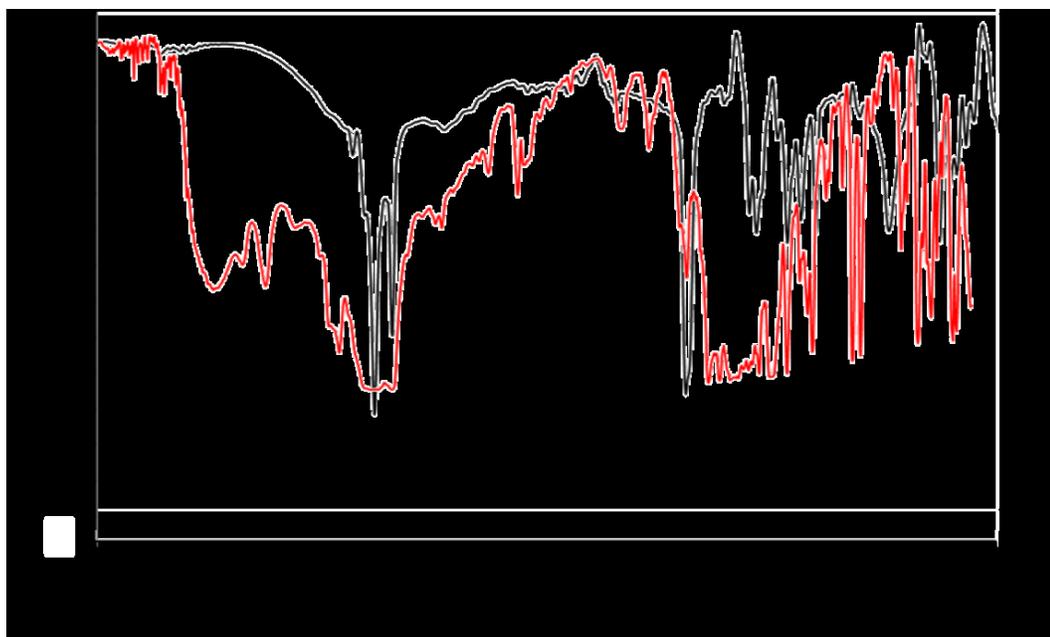


Figure 2.25 - Spectres infrarouges comparatifs de l'éponge moléculaire avant encapsulation (noir) et de l'éponge moléculaire avec l'acide pétrosélinique encapsulé (rouge).

Comme observé dans le cas des autres acides gras possédant de longues chaînes alkyles, deux molécules de l'acide gras ont été trouvées dans la cavité B, tel que montré à la **Figure 2.27**.

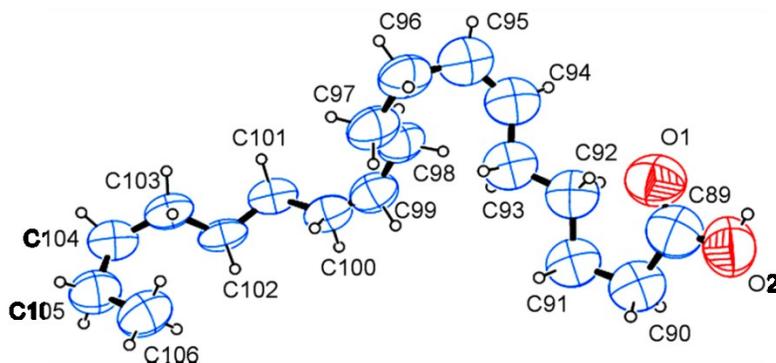


Figure 2.26 - Représentation ORTEP de l'acide pétrosélinique, tel que résolu par diffraction des rayons X. Les ellipsoïdes thermiques sont présentés à un niveau de probabilité de 30 %.

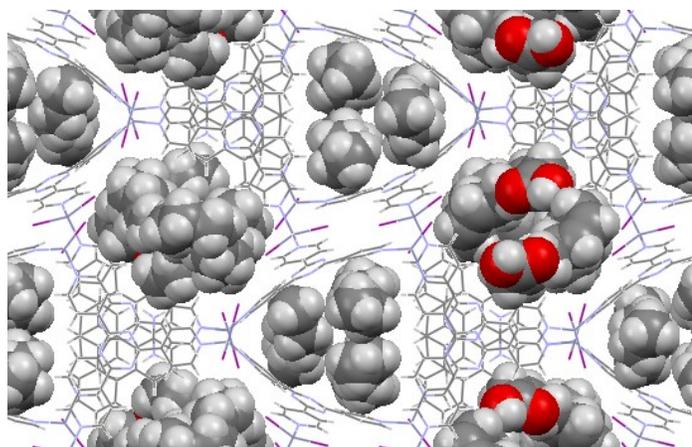


Figure 2.27 - Empilement de l'acide pétrosélinique dans le réseau de coordination

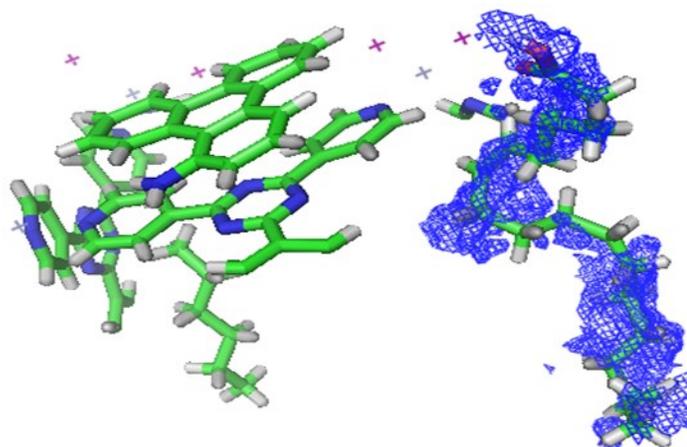


Figure 2.28 - Carte de la densité électronique (avec $2F_o - F_c =$ contour 0.25σ).

Tableau 2.4 – Données cristallographiques de l'acide pétrosélinique, obtenu à 90K

Formule empirique	$C_{84}H_{95}N_{13}Zn_3I_6O_2$
M (g/mol)	2276.99
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca
a/Å	28.310(2)
b/Å	13.9369(12)
c/Å	44.714(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
V/ Å ³	17642(3)
Z	8
R(int)	0.029
R1(F)	0.0855
wR2	0.2607

2.2.8 Encapsulation de l'acide ricinoléique

L'encapsulation de l'acide ricinoléique fût confirmée à l'aide des mêmes techniques présentées auparavant, où l'intense bande d'élongation correspondant à la fonction carbonyle peut être observée aux alentours de 1700 cm^{-1} , autant pour l'espèce pure que pour l'acide gras présente dans le réseau cristallin (**Figure 2.29**).

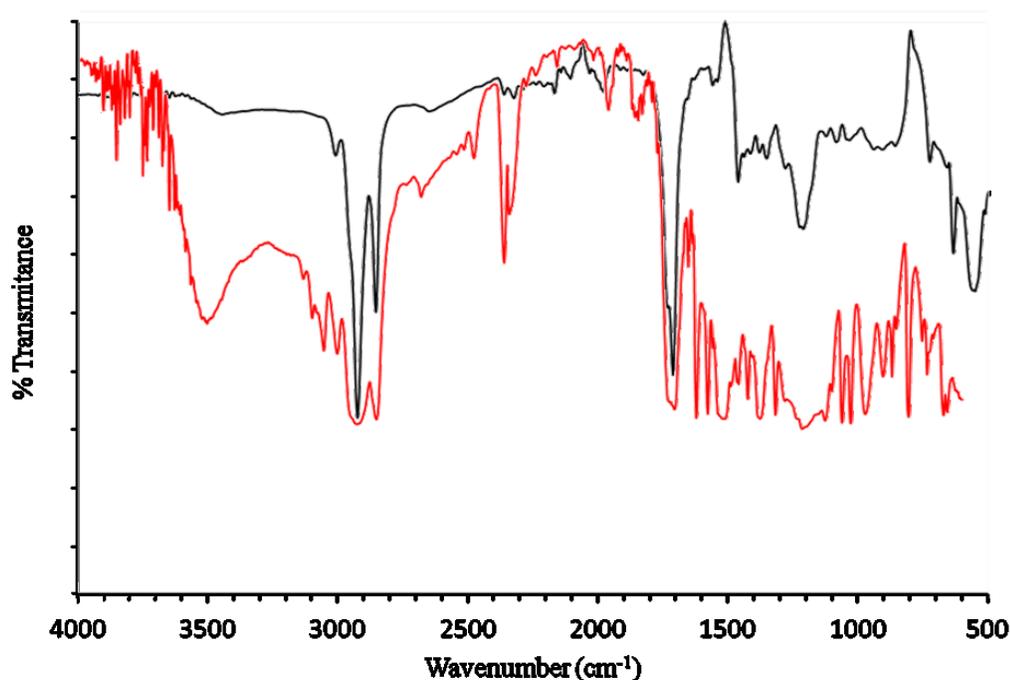


Figure 2.29 - Spectres infrarouges comparatifs de l'éponge moléculaire avant encapsulation (noir) et de l'éponge moléculaire avec l'acide ricinoléique encapsulé (rouge).

Quant à la caractérisation par diffraction des rayons X, bien que l'espèce encapsulée soit chirale, le groupe d'espace original (Pbca) n'a pas été modifié suite à l'encapsulation. Ce résultat confirme que, même si l'encapsulation a bel et bien eu lieu, l'interaction entre la cartouche et la molécule invitée n'est probablement pas suffisamment forte pour entraîner un changement du groupe d'espace.

La détermination de la structure cristalline de l'acide gras a tout de même été possible, tel que présenté à la **Figure 2.30**, où la structure de l'acide R-ricinoléique est présentée.

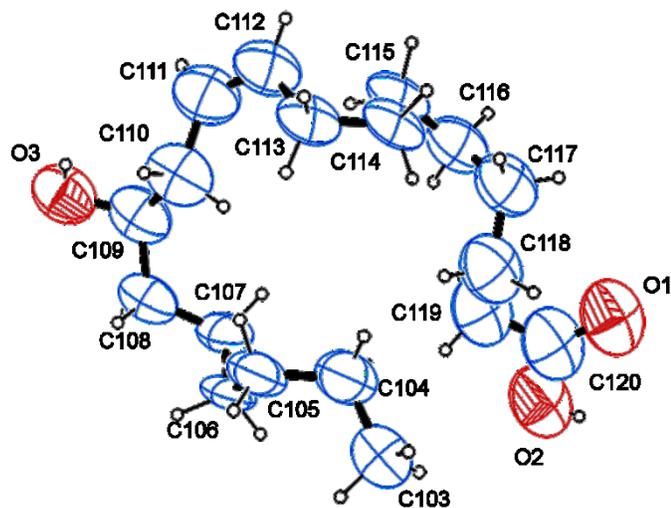


Figure 2.30 - Représentation ORTEP de l'acide ricinoléique, tel que résolu par diffraction des rayons X. Les ellipsoïdes thermiques sont présentés à un niveau de probabilité de 30 %.

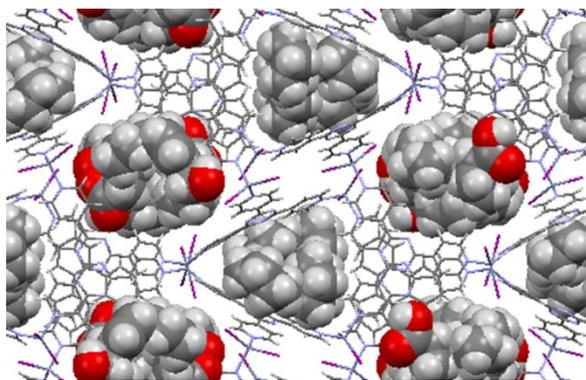


Figure 2.31 - Empilement de l'acide ricinoléique dans le réseau de coordination.

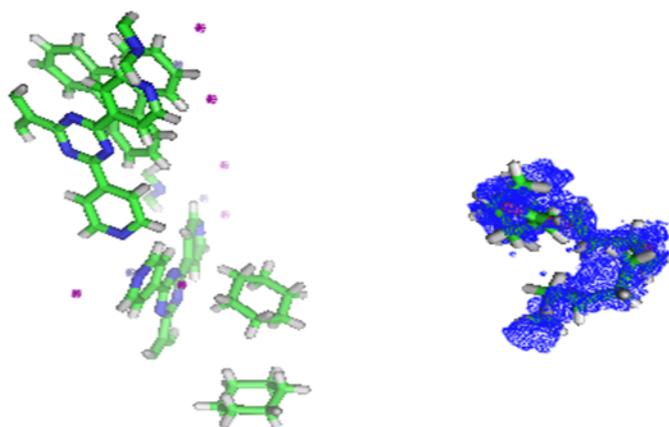


Figure 2.32 - Carte de la densité électronique (avec $2F_o - F_c = \text{contour } 0.25\sigma$).

Tableau 2.5 – Données cristallographiques de l'acide ricinoléique, obtenu à 90 K

Formule empirique	$C_{84}H_{95}N_{13}Zn_3I_6O_3$
M (g/mol)	2292.31
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca
$a/\text{Å}$	27.386(3)
$b/\text{Å}$	13.7460(14)
$c/\text{Å}$	45.650(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	17185(3)
Z	8
R(int)	0.037
R1(F)	0.0980
wR2	0.2828

2.2.9 Encapsulation du DHA

Finalement, le dernier acide gras à avoir été encapsulé dans cette étude est l'acide *cis*-docosa-4, 7, 10, 13, 16, 19-hexaénoïque, plus communément appelé « DHA ». L'encapsulation de cette espèce fut légèrement problématique due à son insolubilité dans les solvants sélectionnés (hexane et cyclohexane). En effet, lorsque l'acide gras est ajouté à ces solvants, de fines particules blanches se forment dans la solution. Une inspection rapide au microscope indique que ces particules ne sont pas cristallines. Après avoir soniqué et chauffé la solution, la suspension fût filtrée. Le cristal mesuré par microscopie infrarouge après évaporation complète du solvant ne présentait aucune des bandes caractéristiques de l'acide gras, signifiant que l'encapsulation n'avait pas eu lieu. Puisque le DHA est huileux à température ambiante, nous avons donc décidé de tenter l'encapsulation en trempant le cristal dans l'échantillon pur.

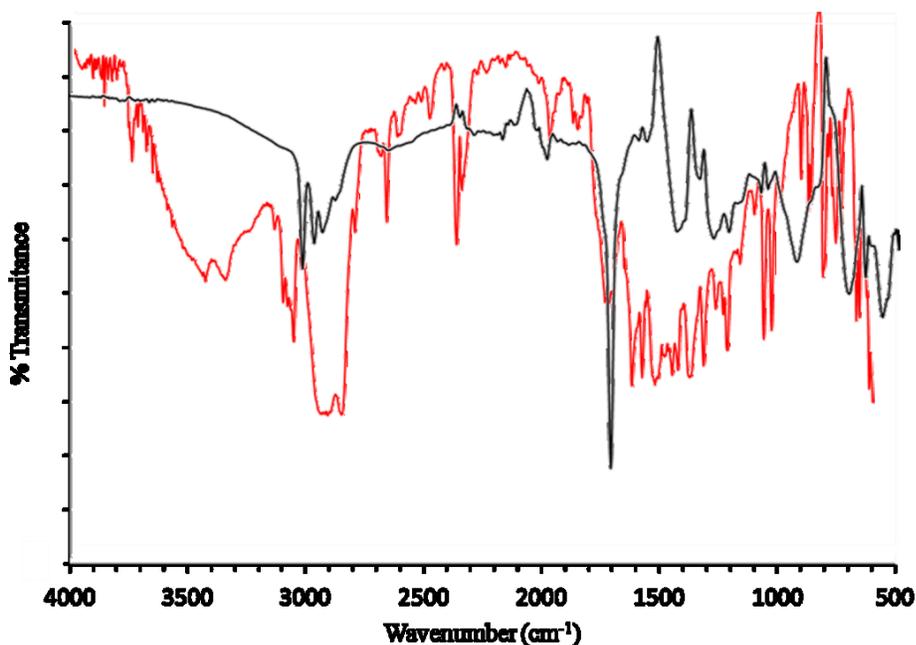


Figure 2.33 - Spectres infrarouges comparatifs de l'éponge moléculaire avant encapsulation (noir) et de l'éponge moléculaire avec le DHA encapsulé (rouge).

Les spectres infrarouges obtenus (**Figure 2.33**) indiquent que l'encapsulation par cette technique fonctionne dans ces conditions. Il est toutefois important de mentionner que trouver un cristal de qualité suffisante pour des analyses par diffraction des rayons X fût une tâche ardue puisque la nature visqueuse de l'acide gras a mené à la destruction de plusieurs cristaux lors de leur manipulation afin de les retirer de l'huile. Malgré tout, un cristal en bon état a finalement été obtenu et a permis la résolution de la structure cristalline du DHA, tel que présenté à la **Figure 2.34**.

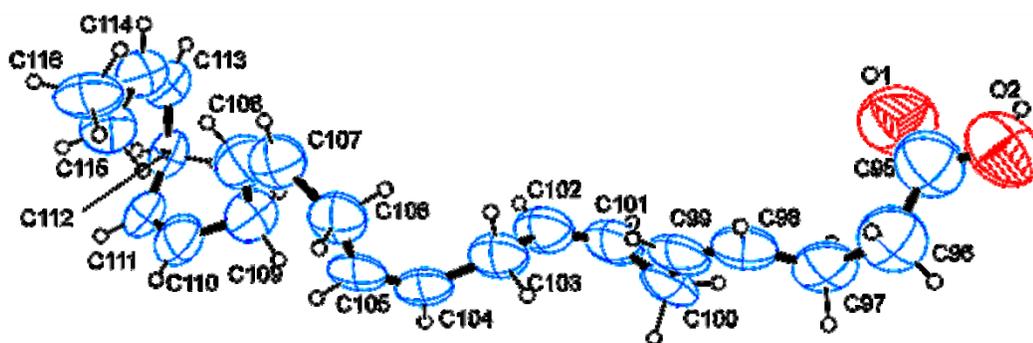


Figure 2.34 - Représentation ORTEP du DHA, telle que résolue par diffraction des rayons X. Les ellipsoïdes thermiques sont présentés à un niveau de probabilité de 30 %.

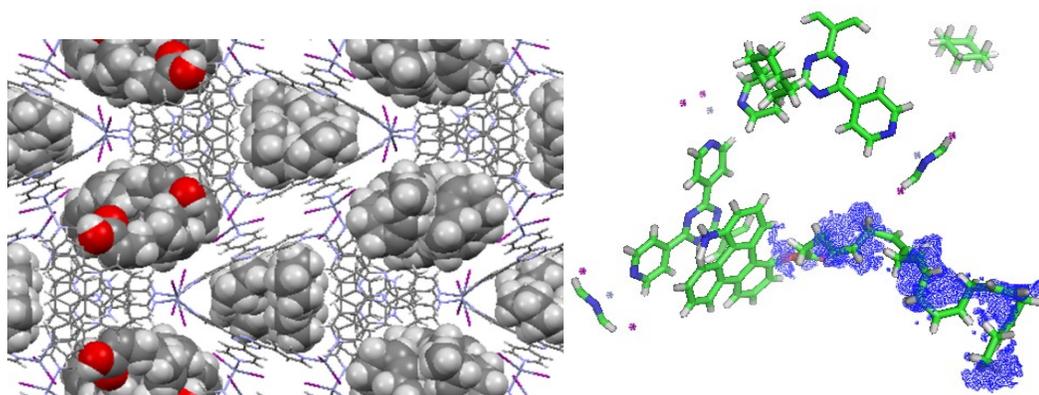


Figure 2.35 - Empilement du DHA dans le réseau de coordination (gauche) et sa carte de densité électronique avec $2F_o - F_c = \text{contour } 0.25\sigma$ (droite).

Tableau 2.6 – Données cristallographiques du DHA, obtenu à 90 K

Formule empirique	C ₈₈ H ₉₃ N ₁₃ Zn ₃ I ₆ O ₂
M (g/mol)	2322.33
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca
a/Å	27.469(2)
b/Å	13.7680(12)
c/Å	45.753(4)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
V/ Å ³	17303(3)
Z	8
R(int)	0.051
R1(F)	0.0912
wR2	0.2656

2.2.10 Dodécylsulfate de sodium : Une tentative ratée

Ayant réussi à encapsuler plusieurs acides gras se différenciant par la taille de la chaîne alkyle et par la présence de divers substituants, nous avons tenté de généraliser cette technique d'encapsulation afin de résoudre la structure cristalline d'autres composés. Parmi les candidats potentiels, nous avons pensé à encapsuler le surfactant anionique dodécyl sulfate de sodium, plus communément appelé SDS. La raison de choix repose sur le fait que, tout comme les acides gras, cette molécule possède une longue chaîne alkyle susceptible de créer des interactions hydrophobes à l'intérieur des pores de l'éponge moléculaire.

Cependant, il est à noter que le SDS est insoluble dans la majorité des solvants non polaires, tels que l'hexane et le cyclohexane, qu'il est faiblement soluble dans le méthanol, et très soluble dans l'eau. Comme test préalable, nous avons trempé un cristal de l'éponge moléculaire respectivement dans le méthanol et dans l'eau. Dans les deux cas, la cristallinité de l'éponge était perdue après quelques heures, démontrant que l'utilisation de ces solvants était à proscrire. D'autre part, l'immiscibilité de ces solvants avec l'hexane et le cyclohexane nous empêchèrent d'utiliser un mélange de solvants afin de procéder à l'encapsulation de l'espèce. Dans une tentative désespérée, nous avons tenté de dissoudre un maximum de SDS dans le cyclohexane à chaud. Bien que la solubilité soit approximativement nulle, il a déjà été démontré que seuls quelques nanogrammes ou microgrammes sont nécessaires à l'encapsulation. Malheureusement, l'encapsulation du SDS fût un échec dans ces conditions.

2.3 Conclusion

À partir de la spectroscopie infrarouge, il a été démontré à la section précédente que l'encapsulation des acides gras avait bel et bien été réalisée à l'intérieur des éponges cristallines. Cependant, la résolution des structures moléculaires par diffraction des rayons X ne fût pas sans effort. En effet, les mouvements intrinsèques des longues chaînes alkyles, l'absence de groupements plutôt rigides (tel que des cycles aromatiques) et l'interaction faible entre l'acide gras et la cartouche rendent difficile la résolution de chacune des structures, particulièrement celles des acides gras avec de longues et très longues chaînes alkyle. Il est important de mentionner que, dans tous les cas, des contraintes sur la longueur et l'angle des liaisons furent nécessaires afin de mener à bien la résolution des structures cristallines. De ce point de vue, une discussion cristallographique sur ces paramètres n'est pas de mise. La résolution des structures fût réalisée avec une approche par étape, c'est-à-dire que chaque atome fût affiné un à la fois, jusqu'à ce que la structure soit complète.

Il est aussi important de noter que seuls les « Q-peaks » les plus intenses ont été assignés. Les facteurs R1 sont tous acceptables, variant entre 8.45-9.61 %. La corrélation entre le modèle idéal et le modèle obtenu (goodness of fit, GooF) est proche de la valeur optimale (1.00), variant entre 1.03 et 1.11, sans avoir recours à la fonction « squeeze ».

Bien qu'étant un immense pas en avant pour le domaine de la cristallographie et pour le domaine complet de la chimie, il est très important de comprendre que la résolution de la structure cristalline de composés « mobiles » doit être faite en ayant une très bonne connaissance du composé encapsulé. Même si cette technique a déjà démontré son efficacité dans la résolution de composés inconnus possédant des groupements rigides, cela n'aurait pu être possible dans le cas des acides gras présentés dans ce chapitre. En effet, étant donné l'importante densité électronique présente, il est parfois difficile de déterminer de façon précise s'il s'agit d'une structure à 16 ou 17 atomes de carbone, par exemple.

Malgré tout, cette technique n'en est qu'à ses débuts et il apparaît évident qu'optimiser la méthode pourrait éventuellement permettre aux chimistes de résoudre une grande variété de molécules. Par exemple, dans le cadre de ce projet, il serait intéressant d'optimiser les interactions hôte-invités. Pour remédier à ce problème, il serait adéquat de générer un lien covalent à l'intérieur de la cavité, par exemple en formant un amide, afin de stabiliser la cartouche et au moins une partie de l'acide gras. Ce faisant, la configuration (cis/trans, R/S) de la molécule invitée devrait rester la même et nous pourrions être en mesure de résoudre la structure cristalline de composé inconnu en ayant un minimum de connaissances chimiques sur le composé encapsulé.

Malgré les difficultés rencontrées lors de la résolution structurale des acides gras lors de ce projet, la méthodologie développée dans les laboratoires du Pr. Fujita est sans aucun doute un outil d'analyse structurale très puissant ayant déjà fait ses preuves avec une large variété de composés possédant des groupements rigides, tel que des cycles aromatiques.^[56] Comme il a été établi dans ce chapitre, des acides gras structurellement différents ont pu être encapsulés dans un réseau de coordination cristallin à trois dimensions. Suite à leur encapsulation, l'analyse par diffraction des rayons X a permis d'obtenir la structure cristalline de ces composés. La méthode possède toutefois quelques lacunes, par exemple au niveau de la faible résistance du réseau cristallin face à divers solvants. Les recherches futures porteront essentiellement sur l'optimisation du réseau de coordination (résistance aux solvants, dimension des pores) et à élargir le domaine d'application de cette technique.

2.4 Section expérimentale

2.4.1 Produits chimiques

Les solvants et les réactifs ont été achetés de TCI, WAKO Pure Chemical Industries et Sigma-Aldrich. Ils ont été utilisés tels que reçus.

2.4.2 Matériel

Les microvials ont été achetés de Waters (verre clair désactivé, 12 x 32 mm, Screw Neck Max Recovery Vial; 1.5 mL). Une aiguille à seringue, Terumo NN-2116R (diamètre interne, 0.80 mm), a été utilisée comme sortie d'air pour le bouchon du microvial.

2.4.3 Équipement

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur un appareil de type Bruker APEX-II à détecteur CCD équipé d'un miroir de focalisation (MoK α longueur d'onde d'irradiation, 0.71073 Å) et d'un générateur de N₂ (Japan Thermal Engineering Co.). Les expériences de microscopie infrarouge furent enregistrées avec un appareil de type Varian DIGILAB Scimitar Instrument. Le fluorolubes a été utilisé dans les deux techniques afin de préserver les cristaux. Les spectres infrarouges des acides gras pur furent enregistré avec un appareil de type Varian ESC équipé d'une unité de mesure en réflectance totale atténuée (ATR).

2.4.4 Analyse structurale par diffraction des rayons X

Les structures ont été résolues par méthode directe et affinées par calculs « full-matrix least-squares » sur F² (le carré du facteur de structure), en utilisant le logiciel SHELX 97. La large densité électronique résiduelle est située aux alentours des atomes d'iode et il fût impossible de modéliser de façon raisonnable les atomes désordonnés.

2.4.5 Synthèse

2.4.5.1 Synthèse du ligand de type 2,4,6-tri(4-pyridin-4-yl)-1,3,5-triazine

Le ligand 2,4,6-tri(pyridi-4-yl)-1,3,5-triazine (**4-TPT**), a été obtenu par une réaction de cyclisation des nitriles, en présence d'une base en quantité catalytique. Les conditions réactionnelles ont été optimisées dans le laboratoire Fujita (non publié) et sont très similaires aux méthodes existantes utilisant le NaH ou le KOH. La réaction se fait en l'absence de solvant, en chauffant à 150 °C, soit au-dessus du point de fusion de la 4-cyanopyridine. La réaction est complète lorsque tout le surnageant a disparu.

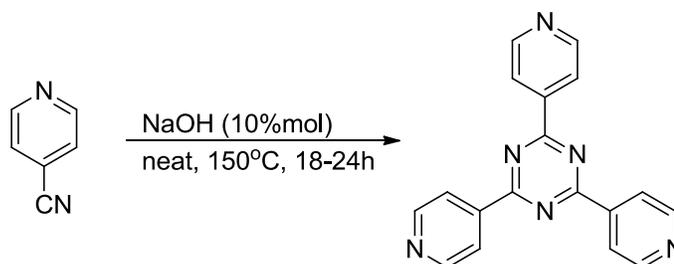


Figure 2.36 – Synthèse du ligand 2,4,6-tri(pyridi-4-yl)-1,3,5-triazine.

Le précipité jaunâtre obtenu est par la suite mis en morceaux et dispersé dans l'acétone avant d'être filtré sur papier. Le résidu obtenu est par la suite dissous dans une solution d'acide chloridrique 5 M. Du charbon activé est alors ajouté à la solution, puis filtré sous vide. La solution résultante est par la suite neutralisée avec une solution de NaOH 5 M, résultant en la précipitation d'un composé blanc. Le précipité est filtré et lavé avec de l'eau purifiée, jusqu'à ce que le pH soit neutre. Le composé obtenu est finalement dispersé dans l'acétone puis de nouveau filtré afin d'éliminer une quantité importante d'eau. Le précipité final est séché au four à 100 °C pendant 16 heures, résultant en l'obtention d'une poudre blanche avec un rendement moyen de 66 %.

2.4.5.2 Synthèse des cartouches fonctionnalisées

Le triphénylène est disponible commercialement et fût utilisé comme précurseur de départ afin d'obtenir les dérivés n-aminotriphénylène. Cette synthèse se fait en deux temps. Tout d'abord, la première étape consiste à obtenir un mélange du 1-nitrotriphénylène et du 2-nitrotriphénylène.

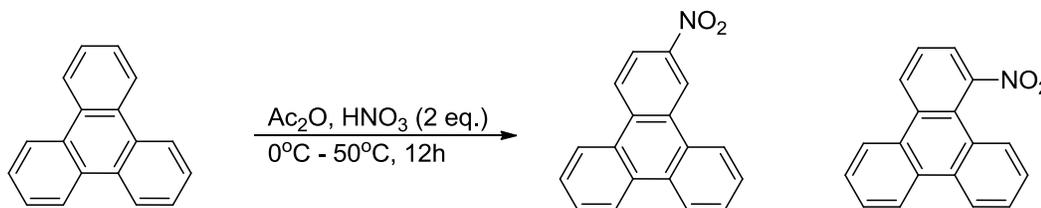


Figure 2.37 – Synthèse des cartouches N-nitrotriphénylène.

Le triphénylène est dispersé dans l'anhydride acétique et refroidi à une température de 0 °C dans un bain de glace. Deux équivalents d'acide nitrique 60 % sont alors ajoutés. La solution est laissée sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante, puis agitée 12 heures à 50 °C. Une fois la réaction terminée, le produit est précipité en ajoutant un excès d'eau glacée. Le produit est par la suite extrait par une suite de lavages au dichlorométhane. La phase organique est alors évaporée sous vide, résultant en l'obtention d'une huile jaune consistant en un mélange du 1-nitrotriphénylène et du 2-nitrotriphénylène. Le produit brut est utilisé tel quel pour la suite de la réaction (rendement non calculé). Le produit brut de la réaction précédente est alors solubilisé dans l'acide acétique concentré en présence d'étain et d'acide chlorhydrique concentré. La solution est agitée pendant 12 à 16 heures à 80 °C.

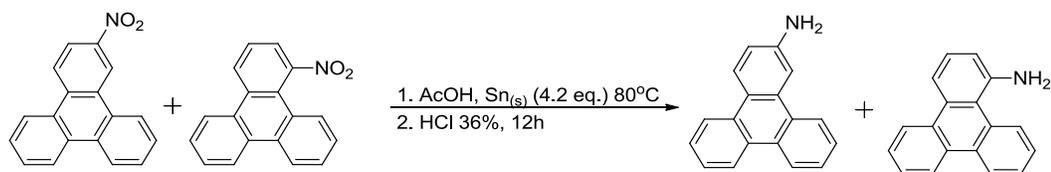


Figure 2.38 – Synthèse des cartouches N-aminotriphénylène.

Après ce temps, le solvant est évaporé à sec. Le solide obtenu est ensuite dispersé dans l'eau, puis le mélange hétérogène obtenu est neutralisé avec du NaOH 1 M. Lorsque la neutralisation est complétée, un précipité beige d'étain se forme. Le précipité est filtré sous vide et lavé avec une solution de dichlorométhane : méthanol (1:1). La solution obtenue est évaporée sous vide. Le résidu est solubilisé dans un minimum d'acétone et élué sur gel de silice, en utilisant un mélange de toluène : DCM (2:1) comme éluant. Les fractions collectées sont par la suite évaporées à sec, résultant en l'obtention d'un composé beige, le 2-aminotriphénylène (rendement = 26 %) et d'une huile jaune, le 1-aminotriphénylène (rendement = 35 %).

2.4.5.3 Synthèse générale des éponges moléculaires

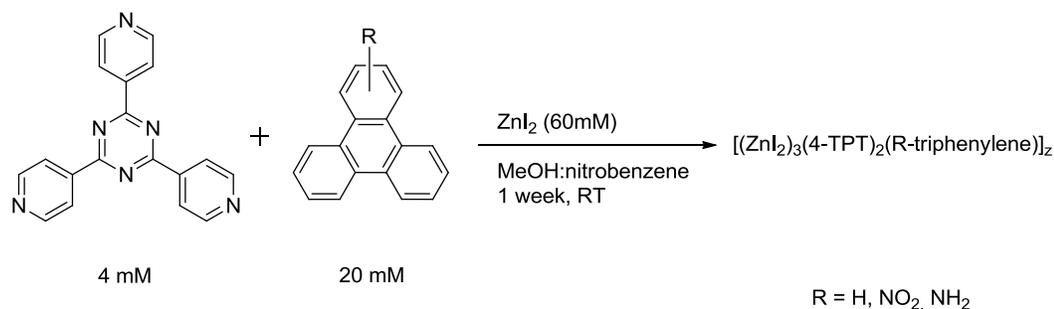


Figure 2.39 – Synthèse générale des éponges moléculaires

Le ligand 4-TPT et la cartouche sont dissous ensemble dans 5 mL d'un mélange méthanol :nitrobenzène (1:4) et placés dans un tube à essai. Une couche de méthanol pur (0.5 mL) est ensuite tranquillement déposée sur la couche contenant le ligand, suivie d'une couche de méthanol contenant l'ion métallique (1 mL). Le tube à essai est ensuite fermé. Après une semaine, la formation de cristaux orangés est observée. Afin de ne pas endommager les cristaux obtenus, le rendement n'a pas été déterminé.

2.4.5.4 Encapsulation des acides gras

Un cristal adéquat pour des analyses par diffraction des rayons X est choisi avec soin à l'aide d'un microscope optique. Les critères de base pour sélectionner le parfait candidat reposent essentiellement sur l'apparence physique (taille, forme, aucun signe de dégradation et/ou effritement, pas de signes apparents de maillage) ainsi que par analyse au microscope infrarouge. Le cristal est soigneusement retiré de la solution à l'aide d'une micropipette, puis transféré dans un microvial. À ce vial sont ajoutés 45 μL de cyclohexane pur ainsi que 5 μL d'une solution à une concentration de 1 mg/mL de la molécule invitée. Le couvercle du vial est ensuite percé d'une aiguille (gauge 21) et le solvant est évaporé à température ambiante. Après environ 2 jours, tout le solvant est évaporé, laissant la molécule invitée encapsulée dans le cristal, prête à être analysée.

2.5 Bibliographie

- [1] Fischer, E., *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **27**, 2985-2993 (1894).
- [2] Ehrlich, P., "Collected studies on immunity", J. Wiley & sons, New York, (1906).
- [3] Wolf, K. L. & Wolff, R., *Angew. Chem.* **61**, 191-201 (1949).
- [4] Pedersen C. J., *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2495-2496 (1967).
- [5] Cram J. M. & Cram D. J., *Science* **183**, 803-809 (1974).
- [6] Kyba E. P., Helgeson R. C., Madan K., Gokel G. W., Tarnowski T. L., Moore S. S. & Cram D. J., *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2564-2571 (1977).
- [7] Lehn J. M., *Pure & Appl. Chem.* **50**, 871-892 (1978).
- [8] Yazaki J., Ogura K. & Fujita M., *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5645-5647 (1990).
- [9] Cao D. H. & Stang P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4981-4982 (1994).
- [10] Santoni M.-P., Pal A. K., Tang M.-C., Venne K. Furtos A., Ménard-Tremblay P., Malveau C., Hasenknopf B. & Hanan G.S., *Chem. commun.* **48**, 200-202 (2012).
- [11] Hwang S.-H., Moorefield C. N., Wang P., Kim J.-Y., Lee S.-W. & Newkome G. R., *Inorg. Chim. Acta* **360**, 1780-1784 (2007).
- [12] Dinolfo P. H. & Hupp J. T., *Chem. Mater.* **13**, 3113-3125 (2001).
- [13] Cho T. J., Moorefield C. N., Cush R., Russo P. S., Godinez L. A., Saunders M. J., Mohapatra P. & Newkome G. R., *Chem. Eur. J.* **360**, 2946-2954 (2002).
- [14] Sun S.-S., Anspach J. A. & Lees A. J., *Inorg. Chem.* **41**, 1862-1869 (2002).
- [15] Oh M., Liu X., Park M., Kim D., Moon D. & Lah M. S., *Dalton Trans.* **40**, 5720-5727 (2011).
- [16] Bunzen J., Iwasa J., Bonakdarzadeh P., Numata E., Rissanen K., Sato S. & Fujita M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 3161-3163 (2012).
- [17] Osuga T., Murase T. & Fujita M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 12199-12201 (2012).
- [18] Fielder D., Leung D. H., Bergman R. B. & Raymond K. N., *Acc. Chem. Res.* **51**, 351-360 (2005).

- [19] Zheng Y.-R., Ghosh K., Yang H.-B. & Stang P. J., *Inorg. Chem.* **49**, 4747-4749 (2010).
- [20] Lee S. J., Mulfort K. L., Zuo X., Goshe A. J., Wesson P., Nguyen S. T., Hupp J. T. & Tiede D. M., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 836-838 (2008).
- [21] Sun Q.-F., Sato S. & Fujita M., *Nature Chem.* **4**, 330-333 (2012).
- [22] Sun Q.-F., Sato S., Iwasa J., Ogawa D., Ishido Y., Ozeki T., Sei Y., Yamaguchi K. & Fujita M., *Science*, **328**, 1144-1147 (2010).
- [23] Sun Q.-F., Sato S. & Fujita M., *Chem. Lett.* **40**, 726-727 (2011).
- [24] Roswell J. L. C. & Yaghi O. M., *Microporous Mesoporous Mater.* **73**, 3-14 (2004).
- [25] Kuppler R. J., Timmons D. J., Fang Q.-R., Li J.-R., Makal T. A., Young M. D., Yuan D., Zhao D., Zhuang W. & Zhou H.-C., *Coord. Chem. Rev.* **253**, 3042-3066 (2009).
- [26] Meek S. T., Greathouse J. A. & Allendorf M. D., *Adv. Mater.* **23**, 249-267 (2011).
- [27] Cook T. R., Zheng Y.-R. & Stang P. J., *Chem. Rev.* **113**, 734-777 (2013).
- [28] Khlobystov A. N., Blake A. J., Champness N. R., Lemenovskii D. A., Majouga A. G., Zyk N. V. & Schröder M., *Coord. Chem. Rev.* **222**, 155-192 (2001).
- [29] Janiak C., *Dalton Trans.* 2781-2804 (2003).
- [30] Robin A. Y. & Fromm K. M., *Coord. Chem. Rev.* **250**, 2127-2157 (2006).
- [31] Kitagawa S., Kitaura R. & Noro S.-I., *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334-2375 (2004).
- [32] Xin L.-Y., Liu G.-Z. & Wang L.-Y., *J. Solid State Chem.* **184**, 1387-1392 (2011).
- [33] Chen C.-T. & Suslick K. S., *Coord. Chem. Rev.* **128**, 293-322 (1993).
- [34] Fukuhara K., Noro S.-I., Sugimoto K., Akutagawa T., Kubo K. & Nakamura T., *Inorg. Chem.* **52**, 4229-4237 (2013).
- [35] French R. R., Holzer P., Leuenberger M. G. & Woggon W.-D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **39**, 1267-1269 (2000).
- [36] Dong S. D. & Breslow R., *Tetrahedron Lett.* **39**, 9343-9346 (1998).

- [37] Kumar C. V. & Duff M. R., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16024-16026 (2009).
- [38] Vajpayee V., Song Y. H., Lee M. H., Kim H., Wang M., Stang P. J. & Chi K.-W. *Chem.-Eur. J.* **17**, 7837-7844 (2011).
- [39] Shanmugaraju S., Bar A. K., Joshi S. A., Patil Y. P. & Mukherjee P. S., *Organometallics* **30**, 1951-1960 (2011).
- [40] Zhang W., Jin W., Fukushima, T., Saeki A., Seki S. & Aida, T., *Science* **334**, 340-343 (2011).
- [41] Wimbush K. S., Reus W. F., Van der Wiel W. G., Reinhoudt D. N., Whitesides G. M., Nijhuis C. A. & Velders A. H., *Angew. Chem.* **122**, 10374-10378 (2010).
- [42] Mukherjee B., Mohanta K. & Pal A., *J. Chem. Mater.* **18**, 3302-3308 (2006).
- [43] Yoshizawa M., Klosterman J. K. & Fujita M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 3418-3438 (2009).
- [44] Pluth M. D., Bergman R. G. & Raymond K. N., *Acc. Chem. Res.* **42**, 1650-1659 (2009).
- [45] Balzani V., Ceroni P., Maestri M. & Vicinelli V., *Curr. Opin. Chem. Biol.* **7**, 657-665 (2003).
- [46] Wessendorf F., Grimm B., Guldi D. M. & Hirsch A., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10786-10795 (2010).
- [47] Blech I. A. & Shechtman D., *Met. Trans. A*, **16A**, 1005-1012 (1985).
- [48] <http://reference.iucr.org/dictionary/Crystal> (site web visité le 30 Mai 2013).
- [49] Fujita M., Yazaki J. & Ogura K., *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5645-5647 (1990).
- [50] Fujita M., Kwon Y. J., Washizu S. & Ogura K., *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1151-1152 (1994).
- [51] Fujita M., Oguro D., Miyazawa M., Oka H., Yamaguchi K. & Ogura K., *Nature* **378**, 469-471 (1995).
- [52] Inokuma Y., Arai T. & Fujita M., *Nature Chem.* **2**, 780-783 (2010).
- [53] Li J.-R., Sculley J. & Zhou H.-C., *Chem. Rev.* **112**, 869-932 (2012).
- [54] Suh M. P., Park H. J., Prasad T. K. & Lim D.-W., *Chem. Rev.* **11**, 782-835 (2012).

- [55] Li Q., Zhang W., Miljanic O. S., Sue C.-H., Zhao Y.-L., Liu L., Knobler C. B., Stoddart J. F. & Yaghi O. M., *Science* **325**, 855-859 (2009).
- [56] Inokuma Y., Yoshioka S., Ariyoshi J., Arai T., Hitora Y., Takada K., Matsunaga S., Rissanen K. & Fujita M., *Nature* **495**, 461-466 (2013).
- [57] Inokuma Y., Arai T. & Fujita M., *Nature chem.* **2**, 780-783 (2010).
- [58] Kawano M., Kawamichi T., Haneda T., Kojima T & Fujita M., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15418-15419 (2007).
- [59] Inokuma Y., Ikemoto K. & Fujita M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 5750-5752 (2010).
- [60] Kawamichi T., Inokuma Y., Kawano M. & Fujita M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 2375-2377 (2010).
- [61] Inokuma Y., Nishiguchi S., Ikemoto K. & Fujita M., *Chem. Commun.* **47**, 12113-12115 (2011).
- [62] Inokuma Y., Ikemoto K. & Fujita M., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16806-16808 (2011).
- [63] Mohamed S., Tocher D. A., Vickers M., Karamertzanis P. G. & Price S. L., *Cryst. Growth Des.* **9**, 2881-2889 (2009).
- [64] Shattock T. R., Arora K. K., Vishweshwar P. & Zaworotko M. J., *Cryst. Growth Des.* **8**, 4533-4545 (2008).
- [65] Basavoju S., Nangia A. & Bhogala S., *CrystEngComm* **7**, 551-562 (2005).
- [66] Ohmori, O., Kawano, M. & Fujita M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 1962-1964 (2005).
- [67] The resolution of each structure has been made possible with the book edited by P. Müller, "Crystal Structure Refinement A Crystallographer's Guide to SHELXL", OXFORD University Press, Printed in Great Britain, 2006.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de métallo-dendrimères-G0 à partir d'un nouveau ligand de type 1,3,5-triazine.

3.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, les dendrimères ont attiré l'attention des chimistes de tous les domaines. Cette classe de supramolécules a été introduite au milieu des années 1980 par Tomalia^[1] et Newkome.^[2] Depuis, l'intérêt pour ce type de polymère hyperbranché n'a cessé de prendre de l'ampleur. À la source de cet engouement, nous pouvons notamment citer plusieurs caractéristiques uniques aux molécules dendritiques, tel que la monodispersité, la facilité à construire différentes tailles de dendrimères (G0, G1, G2, ..., Gn), ainsi que la possibilité d'introduire différentes fonctionnalités, et ce à plusieurs niveaux. En effet, comme il est possible de le voir à la **Figure 3.1**, ces molécules possèdent trois « domaines » distincts : le cœur (core), la coque (outer shell) et l'enveloppe interne (inner shell), chacun pouvant être fonctionnalisé de différentes façons.^[3]

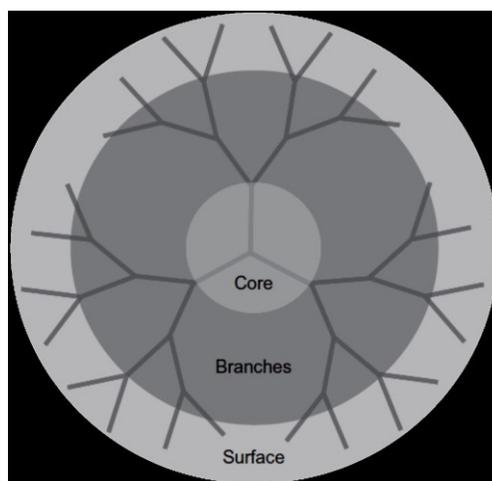


Figure 3.1 – Représentation des différentes parties d'un dendrimère.^[3]

Par exemple, les dendrimères organiques de type PAMAM ont beaucoup de potentiel au niveau biotechnologique, car ils peuvent être utilisés en tant qu'agents de transport pour des molécules dont la biodisponibilité est faible (tel que les drogues ayant un mode d'action sur le cerveau) ou comme agents solubilisant pour des drogues ayant une faible solubilité.^[4-7] La coque peut donc être modifiée afin de traverser les membranes hydrophobes, tel que la membrane hémato-encéphalique, tandis que l'enveloppe interne permet la solubilisation du médicament à acheminer au cerveau, soit par des interactions physiques ou par des liaisons chimiques.

Les dendrimères inorganiques et les dendrimères de coordination, également appelés métallodendrimères, incorporent des atomes métalliques dans leur structure tridimensionnelle. Tout comme dans le cas des dendrimères organiques, les métallodendrimères sont composés des trois mêmes domaines, et chaque domaine peut inclure des métaux de transition. Ce type de matériaux trouve application en imagerie médicale, dans la catalyse de réactions chimiques ainsi qu'en photosensibilisation.^[8, 9] C'est d'ailleurs ce dernier aspect qui sera traité dans le cadre de ce chapitre. Vers la fin des années 1990, Newkome fit la description d'au moins quatre classes de dendrimères métalliques, tels que schématisés à la **Figure 3.2.**^[10, 11]

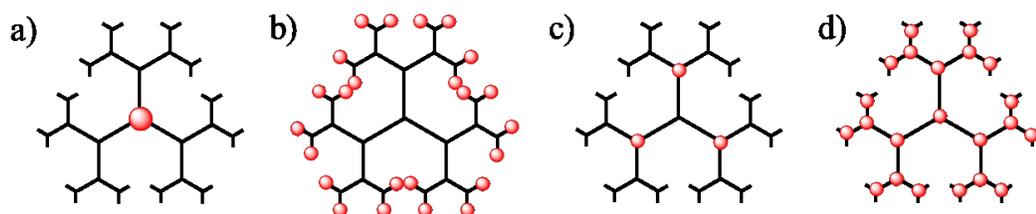


Figure 3.2 - Classes de métallodendrimères : a) Cœur métallique, b) Surface fonctionnalisée, c) Connecteur intraligand, type I et d) Connecteur intraligand, type II.

La première catégorie regroupe les dendrimères dont l'ion métallique est situé directement au cœur du matériau. À l'opposé, la deuxième classe regroupe plutôt les dendrimères dont seulement la surface a été fonctionnalisée, c'est-à-dire lorsque le complexe métallique se trouve à l'extrémité des dendrons. Les troisième et quatrième classes sont sensiblement similaires, où l'ion métallique est utilisé afin de brancher un dendron ou afin de permettre le raccordement à d'autres ions métalliques.

Deux approches ont été développées afin de générer des espèces dendritiques : l'approche dite « convergente » et l'approche « divergente », comme illustré à la **Figure 3.3**. La méthode divergente consiste en l'addition séquentielle de monomères autour du « cœur », menant à l'espèce macromoléculaire. La quantité requise de monomère pour générer chaque nouvelle génération croît donc de façon exponentielle. Dans l'approche convergente, c'est plutôt la périphérie du dendrimère qui est d'abord construite afin de générer des « dendrons » qui seront par la suite greffés au cœur du dendrimère.

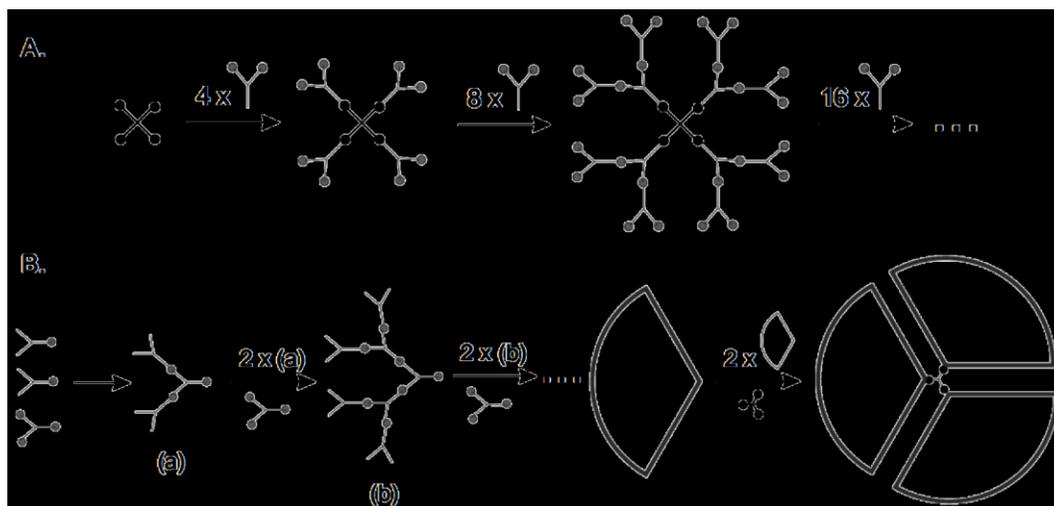


Figure 3.3 - Approches synthétiques pour l'obtention de dendrimères : A) l'approche divergente et B) l'approche convergente.^[7]

Un des avantages de l'approche convergente est que les espèces générées sont essentiellement sans défaut, tandis que certaines imperfections peuvent être générées lors de la synthèse par une approche divergente.^[12]

Dans le cadre de nos recherches, nous cherchons à améliorer significativement les propriétés optiques des ligands que nous utilisons en y introduisant de légères modifications. Par exemple, dans ce chapitre, nous visons à améliorer la délocalisation électronique afin de diminuer l'énergie globale des complexes métalliques, afin d'être en mesure d'absorber l'énergie solaire de faible énergie. Pour ce faire, nous avons envisagé d'améliorer la planéité du ligand par le biais d'interactions faibles, telles que la formation de ponts hydrogène.^[13-15]

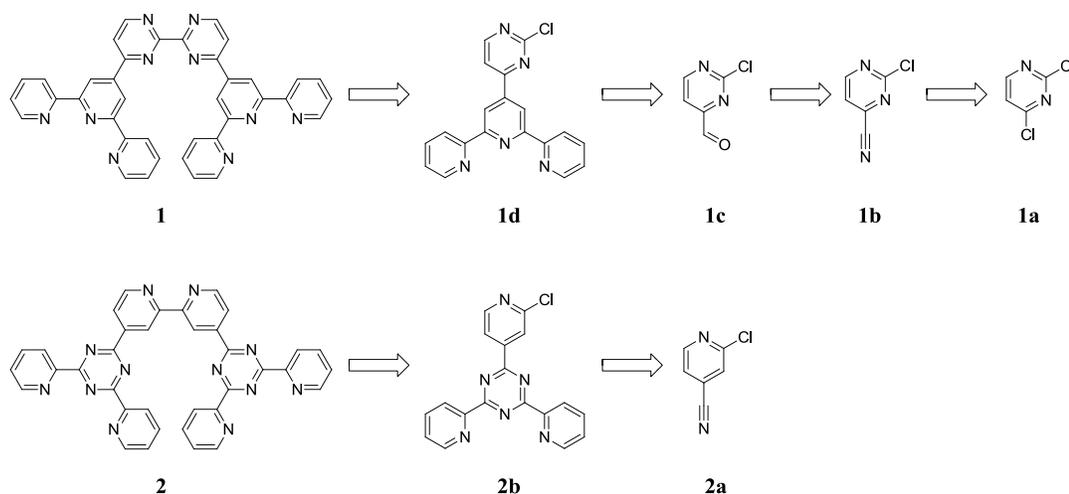


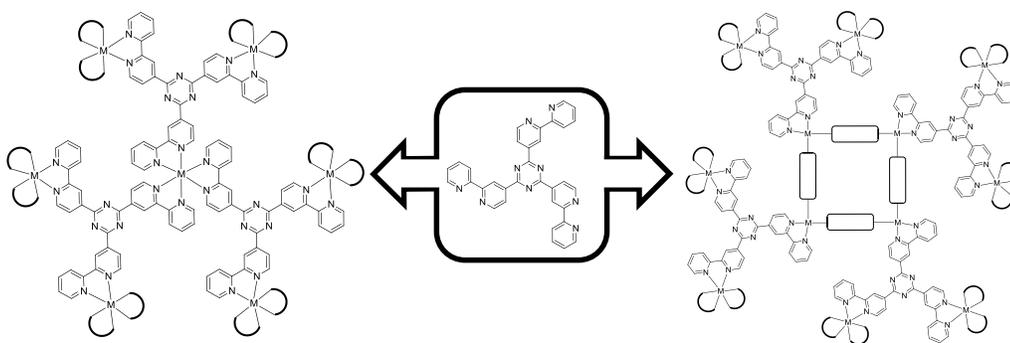
Figure 3.4 – Analyse rétrosynthétique pour l'obtention des cibles **1** et **2**.

Différentes cibles furent envisagées (**Figure 3.4**), mais, la synthèse du composé **1c** fût un échec tandis que le ligand **2b** fût obtenu dans des rendements médiocres (1-2 %). Cependant, lors de la synthèse du ligand **2b**, nous avons identifié un sous-produit très intéressant, le tris(2-chloro-4-pyridyl)-1,3,5-triazine. Bien que ce composé soit structurellement très différent des cibles initiales, nous avons envisagé

qu'un couplage de Negishi avec le bromure de 2-pyridylzinc pouvait nous mener à une espèce planaire possédant trois sites de coordination de type 2,2'-bipyridine.

En ayant ce ligand en main, il serait ainsi possible de développer différentes approches afin de mieux récolter l'énergie solaire, par exemple en formant des auto-assemblages et des dendrimères, tel qu'illustré à la **Figure 3.5**, ou tout simplement en introduisant différents métaux de transitions.^[16]

Figure 3.5 – Différentes cibles afin d'optimiser la récolte de l'énergie solaire.



3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Synthèse du ligand 2,4,6-tri(2,2'-bipyridin-4-yl)-1,3,5-triazine

Deux approches basées sur la cyclisation des nitriles ont été explorées afin d'obtenir le ligand 2,4,6-tri(2,2'-bipyridin-4-yl)-1,3,5-triazine. Comme mentionné ci-haut, dans un premier temps, l'idée était de générer l'espèce 2,4,6-tri(2-chloropyridin-4-yl)-1,3,5-triazine par la cyclisation du 2-chloro-4-cyanopyridine en présence d'une quantité catalytique d'hydrure de sodium,^[17] suivie par un couplage de type Negishi à l'aide d'un catalyseur de palladium (**Figure 3.6**). Malheureusement, les rendements de la première étape ne dépassent guère les 5 %. Une autre base, l'hydroxyde de potassium, en présence de 18-crown-6, a été testée à reflux dans la décaline, résultant en des rendements similaires.

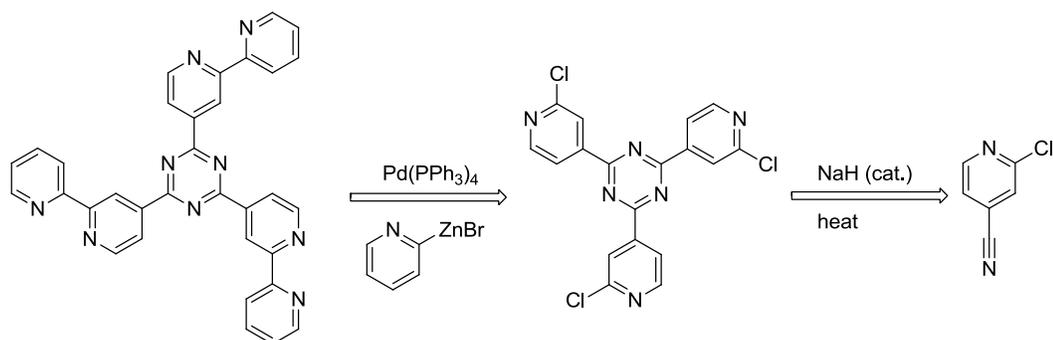


Figure 3.6 – Analyse rétrosynthétique de la synthèse du ligand tris-4-(2,2'-bipyridyl)-1,3,5-triazine.

Deux hypothèses ont été émises afin d'expliquer le faible rendement obtenu par cyclisation du 2-chloro-4-cyanopyridine :

- l'atome de chlore par son effet inductif décroît grandement la réactivité du groupement nitrile ce qui résulte en une diminution nette des rendements de réaction.
- L'utilisation d'une base forte telle que l'hydrure de sodium mène à la déhalogénéation du réactif de départ, inhibant ainsi la formation du produit désiré.

Cependant, en effectuant l'inverse, c'est-à-dire en procédant d'abord par la réaction de couplage de Negishi, suivie de la réaction catalytique de cyclisation (**Figure 3.7**), les rendements sont améliorés. En effet, le rendement de l'hétérocouplage, tel que rapporté par des travaux antérieurs dans notre groupe,^[18] est d'environ 85 % tandis que l'étape de cyclisation s'effectue avec des rendements de 80 %.

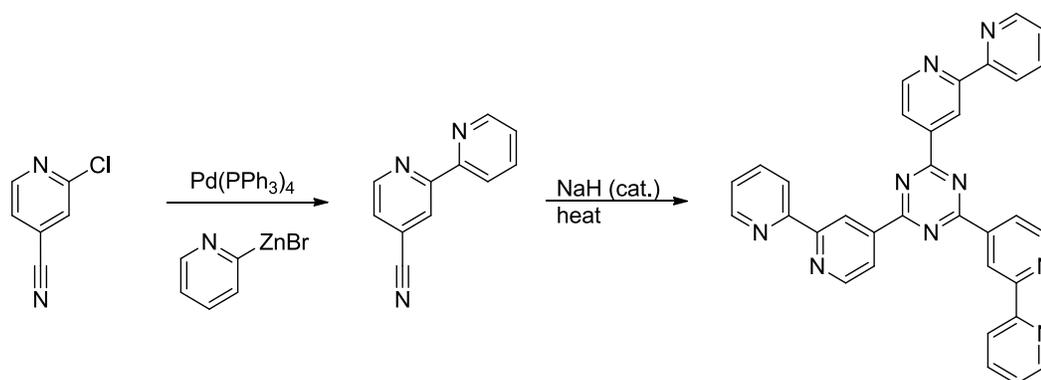


Figure 3.7 – Synthèse du ligand **2**, le tris-4-(2,2'-bipyridyl)-1,3,5-triazine.

Bien que le rendement global de la réaction soit moyen, il demeure important de mentionner que ce nouveau ligand est obtenu sans qu'aucune étape de purification supplémentaire ne soit nécessaire. Le spectre RMN ^1H du produit brut est d'ailleurs présenté à la **Figure 3.8**.

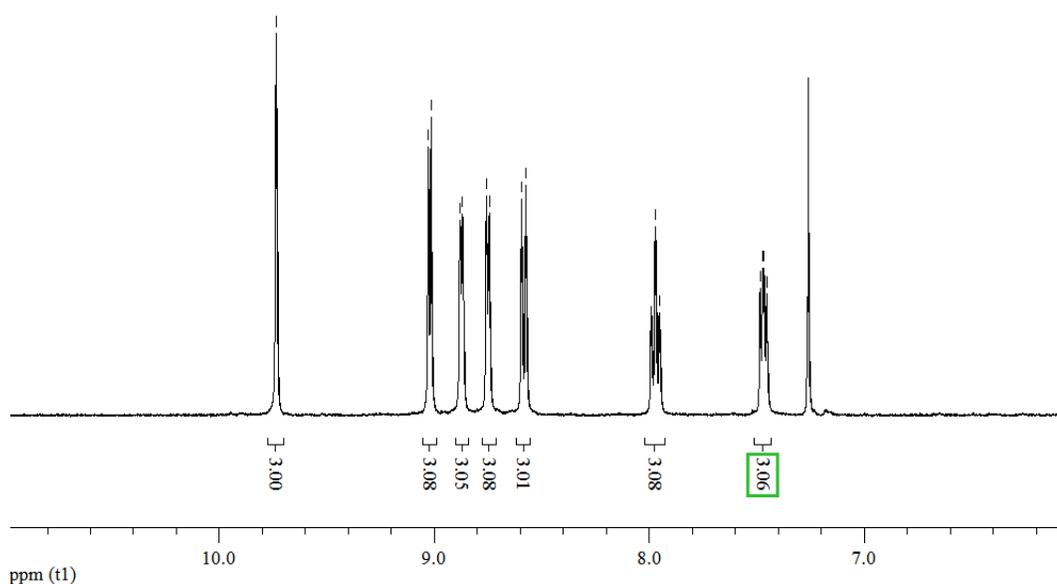


Figure 3.8 – Spectre RMN ^1H du ligand tris-4-(2,2'-bipyridyl)-1,3,5-triazine. Le spectre a été obtenu dans le chloroforme deutérié (7.26 ppm).

Le ligand cristallise par évaporation lente de dichlorométhane et nous avons obtenu un cristal de bonne qualité permettant l'analyse du composé par diffraction des rayons X. Comme il est possible de le voir à la **Figure 3.9**, deux des sous-unités 2,2'-bipyridine sont presque parfaitement planaires comparativement au cycle triazine. Les angles de torsion mesurés sont de moins de 5 °.

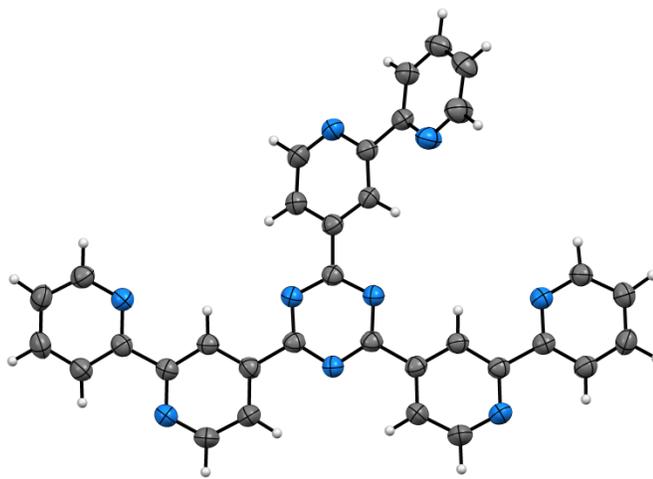


Figure 3.9 – Structure cristalline du ligand **2**. Les ellipsoïdes thermiques sont présentés avec un facteur de probabilité de 80 %.

L'angle de torsion de la troisième sous-unité est de 24.1°, ce qui est significativement différent comparativement aux deux autres sous-unités du ligand. Il est probable que l'empilement- π ($R_{\text{cent}} = 4.09 \text{ \AA}$, $R_{\text{closest}} = 3.65 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{plane}} = 18.5^\circ$) soit à l'origine de cette déviation à la planéité, comme il est possible de voir à la **Figure 3.10**.

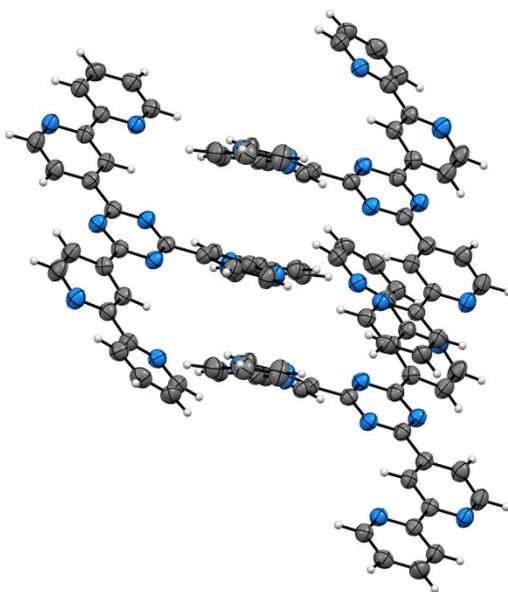


Figure 3.10 – Effet de l’empilement π sur l’angle de torsion de la troisième sous-unité de 2,2’-bpy.

3.2.2 Synthèse des complexes homométalliques

Une série de complexes métalliques mono-, bi- et trimétalliques de ruthénium, tel qu’illustré à la **Figure 3.11**, furent préparés.

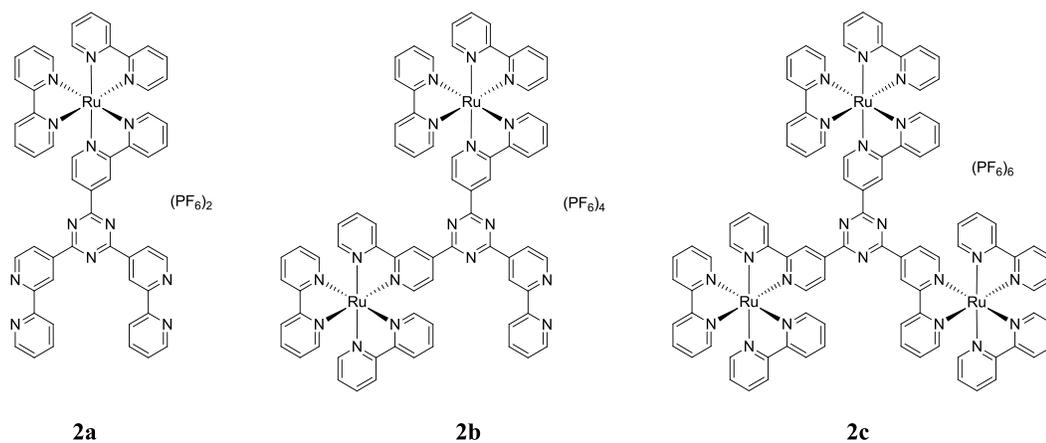


Figure 3.11 – Complexes métalliques de Ru(II), **2a-c**.

Pour ce faire, une quantité adéquate (e.g. : 1 éq. = mononucléaire; 2 éq. = binucléaire; 3 éq. = trinucléaire) du précurseur $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ dissous dans le méthanol a été ajoutée goutte-à-goutte à une solution diluée du ligand dans le dichlorométhane à reflux. Il est important de mentionner que lorsque le ligand n'est pas préalablement solubilisé, seul le complexe trinucléaire de ruthénium est obtenu. Il fût également impossible d'obtenir les espèces mono- et bi-métalliques par synthèse sous irradiation aux micro-ondes, menant également au complexe trinucléaire. Ceci peut être justifié par la faible solubilité du ligand. En effet, puisque tous les ions métalliques sont solubilisés, lorsque graduellement le ligand se trouve en solution, le ratio d'ion métallique est beaucoup plus important que la quantité de ligands, menant uniquement à la formation de l'espèce trimétallique.

Les complexes obtenus étant fortement colorés, l'évolution de la réaction est facilement suivie par chromatographie sur couche mince, tandis que les produits de la réaction sont séparés par chromatographie sur gel de silice. Il a été mentionné ci-haut que la réaction aux micro-ondes permettait seulement d'obtenir le composé trinucléaire de ruthénium. Le rendement obtenu par cette technique est sensiblement le même que celui obtenu par voie thermique classique. L'avantage de l'irradiation aux micro-ondes repose donc sur une économie de solvant (20 mL aux micro-ondes versus 200 mL par voie thermique) ainsi que par des temps de réaction plus courts, soit de l'ordre de quelques minutes comparativement à plusieurs heures par voie thermique.

3.2.3 Synthèse des complexes hétérométalliques

Le complexe dinucléaire de ruthénium présentant un site de coordination libre, nous avons synthétisé un complexe hétéronucléaire $\text{Ru}(\text{II})/\text{Pt}(\text{II})$ ainsi qu'un complexe de type $\text{Ru}(\text{II})/\text{Os}(\text{II})$ (**Figure 3.12**).

Le complexe de platine servira notamment à des fins d'études de production d'hydrogène, où les chromophores de ruthénium serviront d'antennes récolteuses d'énergie tandis que le platine sera utilisé comme catalyseur pour la formation de H₂. Le complexe d'osmium quant à lui permettra d'étudier les processus de transfert électronique intramoléculaire.

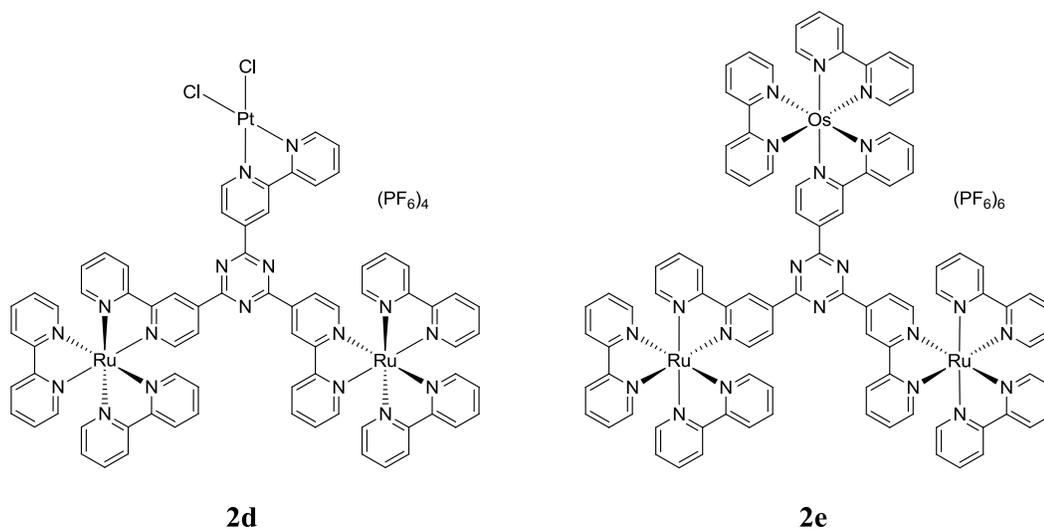


Figure 3.12 – Espèces hétérométalliques Ru(II)/Pt(II) (**2d**) et Ru(II)/Os(II) (**2e**)

Le complexe hétéronucléaire **2d** est obtenu dans des rendements quantitatifs. Pour ce faire, le composé binucléaire de ruthénium (**2b**) fût solubilisé à chaud dans un mélange DMSO/nitrométhane (1:1). Un léger excès du précurseur de platine, PtCl₂(benzonitrile)₂, fût séparément solubilisé dans le même mélange de solvant avant d'être ajouté au complexe bimétallique. La solution obtenue fût chauffée pendant 50 heures à une température de 70 °C. La réaction fût suivie par chromatographie sur couche mince. Une fois la réaction terminée, les contre-ions sont échangés par métathèse en ajoutant une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents).

Le complexe **2e** est quant à lui obtenu en chauffant à reflux le précurseur **2 b** et une quantité stœchiométrique de $\text{Os}(2,2'\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$ dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (4:1) pendant 3 heures. La réaction fût suivie par chromatographie sur couche mince ($\text{MeCN} : \text{HCl } 0.1 \text{ M} : \text{H}_2\text{O}$, 7:1:2). Une fois la réaction complétée, une purification sur gel de silice suivie par la métathèse des contre-ions (PF_6^-) mène à l'espèce finale dans des rendements de 35 %.

3.2.4 Spectroscopie RMN ^1H

Tous les complexes obtenus furent caractérisés par les méthodes courantes de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ^1H , ^{13}C et COSY en solution dans l'acétonitrile deutérié. Les déplacements chimiques sont corrigés comparativement au pic de solvant résiduel, l'acétonitrile- d_3 ($\delta = 1.94 \text{ ppm}$).

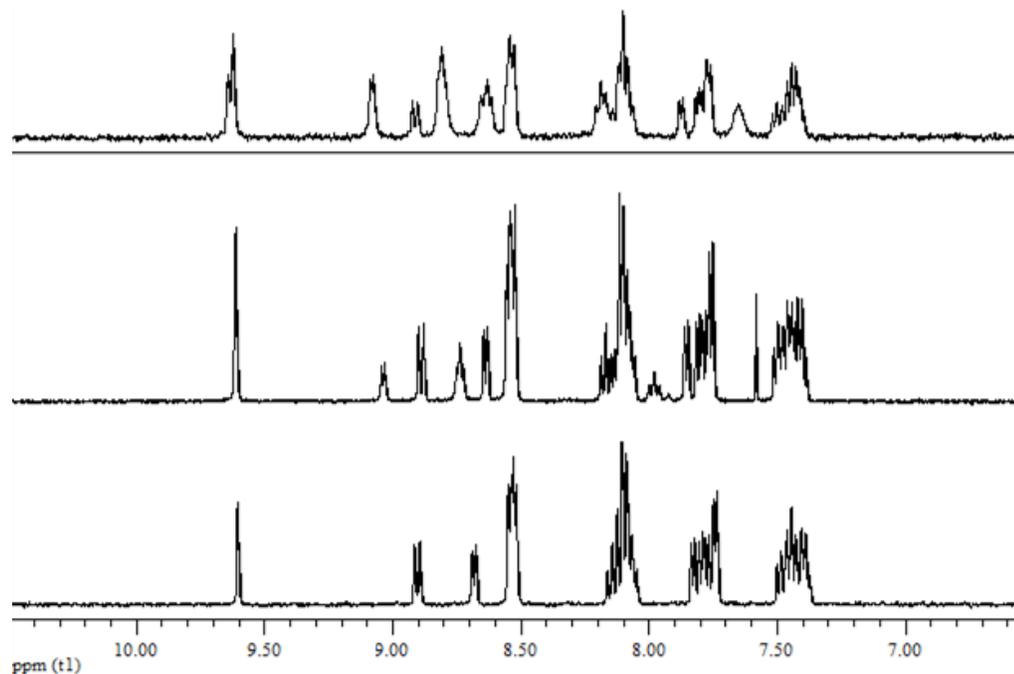


Figure 3.13 – Spectre RMN ^1H des composés **2a** (haut), **2 b** (milieu) et **2c** (bas).

Malheureusement, seule l'attribution de certains signaux a été rendue possible à partir des spectres 2D COSY des complexes, étant donné la quantité importante de multiplets présents dans les spectres dû aux différents isomères possibles (Δ et Λ).

3.2.5 Électrochimie

Les complexes **2a-2e** ont tous été étudiés par voltampérométrie cyclique à balayage. Étant donné qu'une saturation à l'électrode de travail était observée avec les complexes **2b** et **2c** lorsqu'analysés dans l'acétonitrile dégazé, le diméthylformamide fût choisi comme solvant alternatif. Les données obtenues sont compilées au **Tableau 3.1** et la **Figure 3.14** présente un voltampérogramme typique.

Tableau 3.1 – Propriétés redox du ligand et des complexes **2a-e**.^{a-d}

Composé	Potentiel d'oxydation (V)		Potentiel de réduction (V)					
	E_{ox2}	E_{ox1}	E_{red1}	E_{red2}	E_{red3}	E_{red4}	E_{red5}	E_{red6}
2	-	-	-	-1.15	-	-	-2.03	-2.21
2a	1.31	-	-0.85	-1.35	-1.50	-1.76	-1.94	-2.10
2b	1.33	-	-0.76	-1.15	-1.40	-1.59	-1.69	-1.88
2c	1.29	-	-0.70	-1.11	-1.26	-1.43	-1.70	-2.05
2d	1.32	-	-0.63	-1.04	-1.23	-1.42	-1.60	-1.71
2e	1.35	0.90	-0.69	-1.08	-1.22	-1.41	-1.62	-1.71
2,2'-bpy	-	-	-	-	-	-	-2.10	-2.66
[Ru(bpy) ₃] ²⁺ [19, 20]	1.30	-	-	-	-1.25	-1.43	-1.68	-
[Os(bpy) ₃] ²⁺ [21]	-	0.81	-	-	-1.29	-1.46	-1.79	-
Pt(bpy)Cl ₂ [22]	-	-	-	-1.06	-	-	-1.79	-

a) Solvant : DMF sec; b) Vitesse de balayage : 50 mV/seconde; c) Les potentiels rapportés correspondent à la moyenne des procédés de demi-vagues; d) Les potentiels sont exprimés en volts vs SCE et corrigés avec la référence interne de ferrocène, 0.1 M dans le TBAPF₆.

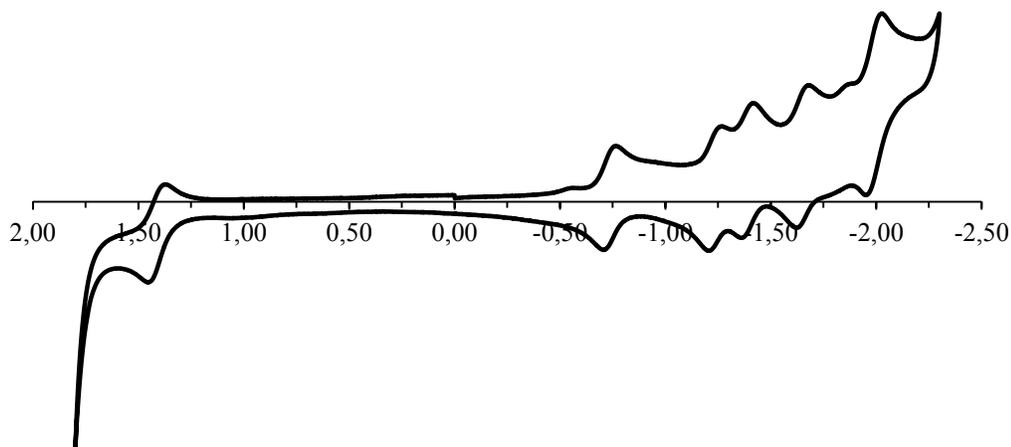


Figure 3.14 – Voltampérogramme du complexe **2a** obtenu dans le DMF à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Les valeurs tabulées des processus redox se trouvent au **Tableau 3.1**.

La concentration des complexes en solution est de 1 mM tandis que l'électrolyte, le tétrabutylammonium hexafluorophosphate, ainsi que le ferrocène (référence) sont présents à des concentrations de 0.1 mM. Toutes les valeurs obtenues ont été standardisées par rapport au couple rédox Fc/Fc^+ , dont la valeur rapportée dans la littérature est de 0.45 V dans le DMF dégazé. L'électrode de travail utilisée était une électrode de carbone vitreux, l'électrode auxiliaire un fil de platine tandis que la pseudo-électrode de référence était un fil d'argent. Les voltampérogrammes ont été enregistrés à différentes vitesses de balayage (25, 50, 100, 200 et 500 mV/s) afin de s'assurer de la réversibilité des processus rédox observés. Cependant, les valeurs rapportées sont les valeurs obtenues à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Pour une question de clarté, la différence entre les pics de réduction et d'oxydation de chaque couple rédox n'est pas rapportée dans le tableau. Ces données se retrouvent à l'**Annexe II**.

Le ligand **2** a également été analysé dans les mêmes conditions expérimentales que les complexes cités ci-haut. Les potentiels de réduction du ligand furent comparés au ligand 2,2'-bipyridine tandis que les potentiels d'oxydation et de réduction des complexes **2a-e** furent comparés au complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$. Le complexe **2e** fût également comparé à son homologue $[\text{Os}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$.

Comme il est possible de le constater au **Tableau 3.1**, le ligand **2** présente une première réduction à un potentiel de -1.15 V, basée sur le motif triazine. Les deux réductions subséquentes, à -2.03 V et -2.21 V, sont quant à elles basées sur les motifs bipyridines. Ces potentiels sont légèrement plus bas que ceux de la 2,2'-bipyridine, indiquant une meilleure délocalisation électronique du ligand **2**. Au niveau des complexes **2a-2d**, un seul processus d'oxydation est observé à un potentiel oscillant entre 1.29 – 1.33 V, correspondant au couple $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$. Ces valeurs sont identiques à la valeur rapportée dans la littérature dans le cas du complexe $\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_3(\text{PF}_6)_2$. Le complexe **2e** présente également cette oxydation à un potentiel similaire (1.35 V) en plus de l'oxydation réversible à 0.90 V, correspondant au couple rédox $\text{Os}^{2+}/\text{Os}^{3+}$. Chaque complexe présente au moins cinq vagues de réduction. La première réduction observée peut facilement être attribuée à la réduction du motif triazine étant donné que ce cycle est électroniquement déficient comparativement aux bipyridines. Les autres vagues de réduction, sont attribuables à la réduction des motifs 2,2'-bipyridines et à la deuxième réduction du triazine

3.2.6 Spectroscopie d'absorption

Les complexes métalliques homonucléaires et hétéronucléaires ont été caractérisés par spectroscopie UV-vis en solution dans l'acétonitrile (**Figure 3.15**) et les valeurs tabulées sont présentées au **Tableau 3.2**. Les complexes présentent tous deux transitions de haute énergie, entre 200 – 350 nm, correspondant aux transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$ centrées sur le ligand.

Deux transitions de type MLCT (Metal-to-ligand charge-transfer) peuvent être observées, la première étant située aux alentours de 445 nm tandis que la seconde subit un déplacement bathochromique de 480 nm (**2a**) à 500 nm (**2c**). La comparaison visuelle entre le complexe **2a** et la référence $\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_3^{2+}$ démontre bien l'influence du ligand triazine sur l'abaissement des niveaux énergétiques des nouveaux complexes synthétisés, où le domaine de l'absorption est élargi jusqu'à une valeur de 550 nm dans le cas du complexe **2a**. Il est également important de mentionner qu'un déplacement hyperchromique est observé en fonction du nombre croissant de métaux ajouté au ligand.

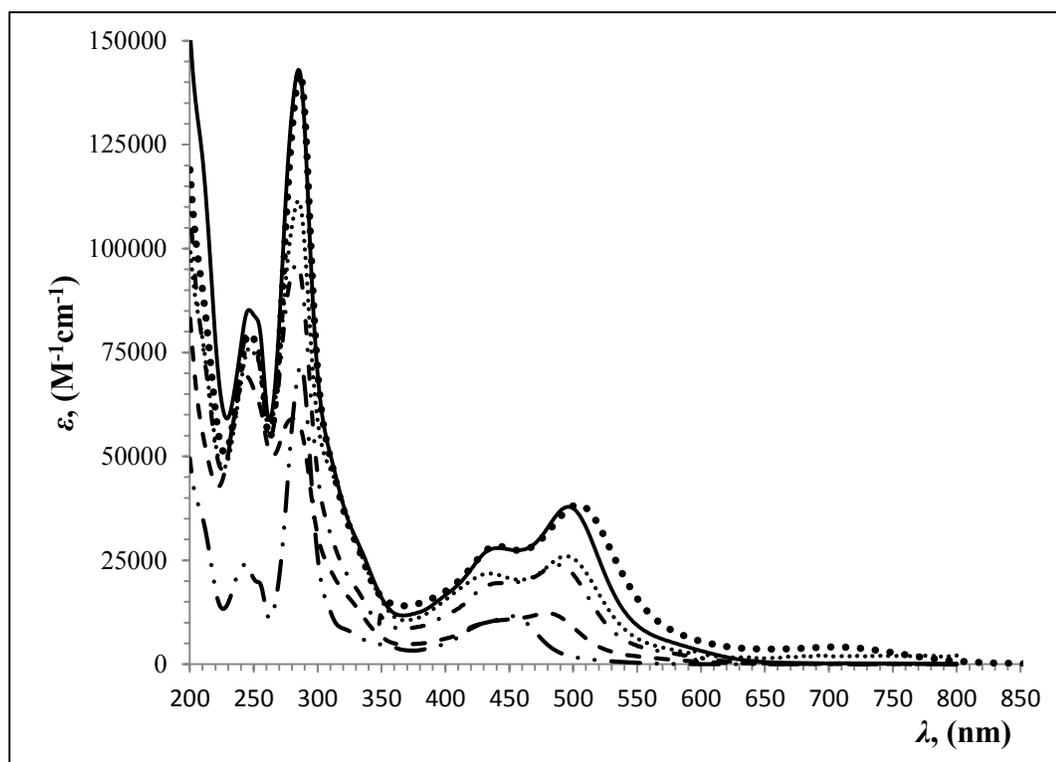


Figure 3.15 – Spectres d'absorption des complexes **2a** (---), **2b** (- · -), **2c** (—), **2d** (···), **2e** (•••) et $\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ (- · · -) en solution, enregistrés à température ambiante dans l'acétonitrile.

Un léger déplacement bathochromique de la bande MLCT retrouvée aux alentours de 500 nm dans le cas de l'espèce hétéroleptique Ru(II)/Os(II) est observé comparativement à l'espèce **2c**. Comme illustré à la **Figure 3.16**, l'ajout d'un atome d'osmium dans le complexe métallique permet d'élargir davantage le domaine d'absorption, permettant ainsi de récolter l'énergie lumineuse provenant du proche infrarouge, c'est-à-dire jusqu'à environ 800-850 nm.

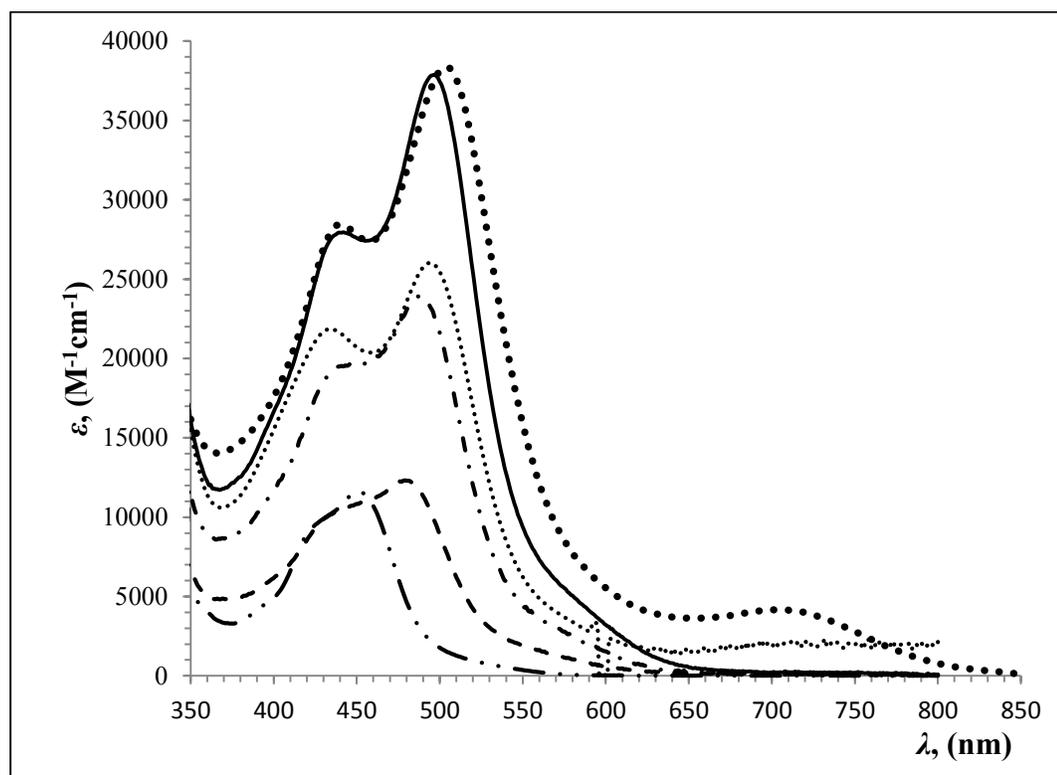


Figure 3.16 – Zoom sur la bande MLCT des spectres d'absorption des complexes **2a** (---), **2b** (- · -), **2c** (—), **2d** (···), **2e** (•••) et Ru(2,2'-bpy)₃(PF₆)₂ (- · · -) en solution, enregistrés à température ambiante dans l'acétonitrile.

Tableau 3.2 – Données spectroscopiques pour le ligand et les complexes **2a-2e** en solution dans l'acétonitrile.

Compound	Absorption
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ , $\times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
2,2'-bpy ^a	238 (1.14), 244 (1.03), 283 (1.47)
2^a	246 (6.28), 253 (6.29), 279 (3.58), 322 (1.08)
2a	244 (6.92), 281 (5.91), 444 (1.06), 479 (1.23)
2b	246 (8.01), 284 (9.63), 446 (1.97), 487 (2.39)
2c	246 (8.52), 285 (14.3), 442 (2.80), 497 (3.79)
2d	247 (7.59), 285 (11.1), 435 (2.19), 494 (2.60)
2e	246 (7.96), 286 (14.2), 440 (2.85), 504 (3.83), 705 (0.41)
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	244 (2.43), 254 (1.97), 287 (7.18), 423 (0.93), 452 (1.16)
[Os(bpy) ₃] ²⁺ [23]	244, 291, 308, 315, 429, 455, 485, 560, 658

^a Dans le dichloromethane.

3.2.7 Spectroscopie d'émission, temps de vie de l'état excité et rendement quantique.

À priori, tous les complexes sont émissifs à température ambiante dans l'acétonitrile dégazé et les valeurs sont tabulées au **Tableau 3.3**. L'analyse du complexe **2e** fût légèrement plus compliquée puisque son émission se trouve dans le proche infrarouge. Étant donné la limite de détection du détecteur, nous avons eu recours à un autre instrument afin de déterminer si ce complexe est émissif à température ambiante. Malheureusement, le temps de vie de luminescence ainsi que le rendement quantique n'ont pu être mesurés.

Tableau 3.3 – Données spectroscopiques pour le ligand et les complexes **2a-e** en solution (suite).

Composé	Luminescence, 298 K	Temps de vie de l'état excité	Rendement Quantique
	λ_{max} , nm	τ , ns	Φ , %
Ru(bpy) ₃ ²⁺ ^a	608	1100	9.5
Os(bpy) ₃ ²⁺ ^b	743	60	0.5
2 ^c	412	-	-
2a	697	664	2.0
2b	706	499	1.3
2c	712	264	0.7
2d	706	176	1.4
2e	901	Non mesuré	Non mesuré

^a Données de la référence 24 ^b Donnée de la référence 25. ^c Mesuré dans le dichlorométhane.

La série de complexes homonucléaires de ruthénium présente un déplacement bathochromique, passant d'un maximum d'émission à 697 nm dans le cas du complexe monométallique à 712 nm dans le cas du complexe trimétallique. Il est également important de mentionner l'influence du ligand **2** sur le maximum d'émission de ces trois complexes comparativement à la référence Ru(bpy)₃, dont le maximum d'émission est à 608 nm, soit une différence d'environ 100 nm. Cette influence est également observable en comparant l'émission du complexe **2d** (901 nm) et de son homologue, Os(bpy)₃ dont l'émission est à 743 nm.

Le temps de vie de luminescence décroît significativement en fonction du nombre d'atomes métalliques présent sur le complexe, passant de 664 ns dans le cas du complexe **2a** à 264 ns dans le cas du complexe **2c**. Des études afin de déterminer le mécanisme de désactivation de l'état excité n'ont cependant pas été réalisées.

3.2.8 Production d'hydrogène

Des tests préliminaires de production d'hydrogène furent réalisés avec l'espèce **2d**. Pour ce faire, l'espèce dissoute dans le DMF anhydre (1×10^{-4} M en catalyseur) a été mise en présence d'acide tétrafluoroborique (0.1M) et de triéthanolamine (1M). Comme il est possible de voir au **Figure 3.17**, après 8 heures, le nombre de cycles catalytiques (turnover number, TON) atteint environ $4.25 \text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{cat}}$, avec une fréquence maximale (turnover frequency, TOF) d'approximativement $1 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

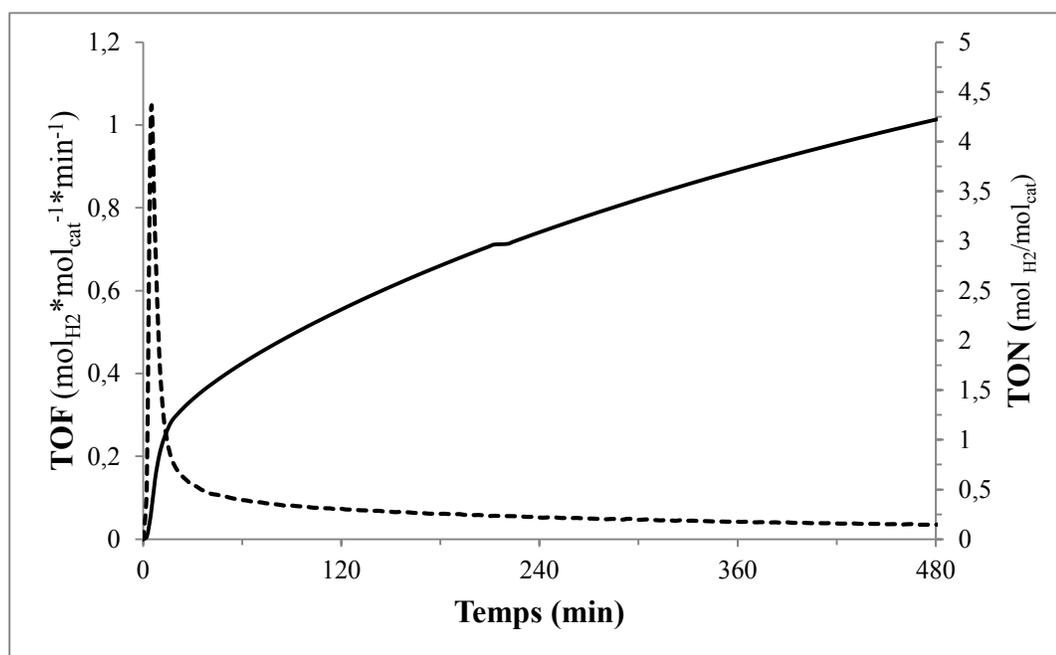


Figure 3.17 – Résultats des tests préliminaires de l'espèce **2d** pour la production d'hydrogène. TOF (---) ; TON (—).

Afin de comparer ces valeurs, un test de production d'hydrogène avec l'espèce **2b** a également été réalisé, dans les mêmes conditions. Comme il est possible de voir à la **Figure 3.18**, cette espèce est également active, sans toutefois être aussi efficace que son homologue hétérométallique.

En effet, le rendement catalytique maximal atteint environ $2.75 \text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{cat}}$. après la même période de temps tandis que la fréquence catalytique est de $0.17 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

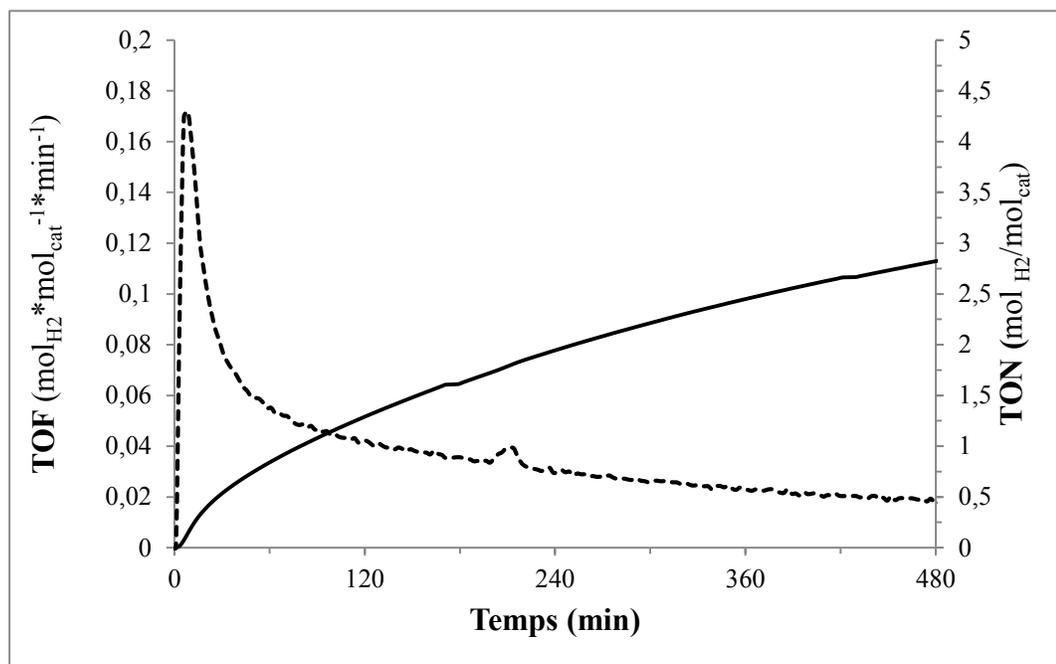


Figure 3.18 – Résultats des tests préliminaires de l'espèce 2b pour la production d'hydrogène. TOF (---) ; TON (—).

Ces rendements catalytiques ne sont pas très élevés et ne peuvent pas actuellement être comparés à d'autres valeurs de la littérature puisque les conditions expérimentales sont différentes. Les différents paramètres doivent être optimisés, par exemple en tentant d'utiliser une longueur d'onde d'irradiation de plus basse énergie (lumière verte ou rouge, au lieu de l'utilisation de la lumière bleu), ou en modifiant les concentrations, la nature de l'espèce catalytique, de l'acide et du donneur sacrificiel.

3.3 Conclusion

Ce nouveau ligand ouvre la porte à la synthèse d'une diversité de supramolécules pour diverses applications, en passant par la capture de l'énergie solaire, la formation d'hydrogène mais, également, comme boîte moléculaire et comme éponge moléculaire. Seulement les dendrimères de génération 0 et de 1re génération ont été obtenus jusqu'à présent. Puisque chaque nouvelle génération de dendrimères accroît de façon exponentielle le nombre de métaux dans le composé, il est évident que l'obtention de métallodendrimères de plus grande génération pourrait rapidement générer des matériaux aux propriétés optiques améliorées, particulièrement pour l'absorption de l'énergie solaire.

Des dendrimères hétérométalliques de faible génération ont été préparés afin de procéder à la catalyse de la formation de dihydrogène. Il serait tout aussi intéressant d'intégrer une variété de métaux de transition, tels que l'osmium, l'iridium, le fer, etc., afin d'étudier les propriétés photophysiques et électroniques de tels matériaux. Une collaboration avec le groupe de recherche du Pr. Campagna, en Italie, est actuellement en cours afin de faire la synthèse de tels composés.

Nous travaillons également au développement d'un composé à trois composantes, tel qu'illustré à la **Figure 3.19**. Ce type de système combine à la fois le catalyseur de platine, le chromophore servant à récolter l'énergie solaire ainsi que le relais d'électrons. Les résultats des synthèses préliminaires sont encourageants et nous serons prochainement en mesure de mettre ce type de complexes « tout-en-un » à l'essai dans la catalyse de H₂. À notre connaissance, aucun catalyseur combinant les trois composantes en un seul complexe n'a été rapporté à ce jour, ce qui amène une perspective d'autant plus intéressante au projet.

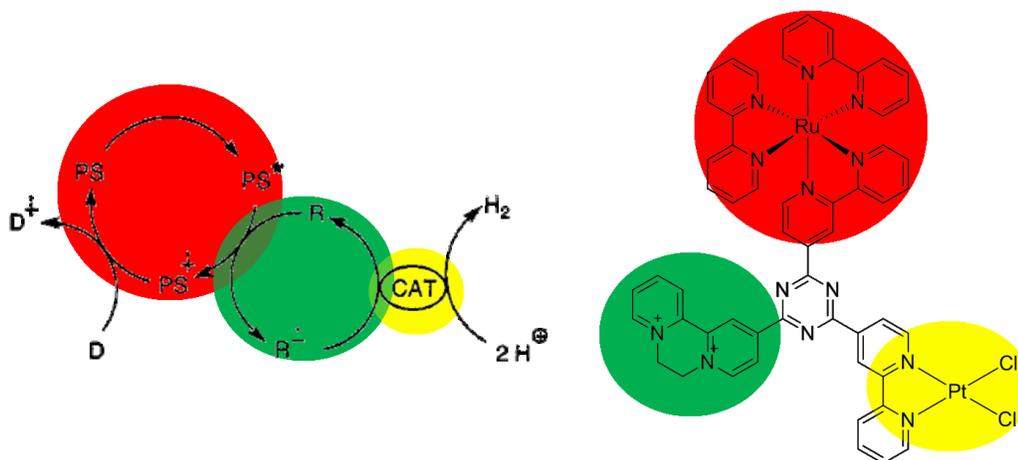


Figure 3.19 – Schéma d'une molécule « tout-en-un », intégrant le photosensibilisateur (PS), le relais électronique (R) ainsi que le catalyseur (Cat).^[25]

Finalement, un complexe trimétallique de rhénium fût également préparé récemment (**Figure 3.20**), en se basant sur des procédures bien établies dans la littérature pour la synthèse de complexes de rhénium intégrant des ligands de type 2,2'-bipyridine. Ce complexe est obtenu dans de bons rendements (65-70%).

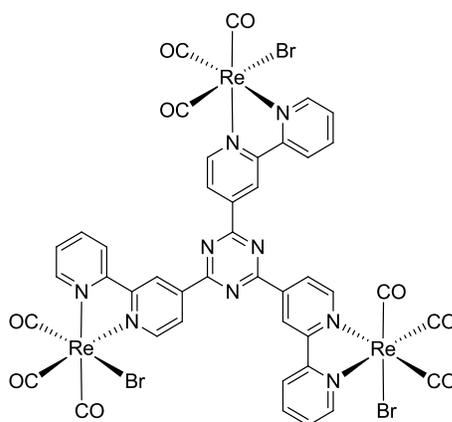


Figure 3.20 – Complexe tris-(Re(CO)₃Br) (**2f**)

Les atomes de brome dans ce type de complexe ne possèdent que deux orientations possibles : B-B-B ainsi que B-B-H (**Figure 3.21**).

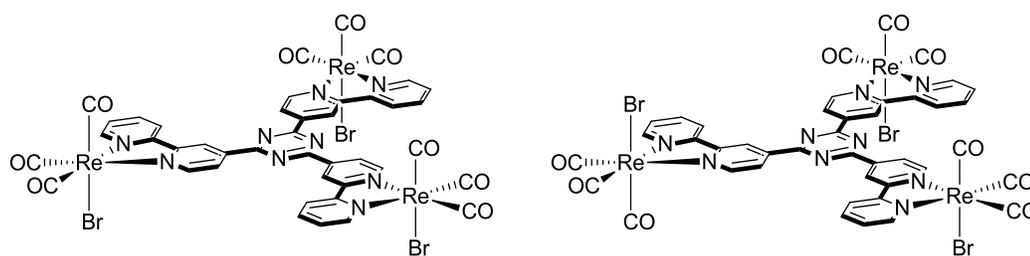


Figure 3.21 – Représentation des orientations possibles des atomes de brome du complexe **2f** dans l'espace : Bas-Bas-Bas (B-B-B, à gauche) ainsi que Bas-Bas-Haut (B-B-H, à droite)

Nous souhaitons donc mettre ce type de complexe à profit dans la synthèse de « boîtes moléculaires », telles que schématisées à la **Figure 3.22**.

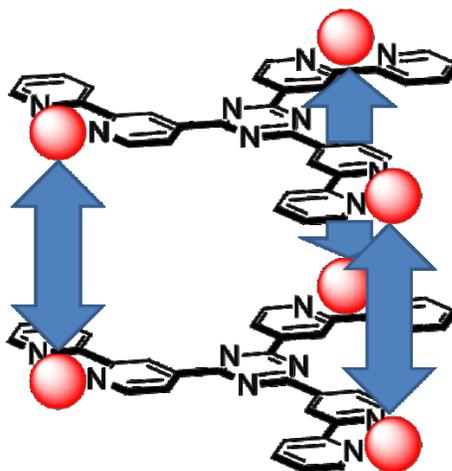


Figure 3.22– Boîte moléculaire hexamétallique.

Étant donné la variété de ligands possédant un angle vectoriel de 180° (pyrazine, 4,4'-bipyridine, etc.) nous serions en mesure de faire varier la taille de la boîte ainsi que modifier les parois avec différents groupements fonctionnels pour utiliser ce type de composé comme « fiole moléculaire ».^[27-34]

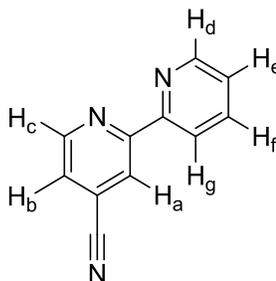
3.4 Section expérimentale :

3.4.1 Procédure générale

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) en solution ont été enregistrés dans du CDCl_3 , du DMSO-d_6 ou du CD_3CN sur un spectromètre RMN Bruker AV-400. Les déplacements chimiques rapportés sont exprimés en partie par million (ppm) et sont relatifs au déplacement du proton résiduel du solvant utilisé. Dans le cadre des analyses de masses, les expériences ont été réalisées sur des spectromètres Agilent LC-MSD-TOF en mode d'ionisation « electrospray » en mode positif.

3.4.2 Synthèse du ligand et de son précurseur

2,2'-bipyridine-4-carbonitrile^[35]



Un ballon à fond rond de 100 mL équipé d'un agitateur magnétique est préalablement séché au four à 140°C pour au moins 4 heures, puis refroidi dans un dessiccateur avant la réaction. Les réactifs ainsi que la verrerie sont introduits dans une boîte à gant et les manipulations subséquentes sont réalisées sous atmosphère inerte d'azote. La 2-chloro-4-pyridinecarbonitrile (750 mg, 5.41 mmol) et une solution de bromo 2-pyridylzinc (16.25 mL of 0.5M dans le THF, 8.13 mmol) sont ajoutées au ballon. Le THF sec (40 mL), ainsi que le palladium tétrakis(triphénylphosphine) (289 mg, 0.25 mmol) sont ajoutés, menant à une solution de coloration brun foncé.

Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 20 heures. Après ce temps, la réaction est retirée de la boîte à gants et le solvant est évaporé sous vide. Le résidu brunâtre obtenu est sujet à une purification sur gel de silice, utilisant un mélange acétate d'éthyle : hexane comme solvant d'élution, dans des proportions de 20:80. Après séparation, les fractions pures sont combinées et évaporées sous vide, menant à l'obtention d'un précipité incolore. (823 mg, 85 %)

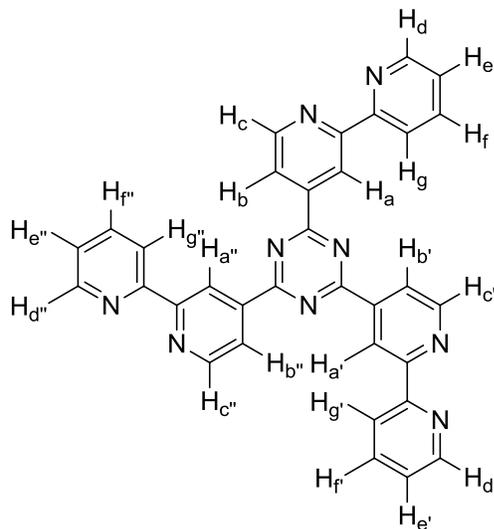
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 330 K) :

δ 9.74 (s, 1H, H_a), 9.03 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, H_c), 8.88 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H, H_d), 8.76 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_b), 8.59 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_g), 7.99-7.95 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, H_f), 7.48-7.45 (t, $J = 6.9$ Hz, 1H, H_e).

^{13}C NMR (DMSO-d_6 , 400 MHz, 330 K):

δ 171.5, 157.5, 155.7, 150.3, 149.4, 143.6, 137.0, 124.1, 122.5, 121.4, 120.0.

2,4,6-tri(2,2'-bipyridin-4-yl)-1,3,5-triazine (2)



Un vial à micro-ondes préalablement séché à 140 ...°C pendant 4 heures est équipé d'un barreau aimanté. Le précurseur 2,2'-bipyridine-4-carbonitrile (100 mg, 0.55 mmol) et le catalyseur d'hydruure de sodium (2 mg, 0.08 mmol) sont ajoutés au vial avant de le sceller. L'atmosphère à l'intérieur du vial est échangée trois fois en appliquant une alternance de vide et d'azote. Le vial est ensuite laissé sous agitation à 190 °C pendant 8 h dans un bain de sable. Le résidu brunâtre résultant est dispersé dans l'éthanol 95 % (10 mL) et sonifié 5 minutes. Après ce temps, le solvant est évaporé sous vide. De l'eau (10 mL) est ajoutée au résidu, qui est sonifié de nouveau pendant 5 minutes avant d'être filtré sur papier filtre quantitatif. Le précipité blanc obtenu est lavé à l'éthanol froid, menant à l'obtention d'un composé incolore, pur par spectroscopie RMN ¹H. (40 mg, 40 %)

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, 330 K) :

δ 9.74 (s, 3H, H_{a,a',a''}), 9.03 (d, *J* = 5 Hz, 3H, H_{c,c',c''}), 8.88 (d, *J* = 4 Hz, 3H, H_{d,d',d''}), 8.76 (d, *J* = 4 Hz, 3H, H_{b,b',b''}), 8.59 (d, *J* = 7 Hz, 3H, H_{g,g',g''}), 7.99-7.95 (t, *J* = 7 Hz, 3H, H_{e,e',e''}), 7.48-7.45 (t, *J* = 5 Hz, 3H, H_{f,f',f''}).

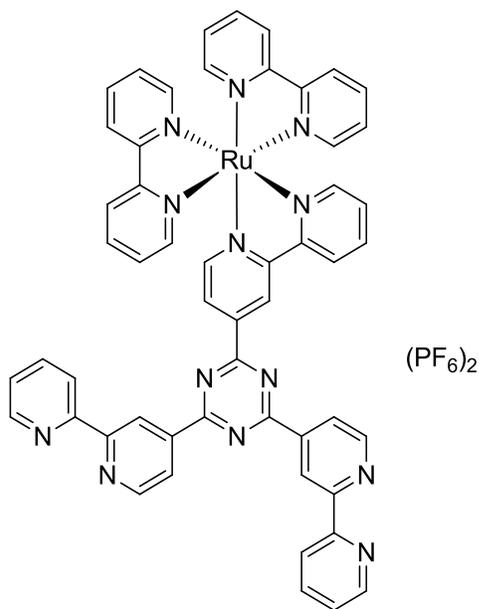
¹³C{¹H}NMR (CDCl₃-*d*₁, 400 MHz, 330 K) :

δ 171.5, 157.5, 155.5, 150.3, 149.4, 143.6, 137.0, 124.1, 122.5, 121.4, 120.0.

ESI-MS: {M}⁺ = 544.4

3.4.3 Synthèse des complexes métalliques

$[(2,2'\text{-bpy})_2\text{RuL1}](\text{PF}_6)_2$ (**2a**)



Un ballon à fond rond de 100 mL équipé d'un barreau aimanté ainsi que d'une ampoule à addition est chargé avec le ligand **2** (50 mg, 0.092 mmol). Du dichlorométhane chaud (25 mL) est ajouté afin de dissoudre le ligand. Séparément, un erlenmeyer de 125 mL est chargé avec le précurseur métallique $\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine})_2\text{Cl}_2$ (45 mg, 0.092 mmol), du nitrate d'argent (40 mg, 0.23 mmol) et du méthanol (25 mL). Cette solution est laissée sous forte agitation pendant 30 minutes à température ambiante avant d'être ajoutée goutte-à-goutte au ballon. Le mélange réactionnel est laissé sous reflux pendant 24 heures. Après ce temps, quelques gouttes d'hydrazine sont ajoutées afin de précipiter l'argent non réagi ainsi que pour réduire toutes traces de Ru(III) en Ru(II). La solution est filtrée sur Célite. La solution est par la suite extraite avec plusieurs portions de dichlorométhane (5 x 25 mL). Le solvant est ensuite évaporé sous vide et le résidu est dissous dans un minimum d'acétonitrile et sujet à une purification sur gel de silice, utilisant un

mélange acétonirile : H₂O : KNO₃ sat. dans des proportions (7 : 2 : 1) comme éluant. Les fractions pures sont récoltées et évaporées sous vide. Le résidu est dissous à nouveau dans un minimum d'acétonitrile et les contre-ions sont échangés à deux reprises par métathèse en ajoutant une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents), menant à la précipitation d'un précipité rouge. (33 mg, 29 %)

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz, 330 K) :

δ 9.62 (s, 1H), 9.02 (s, 1H), 8.65-8.57 (m, 6H), 8.47-8.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.41-8.40 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 8.28-8.27 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 8.16-8.08 (m, 5H), 8.02-7.96 (m, 4H), 7.81-7.69 (m, 7H), 7.50-7.36 (m, 5H), 7.34-7.33 (t, *J* = 5.1 Hz, 2H)

¹³C{¹H}NMR (CD₃CN, 400 MHz, 330 K) :

δ 157.8, 157.7, 157.6, 155.6, 152.9, 152.6, 152.4, 151.1, 150.3, 139.2, 139.1, 138.2, 128.8, 128.7, 128.6, 125.7, 125.5, 125.4, 123.1, 121.8, 119.8.

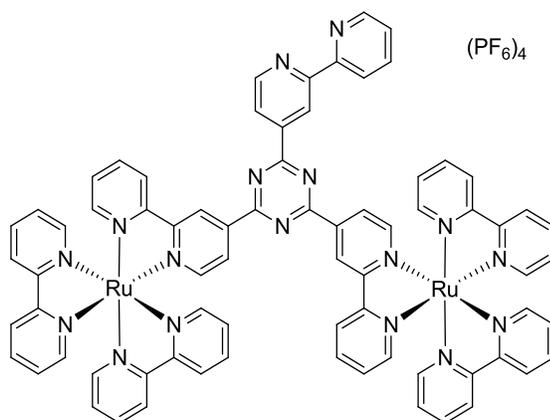
ESI-MS (TFA:MeCN):

[M]²⁺ = 478.61752 (théorique = 478.61637); [M+(PF₆)]⁺ = 1102.19843 (théorique = 1102.19747).

Analyse élémentaire:

Calculé pour C₅₃H₃₇N₁₃RuP₂F₁₂· 3CH₂Cl₂ : C, 44.79; H, 2.89; N, 12.12. Trouvé : C, 44.72; H, 3.09; N, 12.15 %.

[(2,2'-bpy)₄Ru₂L1](PF₆)₄ (2b)



Voir la procédure pour le composé **2a**. (18 mg, 20 %)

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz, 330 K) :

δ 9.63 (s, 2H), 9.57 (s, 1H), 9.06-9.05 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 8.94-8.92 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.82-8.78 (m, 2H), 8.68-8.67 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 8.55-8.53 (d, *J* = 7.0 Hz, 8H), 8.19-8.06 (m, 13H), 7.88-7.86 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 7.82-7.76 (m, 8H), 7.64-7.61 (t, *J* = 6.3 Hz, 1H), 7.51-7.40 (m, 10H).

¹³C {¹H} NMR (CD₃CN, 100 MHz, 330 K) :

δ 171.0, 157.9, 157.8, 157.6, 157.4, 154.0, 152.7, 152.5, 144.1, 139.0, 138.9, 129.0, 128.6, 128.5, 126.6, 126.0, 125.3, 123.2.

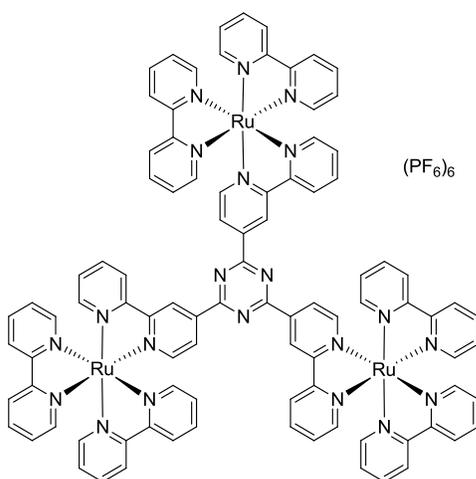
ESI-MS (TFA:MeCN):

[M]⁴⁺ = 342.81915 (théorique = 342.81837), [M+(PF₆)]³⁺ = 505.41342 (théorique = 505.41274); [M+2(PF₆)]²⁺ = 830.60011.

Elemental analysis:

Calculé pour $C_{73}H_{53}N_{17}Ru_2P_4F_{24} \cdot H_2O$: C, 44.55; H, 2.82; N, 12.10. Trouvé : C, 44.27; H, 3.17; N, 11.67 %.

[(2,2'-bpy)₆Ru₃L1](PF₆)₆ (2c)



Un ballon à fond rond de 50 mL équipé d'un barreau aimanté est chargé avec le ligand **2** (25 mg, 0.046 mmol), le précurseur métallique $Ru(2,2'\text{-bipyridine})_2Cl_2$ (66.8 mg, 0.138 mmol) et le nitrate d'argent (68 mg, 0.40 mmol). Les réactifs sont dissous dans un mélange d'éthylène glycol : H_2O (9 : 1) (20 mL). Le mélange réactionnel est laissé sous reflux pendant 4 heures. Après ce temps, quelques gouttes d'hydrazine sont ajoutées afin de précipiter l'argent non réagis ainsi que pour réduire toutes traces de $Ru(III)$ en $Ru(II)$. La solution est filtrée sur Célite. Le filtrat est par la suite extrait avec plusieurs portions de dichlorométhane (5 x 25 mL). Le solvant est ensuite évaporé sous vide et le résidu est dissous dans un minimum d'acétonitrile et sujet à une purification sur gel de silice, utilisant un mélange acétonitrile : H_2O : KNO_3 sat. dans des proportions (7 : 2 : 1) comme éluant. Les

fractions pures sont récoltées et évaporées sous vide. Le résidu est redissous dans un minimum d'acétonitrile et les contre-ions sont échangés à deux reprises par métathèse en ajoutant une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents), menant à la précipitation d'un précipité rouge. (77 mg, 61 %)

^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz, 330 K) :

δ 9.62 (s, 3H), 8.93-8.92 (d, $J = 8.1$ Hz, 3H), 8.70-8.69 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H), 8.55-8.52 (m, 12H), 8.16-8.04 (m, 18H), 7.84-7.82 (d, $J = 5.6$ Hz, 3H), 7.80-7.74 (m, 12H), 7.49-7.37 (m, 15H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 400 MHz, 330 K) :

δ 171.3, 159.7, 157.9, 157.8, 157.7, 157.6, 157.5, 154.0, 152.7, 152.6, 152.5, 143.9, 139.0, 128.9, 128.6, 125.3, 123.5.

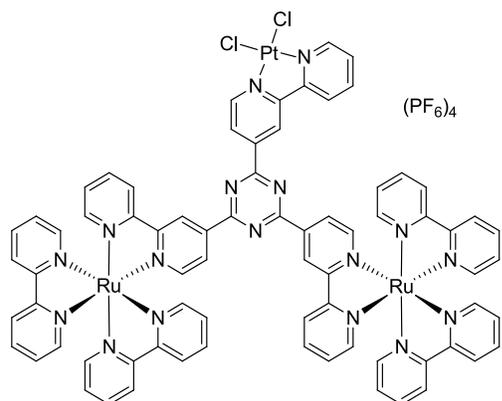
ESI-MS (TFA:MeCN):

$[\text{M}+(\text{PF}_6)]^{5+} = 386.25499$ (théorique = 386.25638), $[\text{M}+2(\text{PF}_6)]^{4+} = 519.06197$ (théorique = 519.06166), $[\text{M}+3(\text{PF}_6)]^{3+} = 740.07207$ (théorique = 740.06947); $[\text{M}+4(\text{PF}_6)]^{2+} = 1182.09508$ (théorique = 1182.09293).

Elemental analysis:

Calculé pour $\text{C}_{93}\text{H}_{69}\text{N}_{21}\text{Ru}_3\text{P}_6\text{F}_{36} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 41.81; H, 2.68; N, 11.01. Trouvé : C, 42.09; H, 2.62; N, 11.08 %.

$[(2,2'\text{-bpy})_4\text{Ru}_2\text{L1-}\mu\text{-PtCl}_2](\text{PF}_6)_4$ (2d)



Un ballon à fond rond de 50 mL équipé d'un barreau aimanté est chargé avec le complexe **2 b** (75 mg, 0.0385 mmol) et le précurseur métallique $\text{Pt}(\text{benzonnitrile})_2\text{Cl}_2$ (20.52 mg, 0.0423 mmol). Les réactifs sont solubilisés dans un mélange de nitrométhane :DMSO (1 :1) (20 mL). Le mélange réactionnel est chauffé à 85 °C pendant 16 heures. Après ce temps, les contre-ions sont échangés à deux reprises par métathèse en ajoutant une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents), menant à la précipitation d'un précipité rouge. (79.55 mg, 93 %)

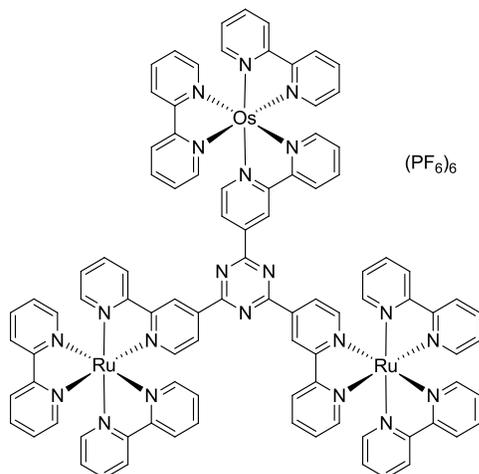
^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz, 330 K) :

δ 9.78-9.74 (m, 1H), 9.57-9.53 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H), 9.26-9.21 (m, 1H), 8.96-9.4 (m, 3H), 8.66-8.54 (m, 12H), 8.21-8.08 (m, 12H), 7.85-7.81 (m, 10H), 7.53-7.46 (m, 12H).

ESI-MS (TFA:MeCN):

$[\text{M}+2(\text{PF}_6)]^{2+} = 963.55274$ (théorique = 963.55417)

$[(2,2'\text{-bpy})_6\text{Ru}_2\text{Os}_1\text{L1}](\text{PF}_6)_6$ (2e**)**



Un ballon à fond rond de 50 mL équipé d'un barreau aimanté est chargé avec le complexe **2 b** (50 mg, 0.0256 mmol) et le précurseur métallique Os(2,2'-bipyridine)₂Cl₂ (16.17 mg, 0.0282 mmol). Les réactifs sont dispersés dans un mélange d'éthanol : H₂O (1 : 4) (20 mL). Le mélange réactionnel est laissé sous reflux pendant 3 heures. Après ce temps, le solvant est évaporé sous vide et le résidu est dissous dans un minimum d'acétonitrile et sujet à une purification sur gel de silice, utilisant un mélange acétonitrile : HCl 0.1 M : KNO₃ sat. dans des proportions (7:2:1) comme éluant. Les fractions pures sont récoltées et évaporées sous vide. Le résidu est redissous dans un minimum d'acétonitrile et les contre-ions sont échangés à deux reprises par métathèse en ajoutant une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents), menant à la précipitation d'un précipité brun-rouge. (23.2 mg, 33 %)

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz, 330 K) :

δ 9.72 (s, 2H), 9.69 (s, 1H), 9.13-9.11 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 8.76-8.74 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 8.59-8.55 (m, 14H), 8.18-8.05 (m, 14H), 7.95-7.86 (m, 7H), 7.79-7.64 (m, 13H), 7.49-7.35 (m, 13H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 400 MHz, 330 K) :

ESI-MS (TFA:MeCN):

$[\text{M}+2(\text{PF}_6)]^{4+} = 540.81011$ (théorique = 540.82562), $[\text{M}+3(\text{PF}_6)]^{3+} = 769.40467$ (théorique = 769.42240); $[\text{M}+4(\text{PF}_6)]^{2+} = 1226.59451$ (théorique = 1226.61597); $[\text{M}+5(\text{PF}_6)]^+ = 2598.14248$ (théorique = 2598.19667).

3.5 Bibliographie :

- [1] Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J. & Smith, P., *Polym. J.* **17**, 117-132 (1985).
- [2] Newkome, G. R., Yao, Z., Baker, G. R., Gupta, V. K., Russo, P. S. & Saunders, M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 849-850 (1986).
- [3] Balzani, V., Bergamini, G. & Ceroni, P., *Inorganic Photochemistry* **63**, 105-135 (2011).
- [4] Esfand, R. & Tomalia, D., *Drug discovery today* **6**, 427-436 (2001).
- [5] Anil, K. P., István, J. M. & James, R. B., *Curr. Opin. Chem. Biol.* **6**, 466-471 (2002).
- [6] Gillies, E. & Fréchet, J., *Drug discovery today* **10**, 35-43 (2005).
- [7] Klajnert, B. & Bryszewska, M., *Acta Biochimi. Pol.* **48**, 199-208 (2001).
- [8] Plevoets, M., Vögtle, F., De Cola, L. & Balzani, V., *New J. Chem.* **23**, 63-69 (1999).
- [9] Sommovigo, M., Denti, G., Serroni, S., Campagna, S., Mingazzini, C., Mariotti, C. & Juris, A., *Inorg. Chem.* **40**, 3318-3323 (2001).
- [10] Newkome, G. R., He, E. F. & Moorefield, C. N., *Chem. Rev.* **99**, 1689-1746 (1999).
- [11] Balzani, V., Bergamini, G., Ceroni, P. & Vögtle, F., *Coord. Chem. Rev.* **251**, 525-535 (2007).
- [12] Campagna S., Ceroni P. & Puntoriero F., *Designing Dendrimers*, Wiley : New Jersey, **2012**.
- [13] Johansson, K. O., Lotoski, J. A., Tong, C. C. & Hanan, G. S., *Chem. Commun.* **10**, 819-820 (2000).
- [14] Wang, J., Hanan, G. S., Loiseau, F. & Campagna, S., *Chem. Commun.* **18**, 2068-2069 (2004).
- [15] Polson, M. I. J., Loiseau, F., Campagna, S. & Hanan, G. S., *Chem. Commun.* **12**, 1301-1303 (2006).
- [16] Campagna, S., Serroni, S., Bodige, S. & MacDonnell, M., *Inorg. Chem.* **38**, 692-701 (1999).
- [17] Case, F., *J. Org. Chem.* **31**, 2398-2400 (1966).

- [18] Fang, Y.-Q. & Hanan, G. S., *Synlett* **6**, 852-854 (2003).
- [19] Matsumura-Inoue, T., *J. Electroanal. Chem.* **95**, 109-112 (1979).
- [20] Saji, T. and Aoyagui, S., *J. Electroanal. Chem. Interfac.*, **58**, 401-410 (1975).
- [21] Keene, F. R. & Jandrasics, E. Z., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2**, 153-159 (1997).
- [22] Collison, D., Mabbs, F. E., Taylor, K. J., Welch, A. J. & Yellowlees L. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **3**, 329-334 (1996).
- [23] Demadis, K. D., Dattelbaum, D. M., Kober, E. M., Concepcion, J. J., Paul, J. J., Meyer, T. J. & White, P. S., *Inorg. Chim. Acta* **360**, 1143-1153 (2007).
- [24] Suzuki, K., Kobotashi, A., Kaneko, S., Takehira, K., Yoshihara, T., Ishida, H., Shiina, Y., Oishi, S. & Tobita, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 9850-9860 (2009).
- [25] Kober, E. M., Caspar, J. V., Lumpkin, R. S. & Meyer, T. J., *J. Phys. Chem.* **90**, 3722-3734 (1986).
- [26] Bard, A. J. & Fox, M. A., *Acc. Chem. Res.* **28**, 141-145 (1995).
- [27] Yoshizawa, M., Takeyama, Y., Okano, T. & Fujita, M., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3243-3247 (2003).
- [28] Yoshizawa, M. & Fujita, M., *Pure Appl. Chem.* **77**, 1107-1112 (2005).
- [29] Kawamichi, T., Kodama, T., Kawano, M. & Fujita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 8030-8032 (2008).
- [30] Yoshizawa, M., Klosterman, J. K. & Fujita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 3418-3438 (2009).
- [31] Murase, T. & Fujita, M., *Chem. Rec.* **10**, 342-347 (2010).
- [32] Murase, T., Horiuchi, S. & Fujita, M., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 2866-2867 (2010).
- [33] Ikemoto, K., Inokuma, Y. & Fujita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 5750-5752 (2010).
- [34] Inokuma, Y., Kawano, M. & Fujita, M., *Nature Chem.* **3**, 349-358 (2011).
- [35] Fang, Y.-Q. & Hanan, G. S., *Synlett* **6**, 852-854 (2003).

Chapitre IV : Polymères de coordination linéaire

4.1 Introduction

Par définition, un polymère de coordination est un complexe de coordination dont la coordination se répète, et ce dans une, deux ou trois dimensions.^[1] Au fil des ans, les polymères de coordination ont été classés de différentes façons, soit en fonction de leur dimensionnalité (une, deux ou trois dimensions), soit par la connectivité métal-ligand (mono-, bi-, tri-, ..., hexadentate, etc.) ou par leur topologie, c'est-à-dire la position qu'occupe l'ion métallique à l'intérieur du polymère en comparaison au ligand, tel qu'illustré à la **Figure 4.1**.

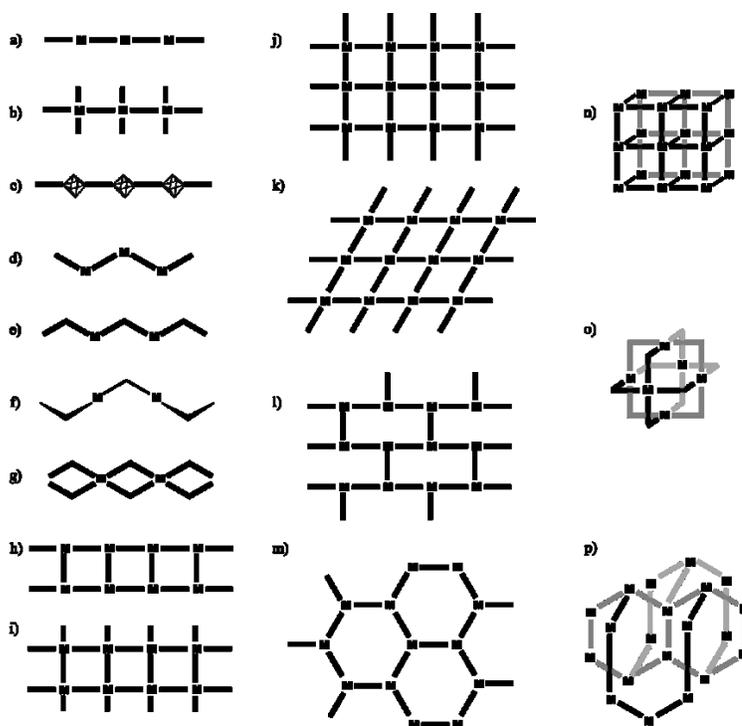


Figure 4.1 - Topologies adoptées par les polymères de coordination à : **1D**: a) chaîne linéaire, b) arête de poisson, c) chaîne de clusters métalliques, d) et e) chaînes en zigzag, f) hélice g) double-chaîne, h) échelle, i) chemin de fer; **2D**: j) et k) grille carrée et rhombique, l) mur de brique, m) grille hexagonale et **3D**: n) réseau cubique, o) réseau NbO, p) réseau en diamant.^[23-28]

À partir des quelques exemples présentés ci-haut, il est facile d'imaginer l'étendue impressionnante du domaine de la chimie des polymères de coordination et de ses applications. La facilité à moduler les propriétés physiques, optiques et électroniques de ces composés, comparativement à leurs homologues purement organiques, a certainement contribué à l'essor de ce domaine de la chimie. De façon plus pratique, il est également important de mentionner le vaste champ d'applications parmi lequel ces matériaux peuvent être intégrés, dont notamment pour le stockage de molécules,^[2-7] le développement de diodes électroluminescentes,^[8-12] la conception de nanofils à l'échelle moléculaire^[13-17] et la création de molécules aimants^[18-22] pour ne nommer que ceux-ci.

On retrouve plusieurs classes de polymères de coordination ayant des ligands de type terpyridine, qui peuvent essentiellement être regroupés en deux catégories distinctes. La première catégorie regroupe les polymères de coordination dont la dispersité est contrôlée, tel que les métallo-dendrimères,^[29-59] les macrocycles auto-assemblés,^[60-76] les grilles,^[77-83] ainsi que les cages moléculaires.^[84] La seconde catégorie est quant à elle composée de polymères polydispersés ou « aléatoires », regroupant principalement les polymères de type « pendentif »,^[85-100] les polymères linéaires ayant des ligands de type « dos-à-dos »^[101-138] ainsi que les gels.^[139, 140] Des surfaces fonctionnalisées avec des ligands de type 2,2' :6',2''-terpyridine existent également (e.g., surface d'or, points quantiques et nanotubes)^[141, 142].

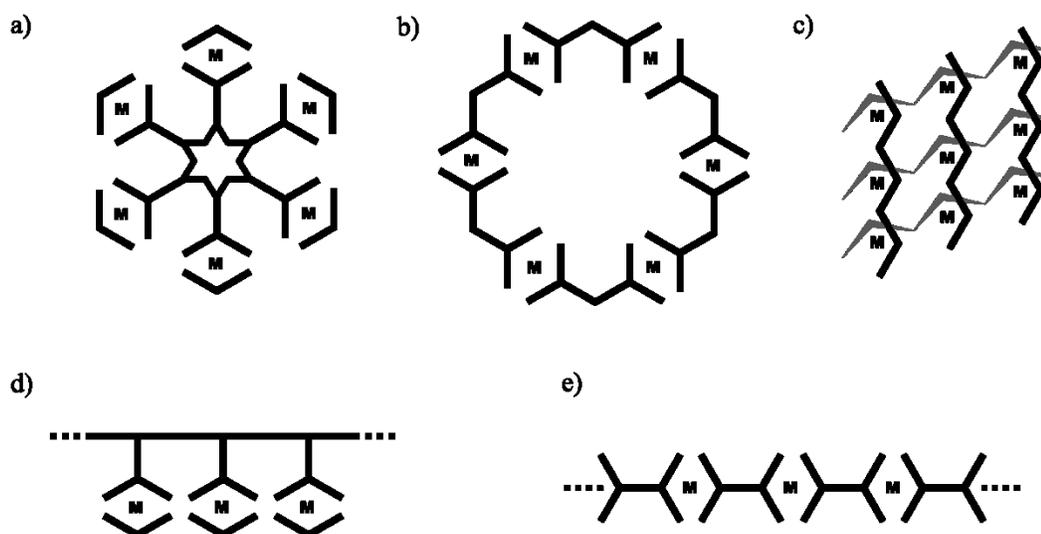


Figure 4.2 - Exemples de polymères de coordination ayant des ligands de type terpyridine : polymères monodisperses (haut) regroupant a) les dendrimères métalliques, b) les macrocycles auto-assemblés et c) les grilles moléculaires; polymères aléatoires (bas) regroupant d) les polymères pendentifs et e) les polymères linéaires de type dos-à-dos.

L'avantage des métallodendrimères, des macrocycles auto-assemblés, des grilles, etc., comparativement à leurs homologues linéaires, est certainement la monodispersité de ces matériaux. En effet, l'utilisation de tels composés en photonique requiert qu'ils soient uniformes afin que leurs propriétés optiques et électroniques soient identiques d'un système à un autre. Cependant, une fois assemblés, la modification des propriétés optiques de ces matériaux, bien que possible, n'est pas aisée. Par exemple, Newkome a démontré qu'il est en mesure de décoordonner certains ions métalliques intégrés à ses systèmes macrocycliques auto-assemblés et de les coordonner de nouveau en introduisant d'autres ions métalliques.^[143]

Newkome a également montré qu'il est possible de former des systèmes macrocycliques incorporant différents ligands par une méthode de synthèse par étapes, tel qu'illustré à la **Figure 4.3**.^[72]

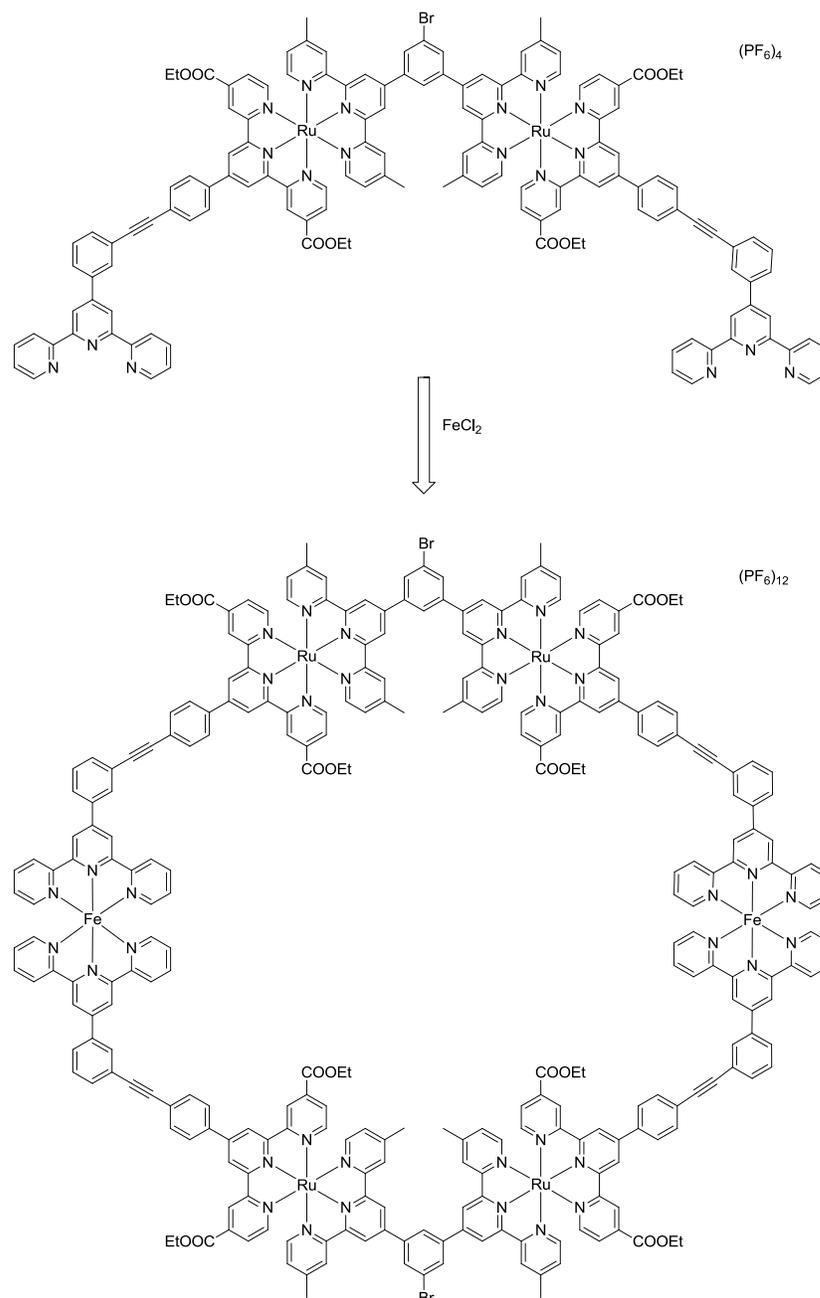


Figure 4.3 – Étape finale de la synthèse par étapes d'un macrocycle hétérométallique intégrant 2 types de ligands.

Parmi les systèmes linéaires intégrant des ligands de type dos-à-dos bisterpyridine, la majorité furent synthétisée en présence d'un ligand bloquant, utilisé principalement pour éviter une perte de contrôle de la polymérisation. Par exemple, Mohler et al. ont présenté à la fin des années 1990 une façon d'obtenir un polymère heptanucléaire de Ru(II) (**Figure 4.4**), obtenu en sept étapes (en excluant la synthèse des ligands).^[121] Plus récemment, Wu et al. utilisèrent une approche similaire, résultant en la synthèse de composé de ruthénium(II) tétranucléaire.^[143]

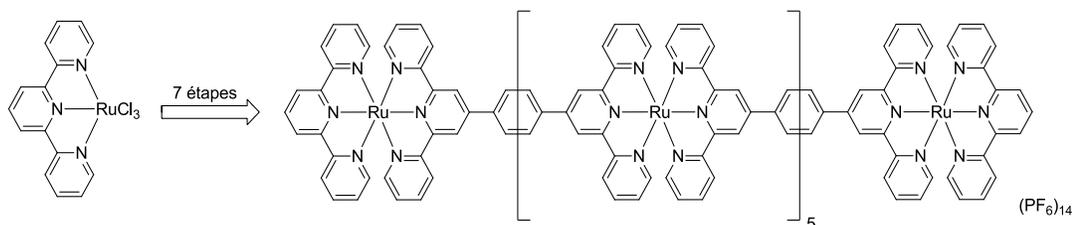


Figure 4.4 – Synthèse multi-étapes d'un complexe heptanucléaire de Ru(II)

Ces deux exemples démontrent bien le degré de difficulté rencontrée afin d'obtenir des polymères de coordination monodisperses de façon contrôlée avec plus de 3 métaux. Généralement dans les cas où des ligands bloquants n'ont pas été intégrés, les polymères obtenus sont de longueurs aléatoires, sans aucun contrôle réel sur le degré de polymérisation. Finalement, parmi tous les polymères de type dos-à-dos synthétisés jusqu'à présent, seulement un exemple de polymère linéaire hétérométallique a été rapporté, en utilisant des métaux de transition de première rangée (**Figure 4.5**).^[128]

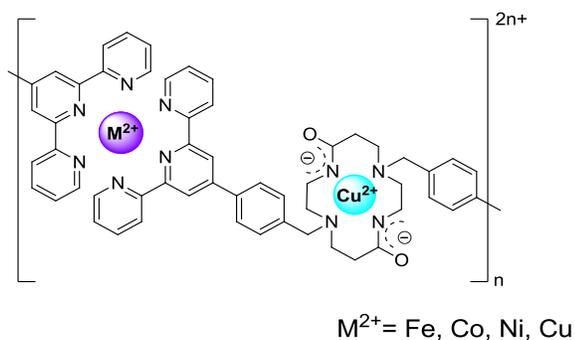


Figure 4.5 – Polymères de type dos-à-dos hétérométalliques

Le défi que nous nous sommes donné est donc de développer et d'optimiser une méthode de synthèse facile afin d'obtenir des polymères linéaires monodisperses homo- et hétéro-métalliques, intégrant divers métaux de transition. La synthèse et la caractérisation des monomères/polymères, pour lesquels les structures sont présentées aux **Figures 4.6** et **4.7**, ainsi que leurs propriétés optiques et électroniques sont présentées dans les sections suivantes.

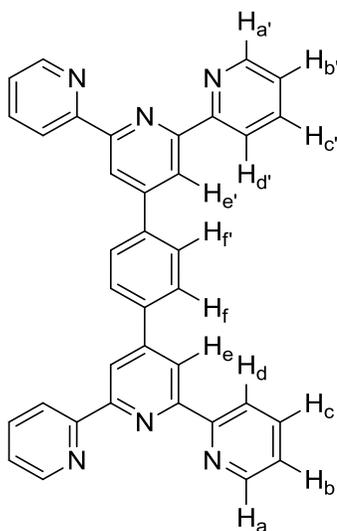


Figure 4.6 – Ligand dos-à-dos de type bisterpyridine

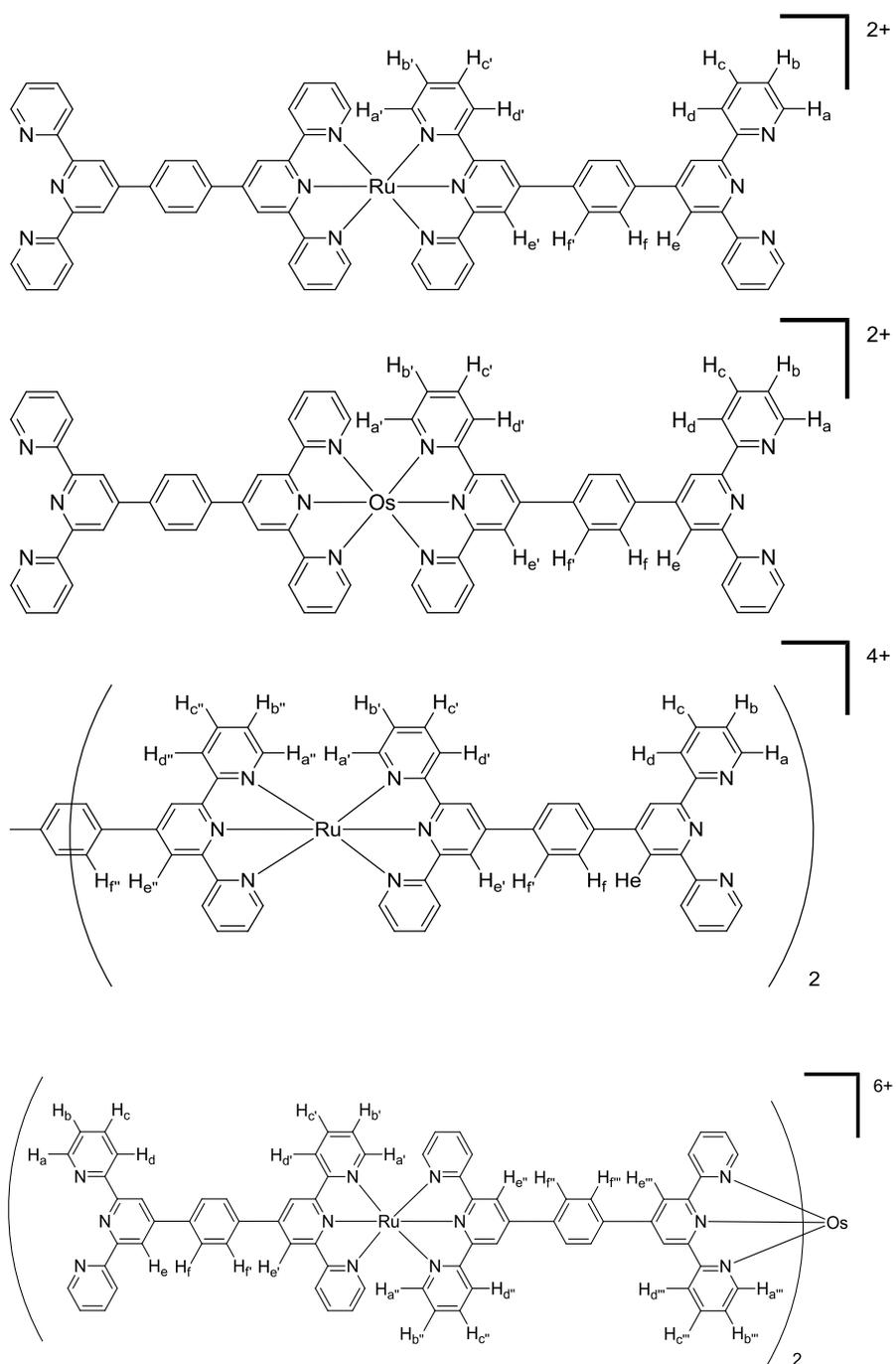


Figure 4.7 – Complexes homo- et hétéronucléaires de Ru^{II} et Os^{II} étudiés dans ce chapitre.

4.2 Résultats et discussion

4.2.1 Synthèse des ligands

Le ligand 1,4-bis(2,2':6',2''-terppyridin-4'-yl)-benzène a été obtenu par la réaction typique développée dans le groupe Hanan pour la synthèse des terpyridines en une seule étape.^[144] Pour ce faire, quatre équivalents de 2-acétylpyridine sont mis en présence d'une base (NaOH) afin de procéder à une suite de condensations aldoliques et d'additions de Michael.

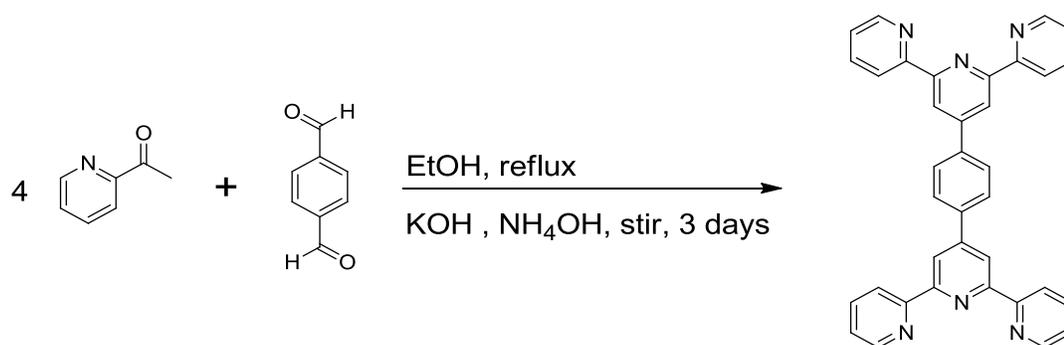


Figure 4.8 – Synthèse du ligand 1,4-bis(2,2':6',2''-terppyridin-4'-yl)-benzène (**3i**).

Un nouveau ligand de type 1,4-bis(2',6'-di(pyrimidin-2-yl)pyridin-4-yl)-benzène a également été synthétisé. Pour ce faire, la 2-pyrimidinecarbonitrile a tout d'abord été mise en présence d'un léger excès de bromure de méthylmagnésium dans le tétrahydrofurane sec, à froid (-5 °C). La réaction fût laissée sous agitation pendant 2 heures, jusqu'à ce qu'elle soit complète par chromatographie sur couche mince (silice, chloroforme:méthanol (9:1)). L'excédent du réactif de Grignard fût désactivé en présence d'eau et le pH de la solution fût ajusté à pH= 1 à l'aide d'acide sulfurique 20 % v/v. La phase aqueuse a par la suite été extraite à trois reprises avec de l'acétate d'éthyle. Les fractions organiques furent combinées et évaporées sous pression réduite.

Le résidu obtenu fût par la suite purifié sur gel de silice (acétate d'éthyle 100 %) afin d'éluer la 1-(pyrimidin-2-yl)éthanone dans des rendements moyens de 43 % (**Figure 4.9**).

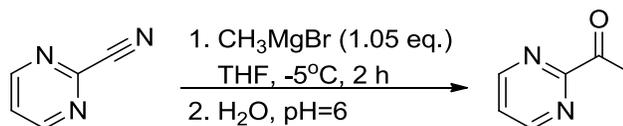


Figure 4.9 - Synthèse du précurseur 1-(pyrimidin-2-yl)éthanone

Le ligand 1,4-bis(2',6'-di(pyrimidin-2-yl)pyridin-4-yl)-benzène a par la suite été synthétisé par la même procédure de synthèse en une étape des 2,2':6',2''-terpyridine, dans des rendements modestes de 7 % (**Figure 4.10**).

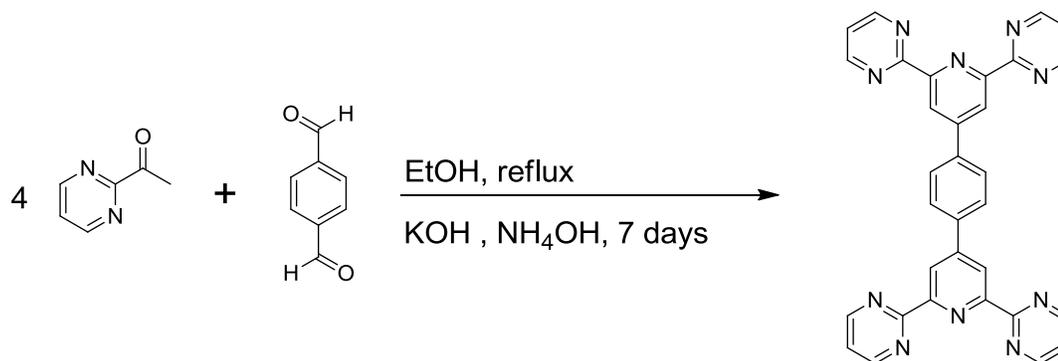


Figure 4.10 - Synthèse du ligand 1,4-bis(2',6'-di(pyrimidin-2-yl)pyridin-4-yl)-benzène (**3ii**).

4.2.2 Optimisation de la synthèse des complexes métalliques.

Le complexe homoleptique mononucléaire de ruthénium a déjà été rapporté dans la littérature par Potvin au milieu des années 2000.^[146] Cependant, la caractérisation de l'espèce était incomplète puisque seuls le maximum d'absorption et son

coefficient d'extinction molaire avaient été jusqu'alors rapportés. De plus, nous avons jugé que la méthode de synthèse employée par les auteurs pouvait être optimisée. La méthode rapportée dans la littérature nécessite un chauffage à reflux dans le DMF, le tout sous une atmosphère inerte pour une période de 24 heures. Au lieu de procéder à la synthèse classique par voie thermique, nous nous sommes tournés vers une méthode par irradiation aux micro-ondes. Trois paramètres différents furent optimisés : le ratio entre le nombre d'équivalents de ligand comparativement au métal, la concentration globale de la solution ainsi que le choix du solvant.

Tout d'abord, nous avons voulu déterminer si le ratio entre la quantité de métal en solution et la quantité de ligands était importante afin d'éviter une polymérisation incontrôlable. Suite à divers tests, il apparaît qu'un léger excès de ligand est nécessaire à la réaction afin d'éviter une polymérisation. En effet, le rendement de la réaction est essentiellement identique, que l'on utilise un ratio 4:1 ligand:métal ou un ratio 2.5 :1.

Le choix du solvant est également un paramètre crucial dans le cadre de cette synthèse. En effet, le ligand est extrêmement insoluble dans la majorité des solvants organiques conventionnels. Sa solubilité est de l'ordre de 1 g/L dans le chloroforme à chaud, tandis qu'elle est légèrement plus élevée dans l'acide acétique bouillant, soit de 5 g/L. Le précurseur métallique quant à lui est insoluble dans ces deux solvants. La solution initiale au problème fût d'utiliser un système binaire de solvants miscibles, l'un pour solubiliser le ligand, l'autre pour solubiliser le métal. Le système initial était une combinaison d'acide acétique à chaud et d'éthylène glycol. Ce système apporta une solution partielle au problème. Effectivement, bien que la synthèse fonctionne bien, chaque solution doit être préparée de façon méticuleuse immédiatement avant de procéder à l'irradiation micro-ondes, sans quoi les solvants refroidissent, menant à la précipitation du ligand. Afin de remédier à ce

problème, nous avons cherché un solvant combinant à la fois les propriétés de l'acide acétique et de l'éthylène glycol.

À cet effet, nous avons tenté d'utiliser l'acide lactique. Il apparaît que non seulement la solubilité du ligand dans cet acide est largement augmentée (environ 15-20 g/L), mais aussi le ligand ne précipite pas lorsque la solution est refroidie et, en plus, le métal y est soluble. Malheureusement, les réactions faites en utilisant seulement ce solvant ne furent pas concluantes, mais une combinaison acide lactique:éthylène glycol (1:9) fût un bon compromis puisque la réaction peut être préparée plusieurs minutes à l'avance.

Finalement, comme il est possible de voir à la **Figure 4.11** que la concentration globale de la réaction est un facteur critique lors de la synthèse. En effet, lorsque la concentration en $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est de 5 mM, les rendements de l'espèce mononucléaire ne dépassent guère les 10 à 15 %. En réduisant la concentration à 3 mM, le rendement obtenu augmente à environ 25 % puis, en réduisant la concentration à environ 1.5 mM, le rendement de la réaction atteint les 40 %.

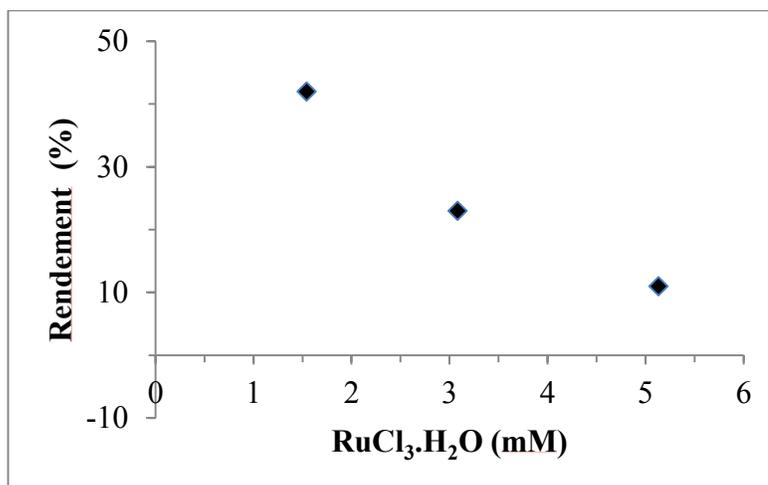


Figure 4.11 - Effet de la concentration en Ru(III) sur le rendement de l'espèce mononucléaire.

Considérant les résultats obtenus, il apparaît évident qu'une concentration plus élevée en métaux mène à une oligomérisation plus étendue et limite ainsi l'obtention d'espèces de faibles masses molaires. Afin de confirmer cette hypothèse, des réactions faites à des concentrations plus faibles ont également été testées, soit à

0.50 mM et à 0.25 mM de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La **Figure 4.12** présente les analyses de spectroscopie RMN du proton réalisée sur la réaction brute, c'est-à-dire avant purification, et leur comparaison avec les espèces mono- et binucléaires.

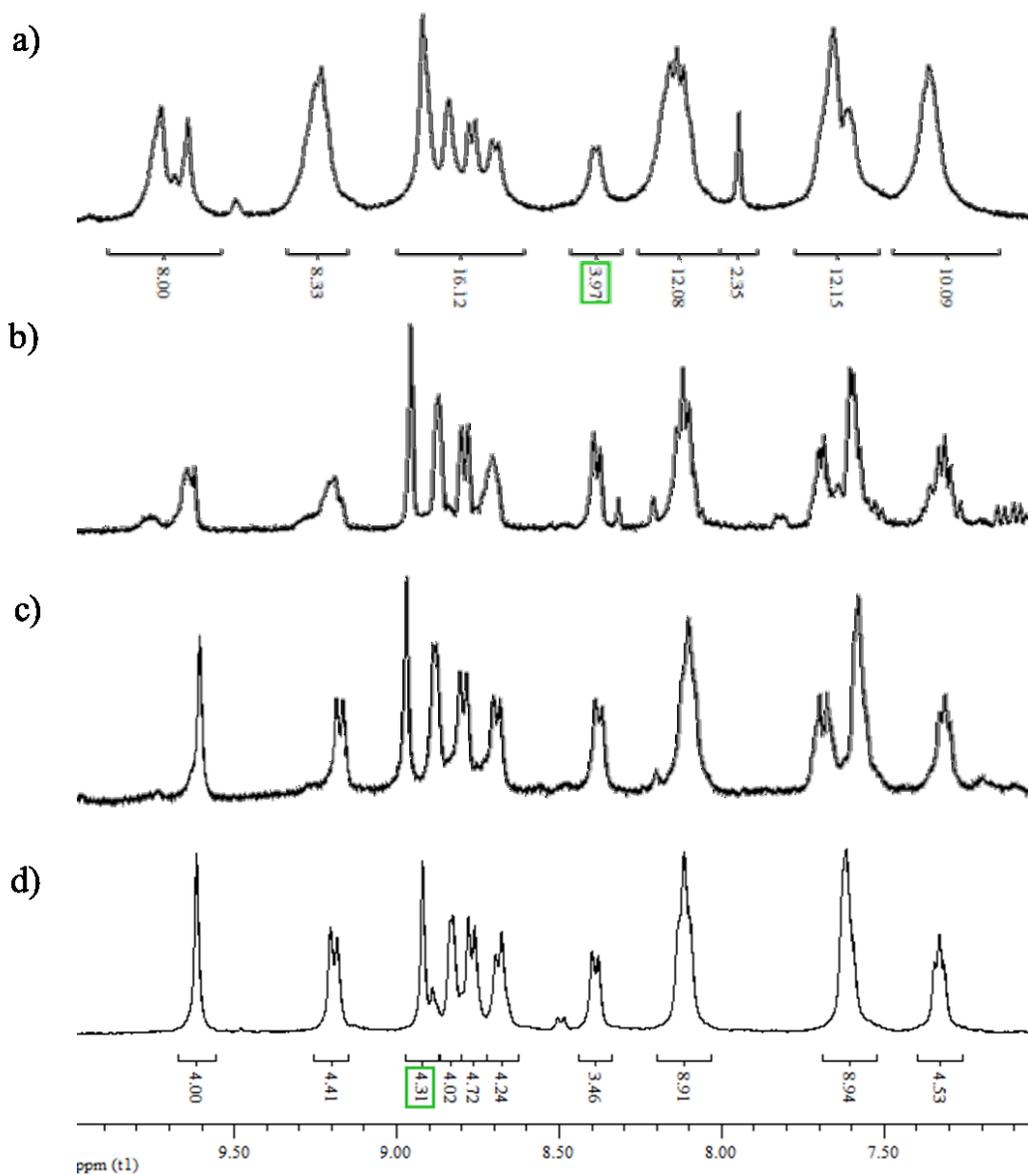


Figure 4.12 - Comparaison des spectres RMN ^1H de a) l'espèce binucléaire, b) la réaction brute à 0.50 mM de RuCl_3 , c) la réaction brute à 0.25 mM de RuCl_3 et d) l'espèce mononucléaire.

Bien qu'à partir des spectres RMN ^1H il nous est impossible de déterminer le rendement global de la réaction, il apparaît évident qu'une seule espèce, l'espèce mononucléaire, est obtenue à faible concentration (0.25 mM) tandis qu'au moins deux produits sont obtenus dans le cas de la synthèse faite à une concentration plus élevée en ruthénium (0.50 mM).

Finalement, la présence d'argent est essentielle dans la synthèse. Effectivement, lors des premiers essais effectués, au moins 6 à 8 espèces étaient obtenues suite à l'étape de purification, suivant une alternance d'espèces mauves et orangées, tel qu'illustré à la **Figure 4.13**. Le postulat émis pour expliquer la présence de ces différentes espèces mauves est la coordination incomplète du ligand terpyridine, laissant un atome de chlore lié à l'atome métallique. En introduisant un léger excès d'argent comme agent déchlorinant, une disparition quasi complète des bandes mauves fût observée.

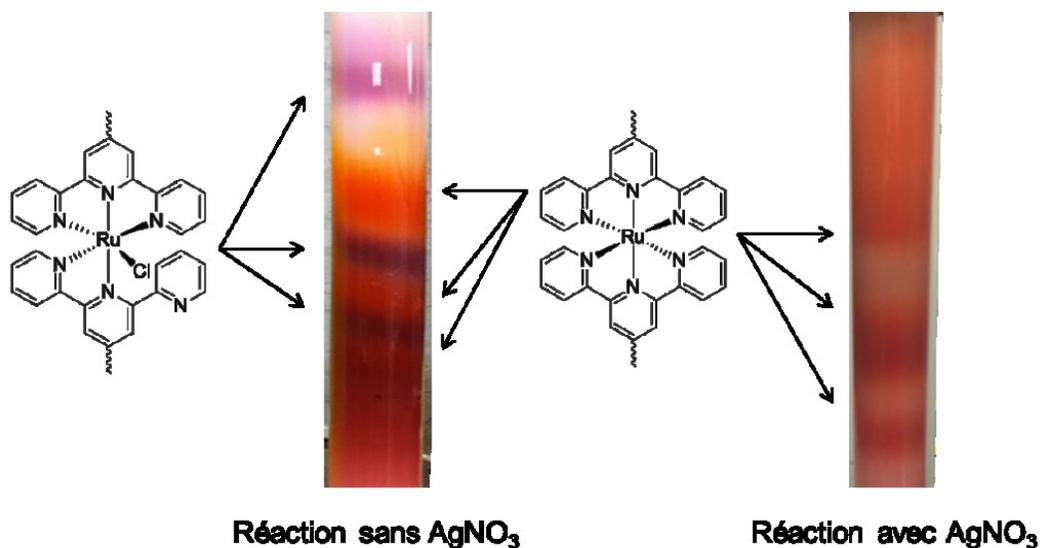


Figure 4.13 – Effet de l'ajout d'un agent déchlorinant lors de la formation du complexe mononucléaire de Ru(II).

4.2.3 Synthèse des complexes mono- et bimétalliques de Ru(II).

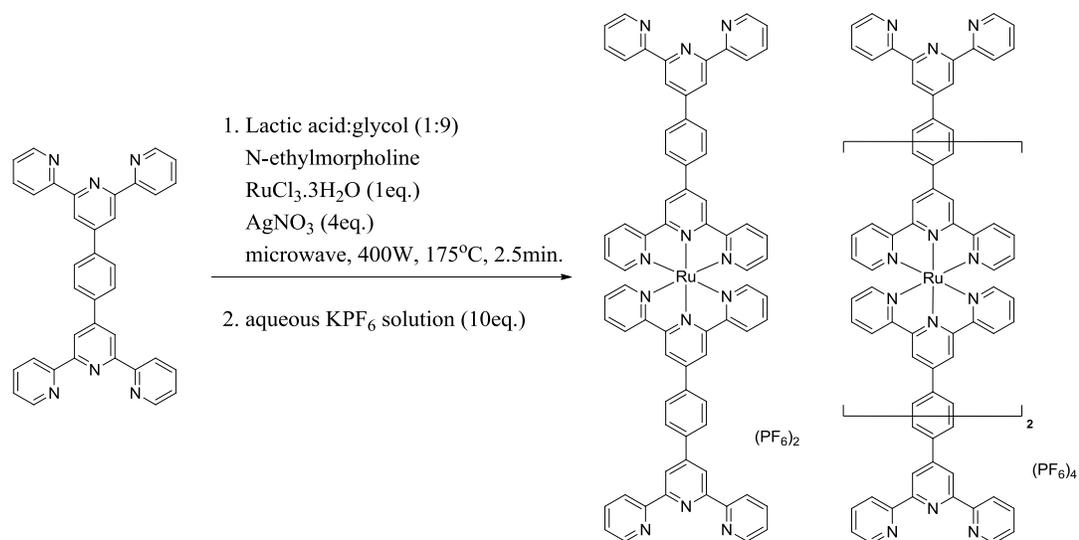


Figure 4.14 – Synthèse des complexes homonucléaires mono-Ru (**3a**) et bis-Ru (**3b**).

Les complexes mono- et di-nucléaire de ruthénium ont tous deux été synthétisés par irradiation aux micro-ondes. Comme discuté précédemment, le ligand a tout d'abord été solubilisé à chaud dans un minimum d'acide lactique (2 mL). Le précurseur de ruthénium fût solubilisé séparément dans l'éthylène glycol (18 mL), tandis qu'un sel d'argent a été solubilisé dans un minimum d'eau (0.5 mL). Quelques gouttes de 4-éthylmorpholine sont ajoutées à la suspension comme agent réducteur, afin de s'assurer que tout le Ru(III) sera réduit en Ru(II). La suspension fût ensuite soumise à l'irradiation micro-ondes, à 205°C pour quelques minutes (2.5 min). La solution orangée obtenue fût ensuite ajoutée à une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium afin de procéder à la métathèse des contre-ions, résultant en la précipitation d'un composé orange. La suspension fût filtrée sur un filtre büchner.

Le précipité fût dissous dans un minimum d'acétonitrile et appliqué sur une colonne de Sephadex LH-20 (2 mètres x 5 cm x 5cm) afin de purifier les composés par chromatographie d'exclusion stérique. Les complexes furent isolés dans des rendements moyens et faibles (mononucléaire = 40 %, binucléaire = 25 %) et furent caractérisés par spectroscopie ^1H RMN, ^{13}C RMN, COSY RMN, HMBC, HSQC, DOSY et par spectrométrie de masse à haute résolution.

Des cristaux de l'espèce mono-Ru(II) furent également obtenus par évaporation lente d'une solution MeCN:CH₃COOH mais, malheureusement, ils ne sont pas adéquats pour analyse par diffraction des rayons X. Les analyses élémentaires obtenues à partir des cristaux sont correctes au niveau de l'analyse de l'hydrogène, mais ne corrélient pas avec les valeurs théoriques de carbone et d'azote, même en ajoutant un agent pour favoriser la combustion (V₂O₅). Potvin a observé le même genre de problème et propose qu'une combustion incomplète ou la formation d'espèces stables (carbides et nitrures) soient à l'origine de cette déviation.^[145]

4.2.4 Synthèse du complexe trimétalliques de Ru(II).

Le complexe trinucléaire de ruthénium fût obtenu de façon similaire, par irradiation aux micro-ondes. Cependant, le ratio métal : ligand fût modifié afin de favoriser l'obtention de cette espèce. C'est donc en faisant réagir 5 éq. de ligand en présence de 3 éq. de métal dans les conditions décrites précédemment que l'espèce **tris-Ru** fût isolée, avec un rendement d'environ 48 %.

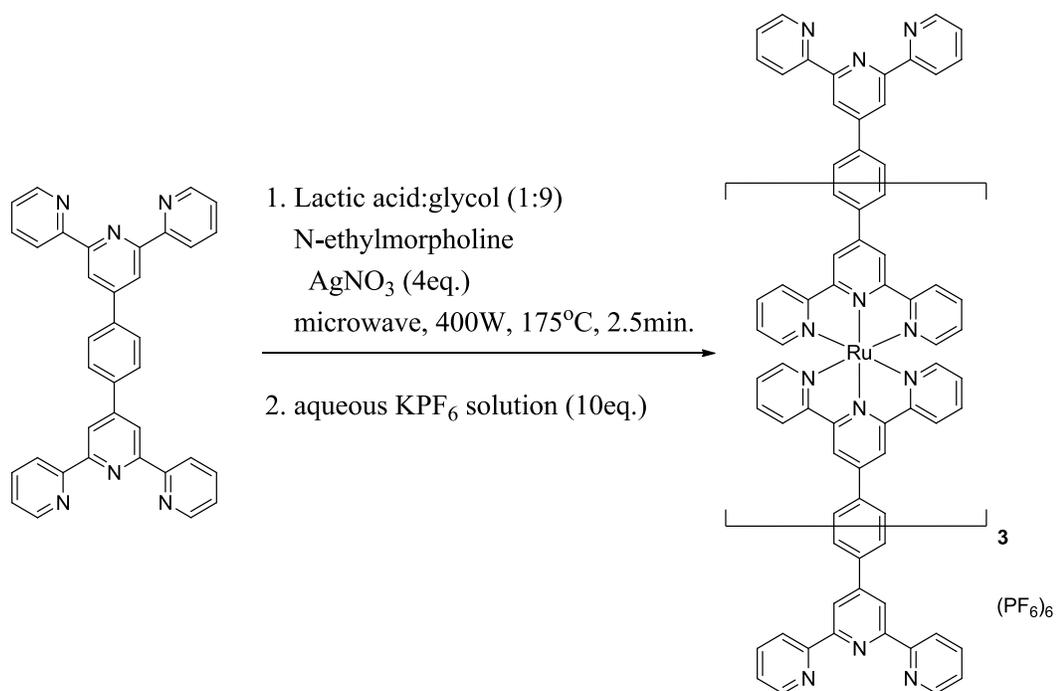


Figure 4.15 – Synthèse du complexe homonucléaire tris-Ru (**3c**).

4.2.5 Synthèse du complexe monométallique d'Os(II).

Afin de vérifier si la méthode de synthèse est applicable à d'autres métaux de transition, nous avons tenté d'obtenir le complexe mononucléaire d'osmium(II). Dans la littérature, les complexes d'osmium sont bien connus pour leurs propriétés optiques et électroniques fort intéressantes. Par exemple, la bande MLCT généralement observée aux alentours de 660 nm est très intense dans le cas des composés d'Os(II), dû à un couplage spin-orbitale causé par la présence de l'atome lourd d'Os(II), malgré qu'elle soit interdite par son spin.^[146, 147] De plus, bien que, dans le cas des complexes de type (tpy)₂Ru(II), le temps de vie de l'état excité soit relativement court à température ambiante (en général < 10 ns), celui retrouvé dans les complexes de type (tpy)₂Os(II) est beaucoup plus grand (> 100 ns).

Ce résultat peut être expliqué par un niveau ³MLCT plus bas dans le cas des complexes d'osmium (puisque le métal s'oxyde plus facilement, à ±0.90V versus

$\pm 1.25\text{V}$ pour le Ru(II)) et par une meilleure rétro-donation entre le métal et le ligand. Ce faisant, la différence entre le niveau ^3MC et $^3\text{MLCT}$ est beaucoup plus grande dans le cas des complexes d'osmium ce qui décroît la possibilité de peupler l'état triplet MC à température ambiante, tel qu'illustré par le diagramme de Jablonski (**Figure 4.16**), résultant en un temps de vie de l'état excité plus grand.

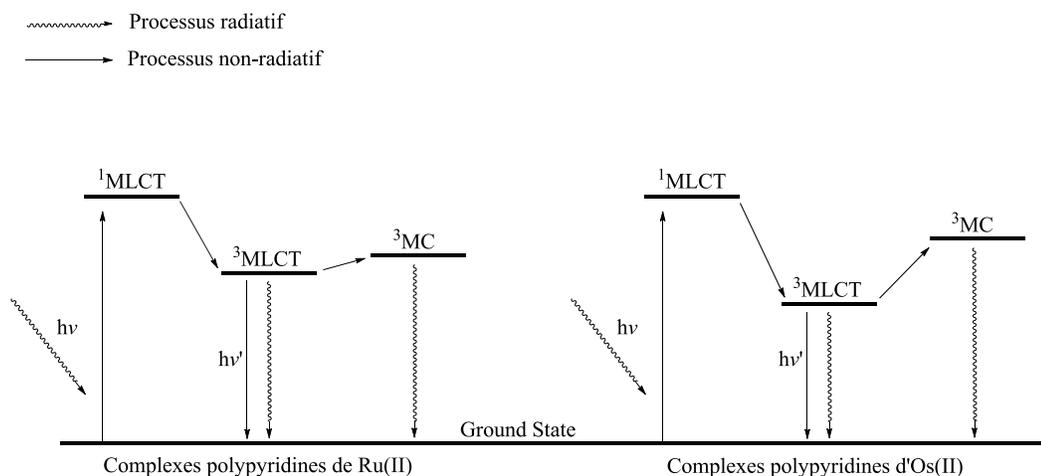


Figure 4.16 – Diagramme de Jablonski des complexes polypyridines de Ru(II) et d'Os(II).

Le complexe d'osmium a été préparé en utilisant la même technique que pour la synthèse du complexe mononucléaire de Ru(II) et fut isolé dans des rendements faibles (rendement = 20 %). L'espèce a été caractérisée par spectroscopie ^1H RMN, ^{13}C RMN, COSY RMN, HMBC, HSQC, DOSY et par spectrométrie de masse à haute résolution.

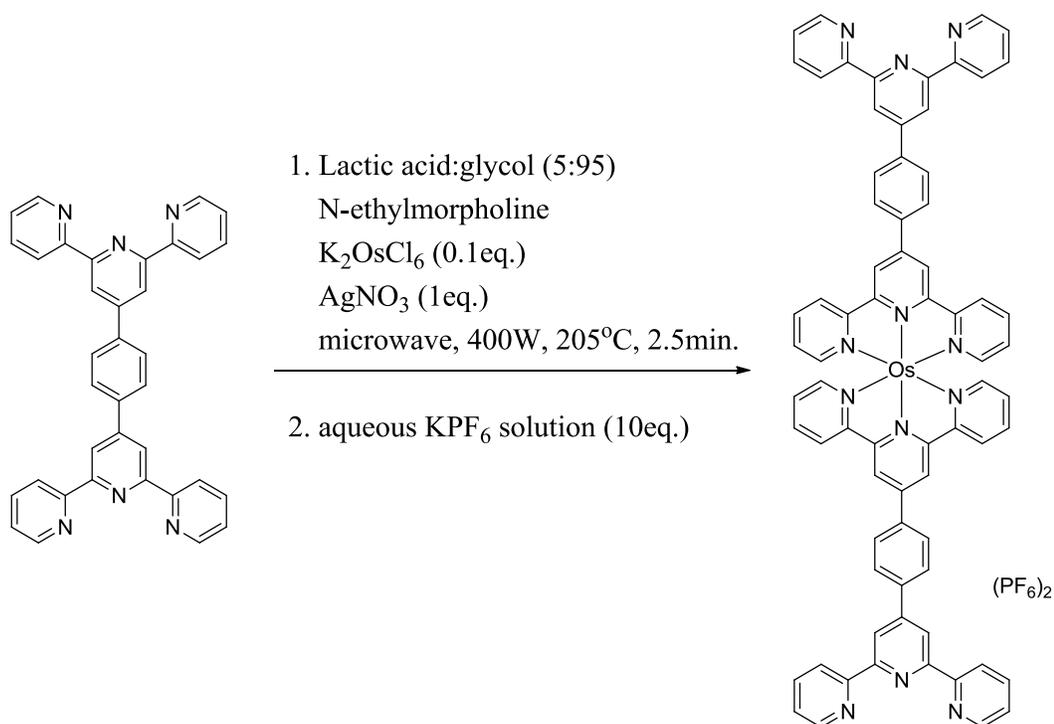


Figure 4.17 – Synthèse du complexe homonucléaire mono-Os (**3d**).

4.2.6 Synthèse du complexe hétéronucléaire.

Le complexe hétéronucléaire $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{II}}$ a également été synthétisé par irradiation aux micro-ondes. Pour ce faire, 2.5 équivalents du complexe homoleptique mononucléaire de ruthénium fût dispersé dans 20 mL d'éthylène glycol dans un vial à micro-ondes, en présence de 1 équivalent d'hexachloroosmate de potassium. Quelques gouttes de 4-éthylmorpholine sont ajoutées à la suspension comme agent réducteur, afin de s'assurer que tout le $\text{Ru}(\text{III})$ sera réduit en $\text{Ru}(\text{II})$. La suspension fût ensuite soumise à l'irradiation micro-ondes, à 205 °C pour quelques minutes. La solution indigo obtenue fût ensuite ajoutée à une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium afin de procéder à la métathèse des contre-ions, résultant en la précipitation d'un composé violet. La suspension fût filtrée sur verre poreux.

Le précipité fût redissous dans un minimum d'acétonitrile et appliqué sur une colonne de Sephadex LH-20 (2 mètres x 5 cm x 5 cm) afin de purifier les composés par chromatographie d'exclusion stérique, la fraction orangée étant l'excès non réagi du précurseur homoleptique de ruthénium et la fraction bleu-violet étant le complexe hétéroleptique trinuéculaire de ruthénium et d'osmium. Les complexes furent caractérisés par spectroscopie ^1H RMN, ^{13}C RMN, COSY RMN, spectrométrie de masse à haute résolution ainsi que par analyse élémentaire.

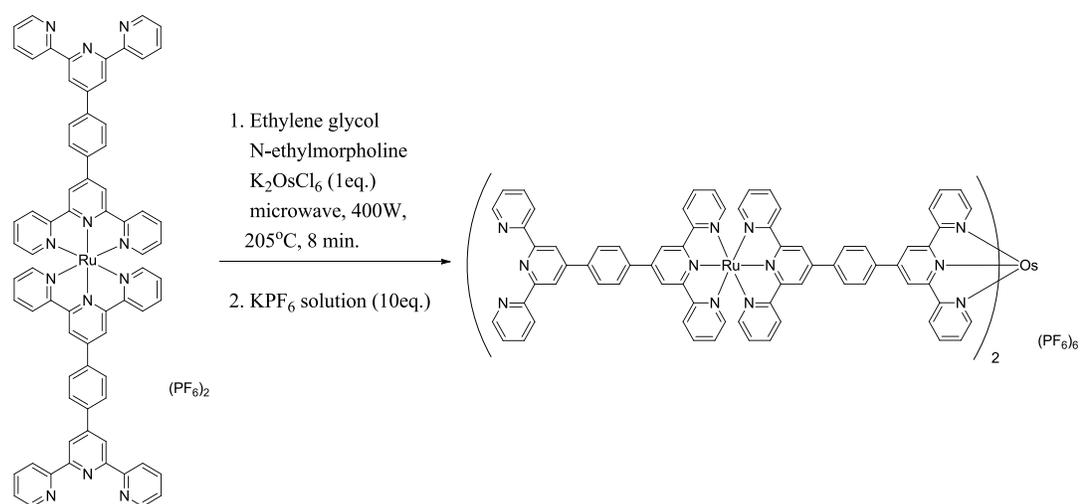


Figure 4.18 – Synthèse du complexe hétéronucléaire de $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{II}}$ (**3e**).

Il s'agit d'une avancée importante dans le domaine des polymères de coordination linéaire puisque c'est la première fois que ce type de matériaux est obtenu de façon monodisperse sans l'aide de ligand bloquant. Nous croyons que cette approche pourrait être utilisée avec d'autres ligands de type dos-à-dos et différents métaux de transition, ce qui permettrait le développement rapide de nouveaux polymères de coordination hétérométallique. Ultiment, nous pensons qu'en sélectionnant judicieusement les métaux et les ligands, il serait possible de préparer des nanofils de taille unique, pouvant procéder à un transfert énergétique unidirectionnel.

4.2.7 Spectroscopie RMN ^1H

Tous les complexes homo- et hétéroleptiques ont été caractérisés par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton. Toutes les valeurs ont été corrigées comparativement au pic de solvant résiduel du solvant choisi, le diméthylsulfoxyde- d_6 ($\delta = 2.50$ ppm) dans ce cas-ci. Lorsque possible, les attributions des signaux furent basées sur les spectres 2D COSY des complexes. Étant donné l'important élargissement des signaux lors de l'analyse des composés ayant 2 métaux et plus, il fût impossible d'assigner chacun des signaux observés.

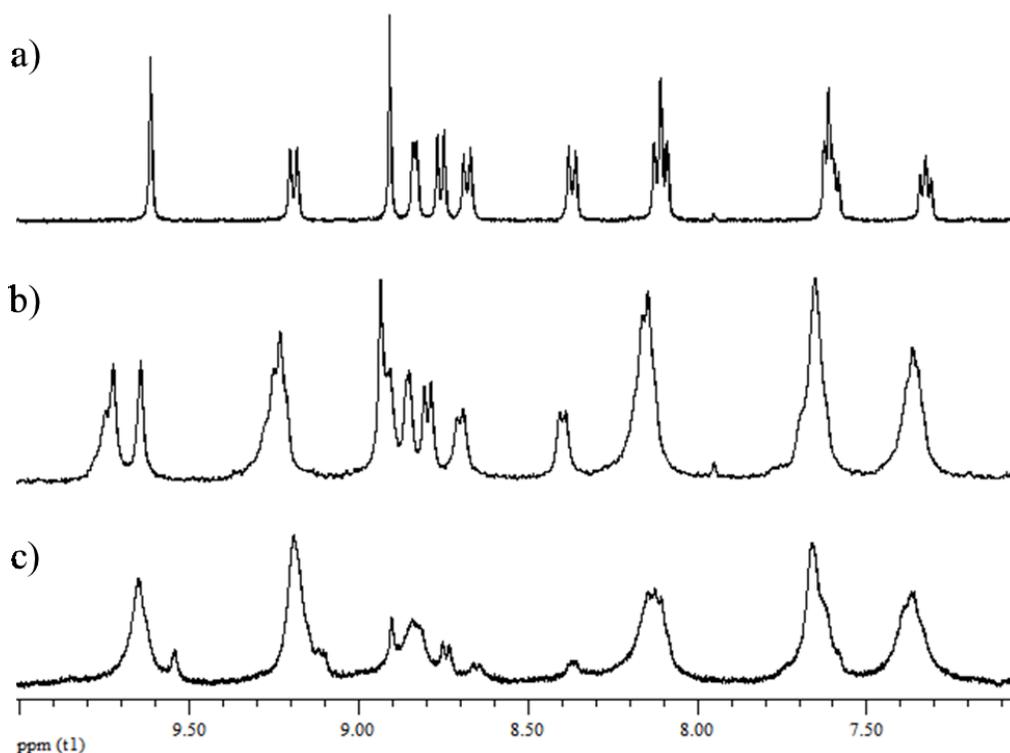


Figure 4.19 - Comparaison des spectres RMN ^1H de a) 3a ; b) 3b ; c) 3c. Tous les spectres ont été obtenus dans le DMSO- d_6 et sont corrigés en fonction du pic résiduel ($\delta = 2.50$ ppm).

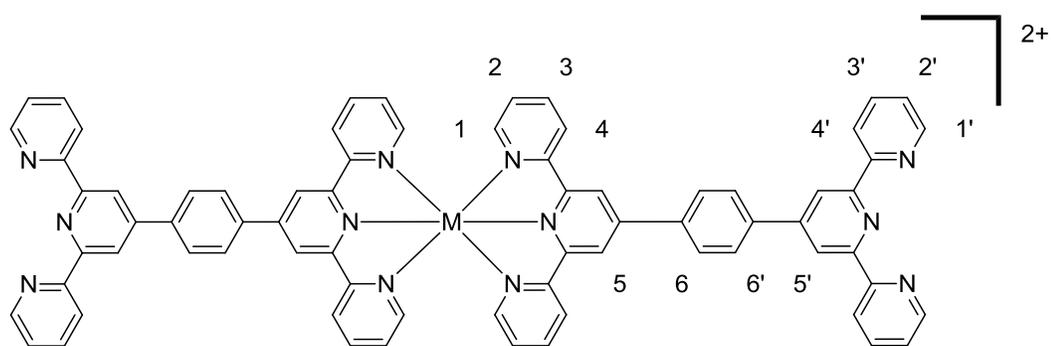


Figure 4.20 - Système numérique d'attribution des signaux pour les protons des complexes **3a** et **3d**.

Tableau 4.1 – Attribution des signaux obtenus par spectroscopie RMN ^1H pour les complexes mononucléaires de Ru(II) et Os(II).

	1	2	3	4	5	6	6'	5'	4'	3'	2'	1'
3a	9.19	8.10	7.33	7.61	9.61	8.68	8.38	8.91	8.76	7.60	8.10	8.84
3d	9.17	7.96	7.26	7.50	9.61	8.65	8.37	8.90	8.76	7.59	8.10	8.83

4.2.8 Spectroscopie DOSY

La spectroscopie DOSY a été réalisée afin de confirmer la monodispersité des espèces multinucléaires synthétisées. Les résultats sont compilés au **Tableau 4.2**. Comme attendu, il est possible de voir à la **Figure 4.21** que le coefficient de diffusion des espèces homonucléaires de Ru(II) décroît lorsque le nombre de métaux augmente, selon l'ordre **3c** < **3b** < **3a**. De plus, dans tous les cas, seule une espèce peut être observée, confirmant qu'il s'agit d'espèces uniques et non de plusieurs oligomères.

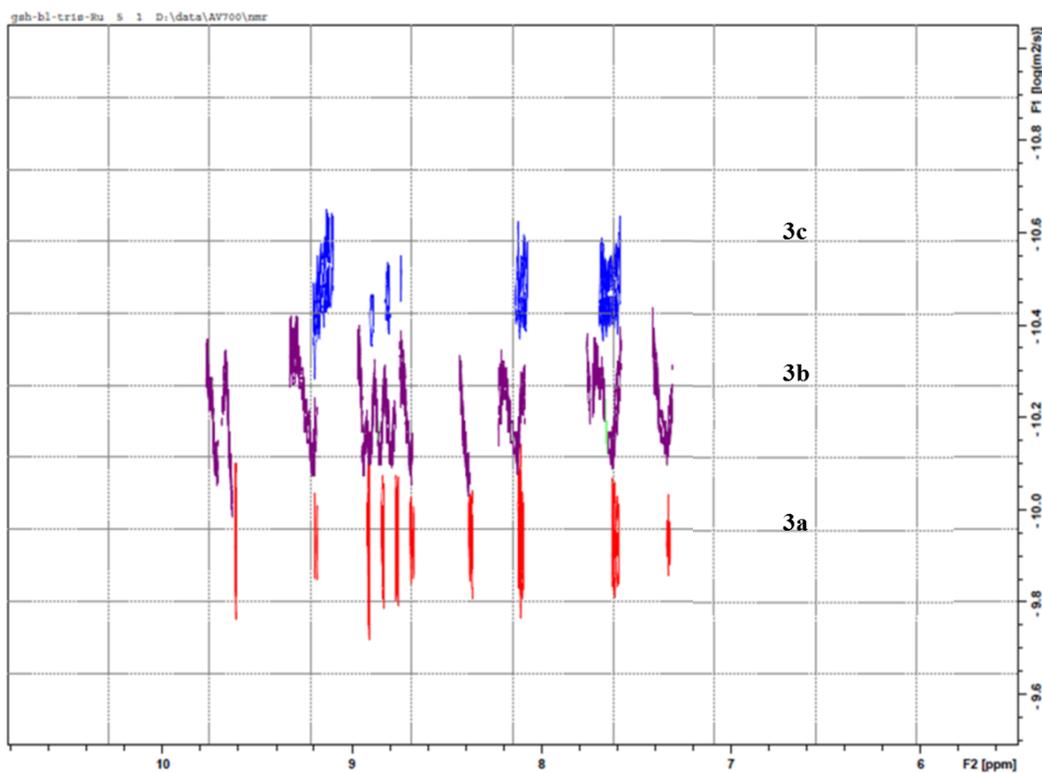


Figure 4.21 – Comparaison des spectres DOSY de a) **3a** ; b) **3b** ; c) **3c**. Tous les spectres ont été obtenus dans le DMSO- d_6 .

Tableau 4.2 – Coefficients de diffusion mesurés

Composé	DOSY	
	Log D (m^2/s)	D (m^2/s)
3d	-9.991	1.02×10^{-10}
3a	-9.935	1.16×10^{-10}
3b	-10.207	6.21×10^{-11}
3c	-10.497	3.18×10^{-11}
3e	-10.360	4.37×10^{-11}

4.2.9 Spectrométrie de masse à haute résolution

La spectrométrie de masse à haute résolution a été réalisée sur les complexes métalliques, en utilisant l'ionisation par électronébuliseur (ESI-MS). Les valeurs tabulées des différentes espèces observées sont résumées au **Tableau 4.3**.

Tableau 4.3 – Résumé des différentes espèces observées en spectrométrie de masse à haute résolution.

Composé	Ion	Exp. m/z	Calc. m/z	Diff. (ppm)
3a	(M) ²⁺	591.16090	591.15883	3.50
3b	(M+PF ₆) ³⁺	656.46610	656.46332	4.23
	(M) ⁴⁺	456.10812	456.10631	3.97
3c	(M+4PF ₆) ²⁺	1523.19443	1523.20019	-3.78
	(M+3PF ₆) ³⁺	967.14864	967.14521	3.55
	(M+2PF ₆) ⁴⁺	689.12736	689.12773	-0.54
3d	(M+PF ₆) ¹⁺	1417.33741	1417.33832	-0.64
	(M) ²⁺	636.18521	636.18580	-0.93
3e	(M+3PF ₆) ³⁺	997.16104	997.16202	1.02
	(M+2PF ₆) ⁴⁺	711.92937	711.63033	1.35
	(M+PF ₆) ⁵⁺	540.31205	540.31132	-1.35
	(M) ⁶⁺	426.09925	426.09864	-1.42

4.2.10 Électrochimie

Les propriétés électroniques des complexes homo- et hétéro-métalliques ont été analysées à l'aide de la voltampérométrie cyclique à balayage. Les valeurs obtenues sont compilées au **Tableau 4.4** tandis qu'un exemple de voltampérogramme est présenté à la **Figure 4.22**. Étant donné les contraintes de solubilité, les échantillons ont été dissous dans le diméthylformamide anhydre.

La concentration des complexes en solution est de 1 mM. Le tétrabutylammonium hexafluorophosphate, utilisé à titre d'électrolyte, fût ajouté à une concentration de 0.1 M. Les potentiels de réduction et d'oxydation ont tous été standardisés par rapport au couple redox de référence Ferrocène/Ferrocénium (valeur corrigée à 0.45 V dans le DMF). L'électrode de travail utilisée était une électrode de carbone vitreux, l'électrode auxiliaire un fil de platine tandis que la pseudoélectrode de référence était un fil d'argent. Les voltampérogrammes ont été obtenus à différentes vitesses de balayages (25, 50, 100, 200 et 500 mV/s) afin de s'assurer de la réversibilité des processus redox observés. Cependant, les valeurs rapportées au **Tableau 4.4** sont les valeurs obtenues à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

L'électrochimie du ligand avait déjà été rapportée dans la littérature.^[149] Le complexe mononucléaire de ruthénium présente une vague d'oxydation à un potentiel de 1.16 V, ce qui est normal pour le couple d'oxydation Ru (II)/Ru (III). Deux vagues de réduction réversibles peuvent être observées à des potentiels beaucoup moins élevés comparativement au ligand, et sont similaires à celles rapportées par Potvin pour d'autres complexes.^[150] Elles peuvent être expliquées par le fait que le métal apporte une contribution importante en terme de densité électronique, ce qui rend le ligand plus facile à réduire.

Les valeurs expérimentales obtenues dans le cas de l'espèce dinucléaire sont sensiblement identiques à celles rapportées pour le complexe mononucléaire. Cependant, comme il est possible de le voir à la **Figure 4.22**, un élargissement important des vagues de réduction peut être observé, correspondant à quatre réductions impliquant un électron chacune. Malheureusement, aucune des trois méthodes voltampérométrique utilisées ne permet de distinguer clairement le potentiel de réduction des quatre vagues. Un logiciel de déconvolution pourrait probablement être utilisé afin de déterminer ces potentiels de façon mathématique.

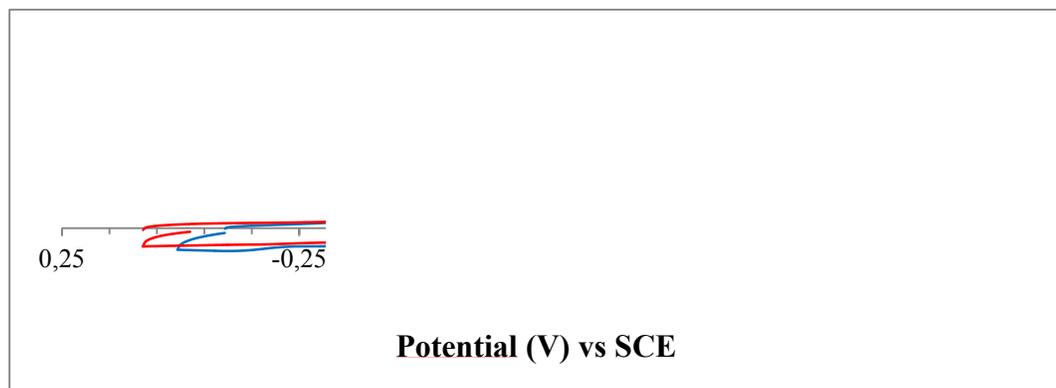


Figure 4.22 – Comparaison des potentiels de réduction de l'espèce **3a** (rouge) et **3b** (bleu).

Finalement, tout comme dans le cas des espèces homonucléaires, l'espèce hétéronucléaire de ruthénium et d'osmium présente des potentiels de réduction similaires, à une différence près. En effet, la seconde vague de réduction est quasi-réversible. Ce phénomène est probablement lié à la solubilité du composé dans le diméthylformamide. En effet, des problèmes de plaquage à l'électrode de travail furent observés au cours de l'expérience. Malheureusement, même en nettoyant adéquatement l'électrode entre chaque mesure, le plaquage était inévitable. Il est également à noter que le solvant choisi est celui dans lequel le composé est le plus soluble à température ambiante.

Au niveau de l'oxydation de l'espèce hétérométallique, un potentiel similaire aux espèces homométalliques peut être observé pour le couple Ru (II)/Ru (III), à 1.14 V. Une seconde vague d'oxydation est également visible à un potentiel de 0.80 V, correspondant au couple Os (II)/Os (III).

Tableau 4.4 – Résumé des propriétés redox du ligand **3i** et des complexes linéaires **3a-e**.^{a-d}

Composé	Électrochimie					$\Delta E_{1/2}/V$
	E_{ox}/V ($\Delta E_p/mV$)		E_{re}/V ($\Delta E_p/mV$)			
3i ^[149]	-	-	-2.32	-2.54	-	-
3a	1.16 (69)	-	-1.26 (63)	-1.45 (58)	-1.77 (irr.)	2.42
3b	1.23 (56)	-	-1.25 (58)	-1.49 (66)	-1.81 (irr.)	2.41
3c	1.27 (98)	-	-1.14 (irr.)	-1.45 (irr.)	-1.97 (irr.)	2.41
3d	-	0.90 (66)	-1.13 (61)	-1.38 (85)	-1.76 (109)	2.03
3e	1.27 (61)	0.92 (74)	-1.17 (60)	-1.47 (irr.)	-1.95 (irr.)	2.35

a) Solvant : DMF sec; b) Vitesse de balayage : 50 mV/seconde; c) Les potentiels rapportés correspondent à la moyenne des procédés de demi-vagues; d) Les potentiels sont exprimés en volts vs SCE et corrigés avec la référence interne de ferrocène, 0.1M dans le TBAPF₆.

4.2.11 Analyses spectroscopiques

Les complexes métalliques homonucléaires et hétéronucléaires ont été caractérisés par spectroscopie UV-vis en solution dans l'acétonitrile (**Figure 4.23**) et les valeurs tabulées sont présentées aux **Tableaux 4.5** et **4.6**.

Pour tous les complexes, au moins trois transitions sont observées dans l'ultraviolet entre 280 nm et 360 nm. Celles-ci correspondent essentiellement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ centré sur le ligand. La partie visible du spectre d'absorption présente trois transitions de type MLCT (Metal-to-ligand charge-transfer) dans les complexes homonucléaires et cinq transitions du même type dans le complexe hétéronucléaire. Un déplacement bathochromique de la transition la plus importante peut-être observé, passant respectivement de 493 nm à 509 nm entre le complexe mononucléaire et trinuéaire. Un déplacement hyperchromique important est également observé, avec des valeurs d'épsilon variant selon l'ordre : **3a** ($\epsilon =$

$3.03 \times 10^4 \approx \mathbf{3e}$ ($\epsilon = 3.10 \times 10^4$) < $\mathbf{3b}$ ($\epsilon = 7.47 \times 10^4$) < $\mathbf{3e}$ ($\epsilon = 10.7 \times 10^4$) < $\mathbf{3c}$ ($\epsilon = 12.6 \times 10^4$). Notons que dans le cas des espèces homonucléaires de ruthénium, le déplacement hyperchromique obéit à une relation linéaire de type $y = mx + b$ (Absorptivité molaire = $4.785 \times 10^4 * \text{nb d'ions métallique} - 18700$; $R^2 = 0.9983$), tel que présenté à la **Figure 4.24**.

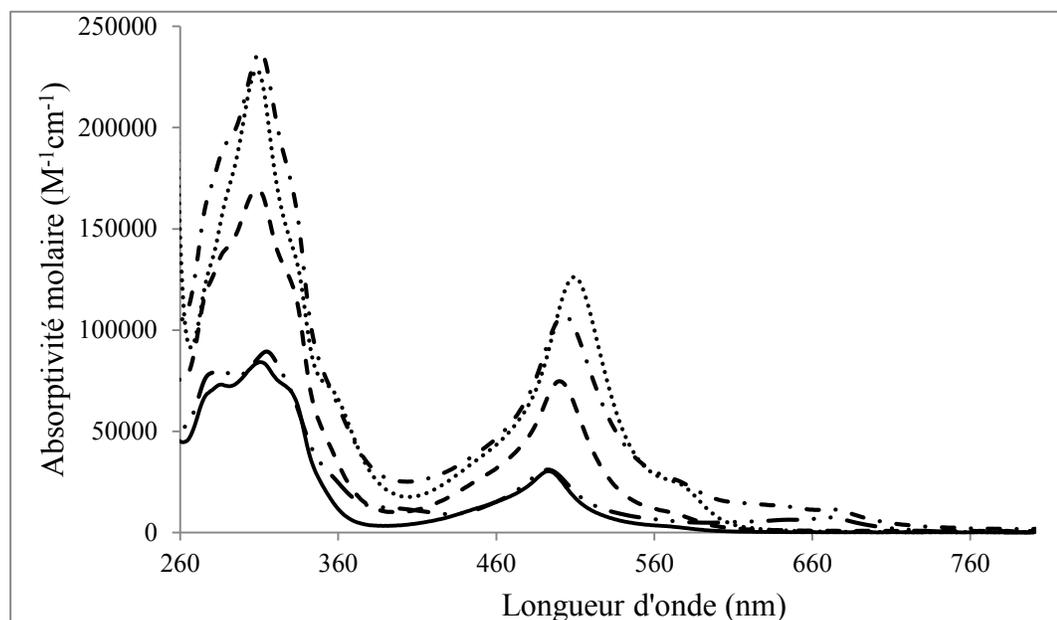


Figure 4.23 – Spectres d’absorption des complexes **3a** (—), **3b** (- - -), **3c** (···), **3d** (- · · -) et **3e** (- · -) en solution, enregistrés à température ambiante dans l’acétonitrile.

Tableau 4.5 – Transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$ des complexes homo- et hétéronucléaires.

Composé	λ_{max} , nm (ϵ , $\times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)			
	Transitions de type $\pi\text{-}\pi^*$			
3i	295 (5.34)	-	-	-
3a	295 (7.33)	310 (8.42)	330 (6.98)	-
3b	288 (13.9)	309 (17.0)	327 (12.9)	-
3c	-	308 (22.8)	331 (14.1)	356 (7.05)
3d	286 (8.02)	315 (8.94)	-	358 (2.63)
3e	288 (19.1)	311 (23.7)	331 (17.0)	358 (6.59)

Tableau 4.6 – Transitions de type MLCT des complexes homo- et hétéronucléaires.

Composé	λ_{\max} , nm (ϵ , $\times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)				
	Transitions de type MLCT				
3a	455 (1.37)	493 (3.03)	575 (0.26)	-	-
3b	455 (2.91)	500 (7.47)	575 (0.88)	-	-
3c	455 (4.00)	509 (12.6)	572 (2.52)	-	-
3d	-	493 (3.10)	615 (0.53)	646 (0.63)	670 (0.74)
3e	454 (4.27)	503 (10.7)	573 (2.62)	635 (1.34)	673 (1.14)

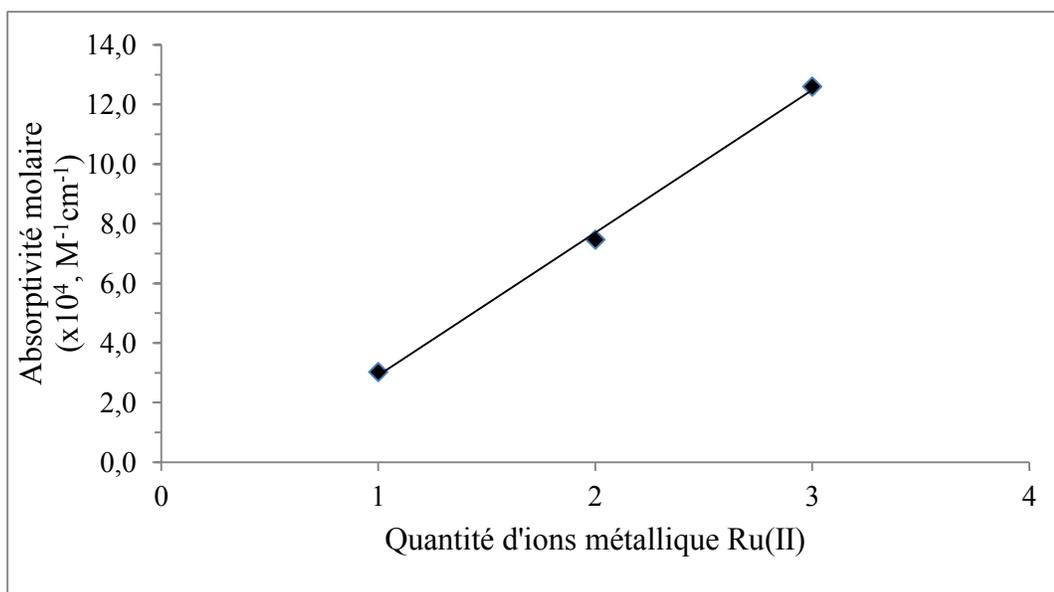


Figure 4.24 – Corrélation linéaire du déplacement hyperchromique en fonction de la quantité de métaux dans les polymères homonucléaires de Ru(II). Équation de la relation linéaire de type $y=mx + b$: $\text{Epsilon} = 4.785 \times 10^4 * \text{nb ions métallique} - 18700$; $R^2=0.9983$.

4.2.12 Spectroscopie d'émission, temps de vie de luminescence et détermination du rendement quantique

Tous les complexes ont été analysés par spectroscopie d'émission, en solution dans l'acétonitrile dégazé. Pour ce faire, les échantillons furent irradiés à +/- 5 nm de chacune des longueurs d'onde où l'absorption était maximale. Les valeurs tabulées sont présentées au **Tableau 4.7**.

Tableau 4.7 – Propriétés optiques des complexes homo- et hétéronucléaires.

Composé	Luminescence, 298K	Temps de vie de l'état excité	Rendement quantique
	λ_{max} , nm	τ , ns	Φ , %
3i	361	-	-
Ru(phenyltpy)₂²⁺	670 ^[147]	1.0 ^[151]	0.002 ^[147]
Os(tolyltpy)₂²⁺	734	220	2.1 ^[152]
3a	645	2.56	0.006
3b	659	4.21	0.005
3c	707	3.48	0.017
3d	740	110.41	1.7
3e	746	18.67	0.611

Comme il est possible de le constater, tous les complexes sont émissifs à température ambiante. Il est à noter qu'il est généralement rare que les complexes homoleptiques de ruthénium impliquant des ligands de type terpyridine soient luminescents dans ces conditions, dû à une transition non-radiative de l'état excité ³MLCT par un état triplet centré sur le métal vers l'état fondamental.^[153] Dans le cas de ces complexes, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'énergie de l'état ³MLCT est probablement abaissée dû à une meilleure délocalisation électronique à travers les ligands.

Ce faisant, l'état 3MC est légèrement plus difficile à peupler, ce qui résulte en une faible luminescence à température ambiante. L'espèce hétérométallique est également émissive à température ambiante. Cependant, un important déplacement bathochromique est observé, passant de 650 à 740 nm. Nous pouvons donc conclure que malgré la distance importante (évaluée à environ 15.5 \AA)^[154] séparant les centres métalliques, un transfert d'énergie du ruthénium vers l'atome d'osmium se produit. Ce transfert énergétique est complet, comme le démontre la **Figure 4.25** où aucune émission du Ru(II) n'est observée dans le cas du complexe hétérométallique.

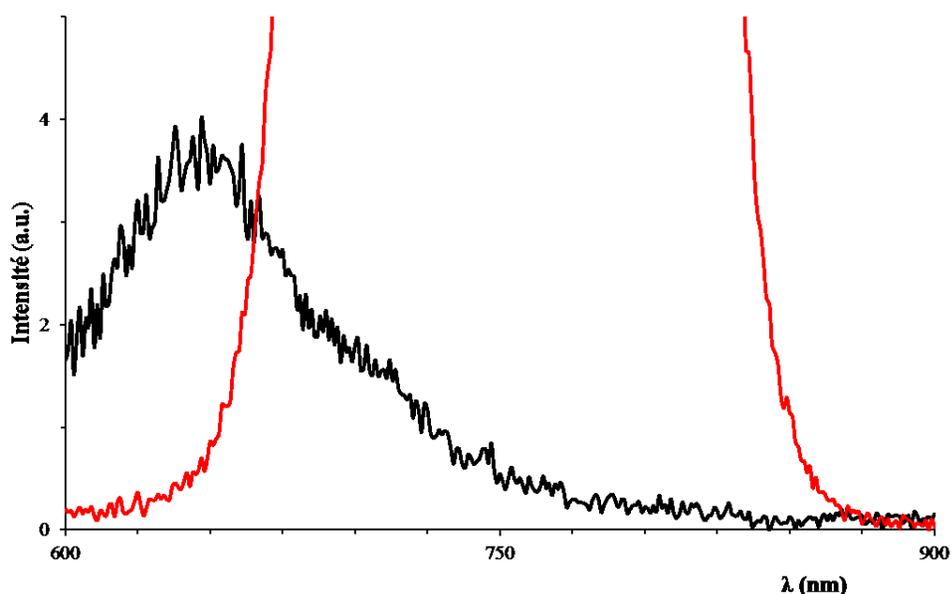


Figure 4.25 – Comparaison des spectres d'émission des espèces mono-Ru (noir) et tris-RuOsRu (rouge), enregistrés à température ambiante dans l'acétonitrile dégazé.

4.3 Conclusion et travaux futurs.

En conclusion, une méthode de synthèse rapide et efficace a été développée et optimisée afin d'obtenir de nouveaux précurseurs permettant l'obtention de polymères de coordination. Cette méthode est applicable à différents métaux (Ru, Os) et nous travaillons actuellement à utiliser d'autres ligands. Par la suite, une synthèse par étapes a résulté en la synthèse d'une espèce hétérométallique incorporant des atomes de ruthénium et d'osmium. Les propriétés optiques des complexes étudiés démontrent clairement que l'utilisation de matériaux polymères incorporant des métaux de transitions serait envisageable pour la récolte d'énergie solaire.

En effet, ces travaux démontrent que les polymères de coordination incorporant plusieurs ions métalliques absorbent plus d'énergie que le monomère. De plus, l'introduction de différents métaux permet de modifier les propriétés optiques des matériaux obtenus. Par exemple, dans le cas de l'espèce hétérométallique Ru(II)/Os(II), l'intervalle d'absorption est amélioré, couvrant une plage spectrale d'environ 300 nm dans le visible (405 – 725 nm) comparativement aux complexes homométalliques de Ru(II) qui ne couvrent que 200 nm (405 – 605 nm).

Nous avons également démontré que ce type de composé pourrait avoir des applications en tant que nanofils moléculaires. En effet, malgré la distance importante entre les centres métalliques, la délocalisation électronique à travers les ligands est suffisamment importante, ce qui se solde par un transfert d'énergie unidirectionnel à partir de l'atome de Ru(II) vers l'atome d'Os(II). Nous pensons qu'en intégrant une suite logique de différents métaux de transition, nous pourrions être en mesure d'utiliser ces matériaux afin d'induire un transfert électronique unidirectionnel, minimisant ainsi les risques de recombinaisons de charges.

L'introduction de nouveaux types d'atomes métalliques est certainement une avenue intéressante de recherche étant donné que les propriétés optiques et

électroniques des complexes métalliques pourraient être modulées afin de répondre à différents types d'applications. Par exemple, des tests préliminaires ont été faits en introduisant des atomes d'iridium, menant à des espèces hautement émissives. Cependant, comme il est possible de le voir à la **Figure 4.26**, étant donné la facilité de l'iridium à faire une insertion C-H, une multitude d'espèces furent générées, diminuant le rendement de l'espèce désirée et nuisant à la séparation et à la purification de l'espèce.

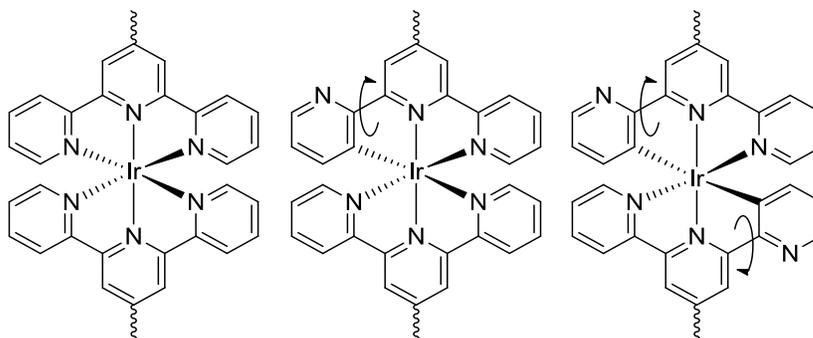


Figure 4.26 – Représentation des différentes espèces possibles lors de la synthèse de l'espèce mononucléaire d'iridium.

Un nouveau ligand de type 1,4-bis(2',6'-di(pyrimidin-2-yl)pyridin-4-yl)-benzène a donc été synthétisé en vue d'éliminer la probabilité d'insertion C-H en présence d'iridium (**Figure 4.27**). Cependant, ce dernier n'a pas encore été mis à profit dans la synthèse de polymères de coordination.

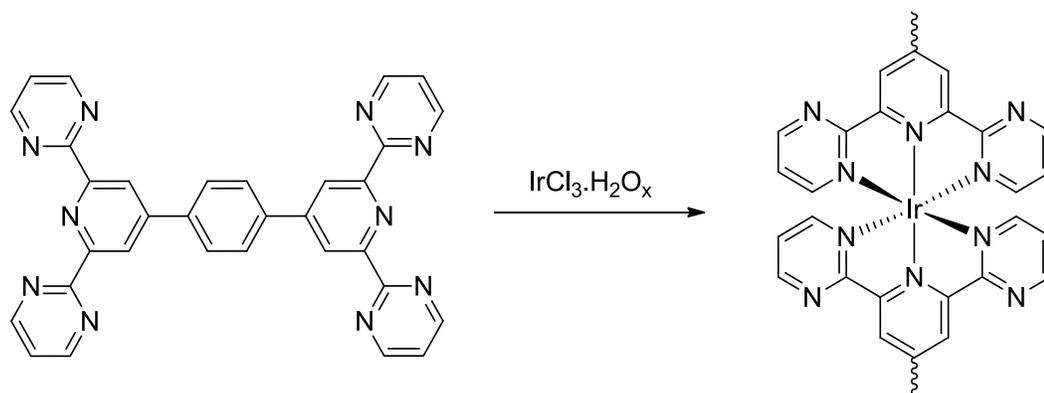


Figure 4.27 – Nouveau ligand pour la synthèse de polymères de coordination d'Ir(III).

Finalement, nous travaillons actuellement à la synthèse de complexes de rhénium, en vue d'étudier le transfert électronique intramoléculaire entre les atomes de rhénium, de ruthénium et d'osmium.

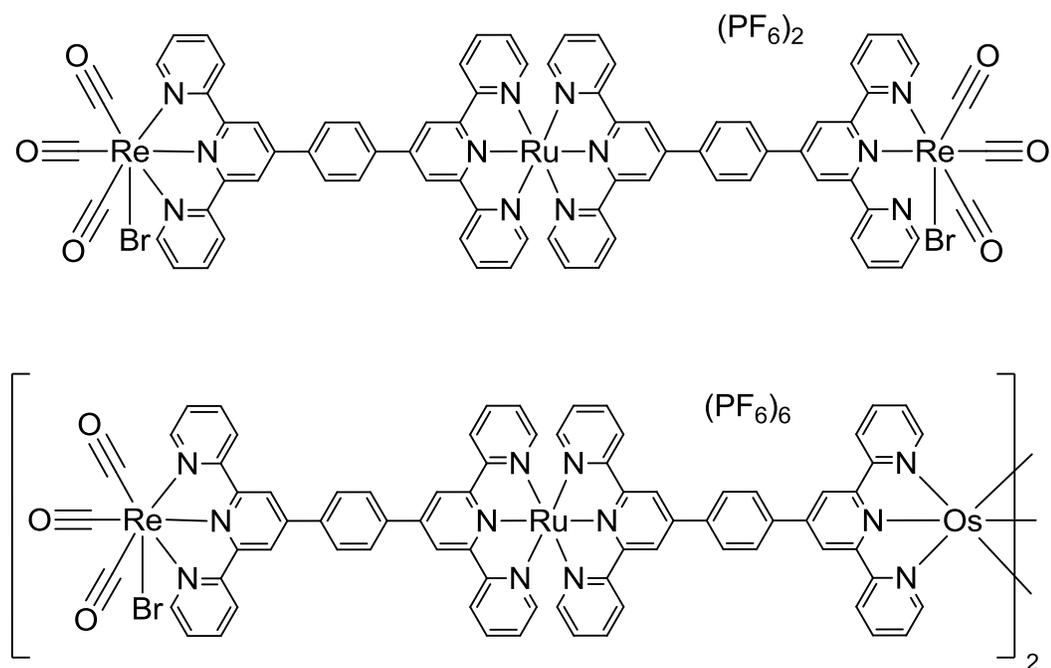


Figure 4.28 – Espèces tris- et pentamétalliques de type Re(I)/Ru(II) et Re(I)/Ru(II)/Os(II).

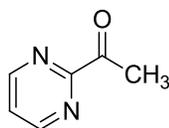
4.5 Section expérimentale :

4.5.1 Procédure générale

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) en solution ont été enregistrés dans du CDCl_3 , du DMSO-d_6 ou du CD_3CN sur un spectromètre RMN Bruker AV-400 et AV-700. Les déplacements chimiques rapportés sont exprimés en partie par million (ppm) et sont relatifs au déplacement du proton résiduel du solvant utilisé. Dans le cadre des analyses de masses, les expériences ont été réalisées sur des spectromètres Agilent LC-MSD-TOF en mode d'ionisation « electrospray » en mode positif.

4.5.2 Synthèse des ligands et de leur précurseur

2-acétylpyrimidine



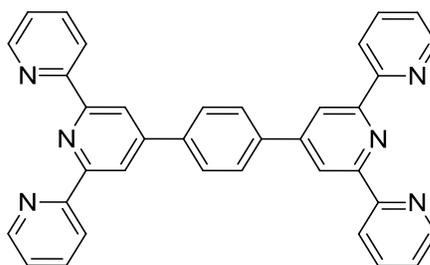
Un ballon à fond rond 2 cols de 250 mL équipé d'un barreau aimanté, ainsi qu'une ampoule à addition, ont préalablement été séchés au four à 140°C pour une période d'au moins 4 heures, puis refroidis au dessiccateur avant leur utilisation. Le montage a ensuite été équipé d'une entrée d'azote. Le ballon est ensuite chargé avec la 2-cyanopyrimidine (4.2 g, 40 mmol) et de l'éther anhydre (50 mL). La solution a été refroidie à une température de 0°C dans un bain de glace. Le réactif de Grignard, soit le bromure de méthylmagnésium (20 mL, 60 mmol) a séparément été dilué dans l'éther sec (75 mL) puis ajouté goutte-à-goutte à la solution de 2-cyanopyrimidine. La solution résultante est laissée sous agitation à 0°C pendant 2 heures. Après ce délai, la solution est laissée à 4°C dans le réfrigérateur pendant 16 heures.

L'excès non-réagi de Grignard est désactivé en transvidant la solution dans une solution de chlorure d'ammonium (5 g dans 100 mL d'eau) à 0 °C. La solution biphasique résultante est ensuite acidifiée avec de l'acide sulfurique dilué 20 % v/v, jusqu'à pH = 1. La solution est extraite à plusieurs reprises avec de l'éther (5 x 25 mL) suivi d'extraction avec l'acétate d'éthyle (5 x 25 mL). Les phases organiques sont combinées et évaporées sous vide. Le résidu obtenu est redissous dans un minimum d'acétate d'éthyle et sujet à une purification sur gel de silice (éluant : acétate d'éthyle 100 %). Les fractions pures sont combinées et évaporées sous vide, menant à l'obtention d'une huile jaune qui cristallise à une température inférieure à 20 °C. (2.09 g, 43 %)

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, 330 K) :

δ 9.02 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, $H_{a,a'}$), 7.73-7.71 (t, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_b), 2.67(s, 3H, - CH_3).

1,4-bis(2,2':6',2''-terpyridine)benzène (3i)



Un ballon à fond rond de 1000 mL a été chargé avec la 2-acétylpyridine (21.9 g, 0.18 mol) et le téréphtalaldéhyde (5.4 g, 0.04 mol). Les réactifs ont été dissous dans l'éthanol 95 % (400 mL), menant à l'obtention d'une solution translucide de couleur jaune. Suite à l'ajout d'hydroxyde de potassium (5.5 g, 98 mmol), la coloration de la solution passe au rouge en l'espace de quelques minutes.

Une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium concentré (250 mL, 3.5 mmol) est ajoutée au mélange réactionnel. La solution résultante est laissée sous agitation à reflux. Après seulement quelques heures, la formation d'un précipité blanchâtre peut être observée. Le reflux est arrêté après 3 jours. La température de la solution hétérogène est amenée à température ambiante, puis refroidie à 0 °C. La suspension est ensuite filtrée sous-vide à l'aide d'un entonnoir de type Büchner. Le précipité obtenu est ensuite lavé avec de l'éthanol froid ainsi qu'avec de l'acétate d'éthyle froid avant d'être séché sous vide pendant 24 heures, menant à l'obtention d'un solide blanc. (5.24 g, 29 %)

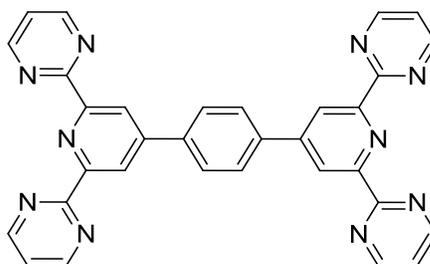
^1H NMR (CD_3Cl , 400 MHz, 330 K) :

δ 8.83 (s, 4H), 8.77-8.76 (d, $J = 4.3$ Hz, 4H), 8.71-8.69 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 8.07 (s, 4H), 7.92-7.89 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.39-7.36 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (TFA-*d*, 100 MHz, 330 K) : to do.

ESI-MS (TFA: CHCl_3) : 543.2 m/z

1,4-bis(2,6-di(pyrimidin-2-yl)pyridin-4-yl)benzène (3ii)



Un ballon à fond rond de 250 mL a été chargé avec la 2-acétylpyrimidine (2.1 g, 16.4 mmol) et le téréphtalaldéhyde (530 mg, 4.1 mmol).

Les réactifs ont été dissous dans l'éthanol 95 % (40 mL), menant à l'obtention d'une solution translucide de couleur jaune. Suite à l'ajout d'hydroxyde de potassium (550 mg, 9.8 mmol), la coloration de la solution passe au rouge en l'espace de quelques minutes. Une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium concentré (25.0 mL, 0.35 mmol) est ajoutée au mélange réactionnel. La solution résultante est laissée sous agitation à reflux. Après deux jours, la formation d'un précipité peut être observée. Le reflux est arrêté après 7 jours. La température de la solution hétérogène est amenée à température ambiante, puis refroidie à 0 °C. La suspension est ensuite filtrée sous vide à l'aide d'un entonnoir de type Büchner. Le précipité obtenu est ensuite lavé avec de l'éthanol froid ainsi qu'avec de l'acétate d'éthyle froid avant d'être séché sous vide pendant 24 heures, menant à l'obtention d'un solide beige. (150 mg, 7 %)

^1H NMR (TFA-d, 400 MHz, 330 K) :

δ 10.72 (broad, s, 8H), 10.57 (s, 4H), 9.33 (broad, s, 8H)

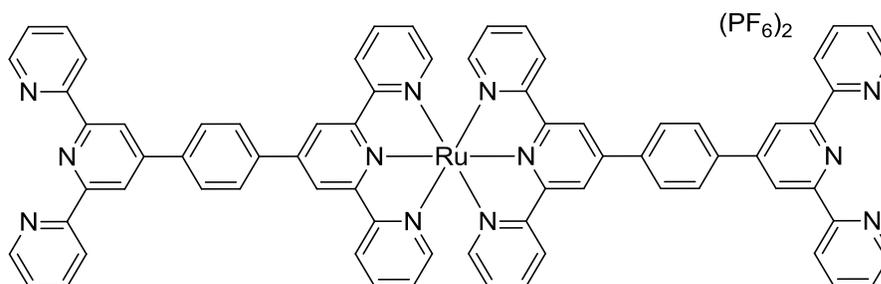
^{13}C NMR (TFA-d, 400 MHz, 330 K):

δ 161.7, 158.7, 157.2, 150.7, 140.8, 131.7, 129.6, 126.5.

ESI-MS (TFA:MeCN) : 545.3 m/z

3.1.1 Synthèse des complexes métalliques

mono-Ru (3a)



Un vial à micro-ondes de 20 mL a été chargé avec le ligand **3i** (25 mg, 0.046 mmol). Le ligand est préalablement dissous avec l'acide lactique à chaud (2 mL). Le métal, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4.84 mg, 0.019 mmol), est dissous séparément dans l'éthylène glycol (8 mL) en présence de nitrate d'argent (13.59 mg, 0.08 mmol). La solution est chauffée jusqu'à ce que la coloration de la solution passe du brun-noir au beige pâle. La solution hétérogène obtenue est ensuite centrifugée afin d'enlever le précipité blanc de chlorure d'argent. Le surnageant obtenu est ajouté au vial à micro-ondes. Quelques gouttes (12 gouttes) de 4-éthylmorpholine sont ajoutées au vial, comme agent réducteur. Le vial est ensuite scellé et laissé sous irradiation micro-ondes (400 W, 175 °C, 2.5 minutes). Après ce temps, la solution orangée est versée dans une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents), menant à la précipitation d'un composé orangé. La suspension est filtrée sur Célite. Le précipité est par la suite solubilisé dans un minimum d'acétonitrile. Quelques gouttes d'hydrazine sont ajoutées à l'acétonitrile, puis ce dernier est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est redissous dans un minimum d'acétonitrile avant d'être élué sur une colonne de Séphadex LH-20 (5 cm x 1.2 m).

La dernière bande orangée à éluer est récoltée et évaporée à sec. Le résidu est redissous dans un minimum d'acétonitrile, puis les contre-ions sont échangés de

nouveau à l'aide d'une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents). Le précipité formé est ensuite filtré sur verre poreux, lavé à plusieurs reprises à l'éther et séché, laissant une poudre orangée (9.2 mg, 40 %)

^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, 330 K) :

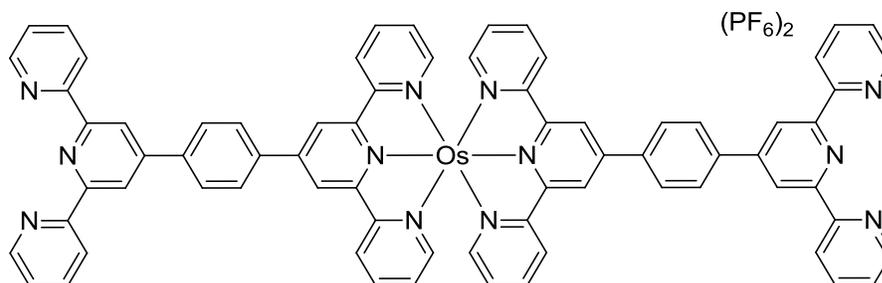
δ 9.14 (s, 4H), 8.94 (s, 4H), 8.77-8.70 (m, 12H), 8.45-8.43 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 8.35-8.33 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 8.06-8.02 (t, $J = 8.5$ Hz, 4H), 8.00-7.96 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.54-7.47 (m, 8H), 7.23-7.20 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, 330 K):

δ 157.9, 155.6, 155.1, 154.6, 152.2, 149.4, 148.9, 146.1, 139.2, 138.0, 137.7, 137.1, 128.6, 128.0, 127.7, 124.9, 124.7, 121.2, 118.4, 118.0.

ESI-MS (TFA:CD $_3$ CN) : $M^{2+} = 591.160$ m/z

mono-Os (3d)



Un vial à micro-ondes de 20 mL a été chargé avec le ligand **3i** (25 mg, 0.046 mmol). Le ligand est préalablement dissous avec l'acide lactique à chaud (2 mL). Le métal,

K_2OsCl_6 (2.41 mg, 0.005 mmol) est dissous séparément dans l'éthylène glycol à chaud (18 mL). L'agent déchlorinant, le nitrate d'argent (17 mg, 0.10 mmol), est dissous séparément dans 0.5 mL d'eau distillée. Les trois solutions sont mélangées et l'agent réducteur, le 4-éthylmorpholine, est ajouté au mélange réactionnel (16 gouttes). Le vial est ensuite scellé et laissé sous irradiation micro-ondes (400 W, 205 °C, 2.5 minutes). Après ce temps, quelques gouttes d'hydrazine sont ajoutées à la solution résultante afin de précipiter l'excès d'argent. La solution brune est versée dans une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents), menant à la précipitation d'un composé brun. La suspension est filtrée sous vide. Le précipité est par la suite solubilisé dans un minimum d'acétonitrile, puis ce dernier est évaporé sous vide.

Le résidu obtenu est dissous de nouveau dans un volume minimum d'une solution acétonitrile/diméthylsulfoxyde/eau (45/45/10) avant d'être élué sur une colonne de Séphadex LH-20 (5 cm x 1.2 m). La dernière bande brune à éluer est récoltée et évaporée à sec. Le résidu est redissous dans un minimum d'acétonitrile, puis les contre-ions sont échangés de nouveau à l'aide d'une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents).

Le précipité formé est ensuite filtré sur verre poreux, lavé à plusieurs reprises à l'éther et séché, laissant une poudre brun-noir (1.6 mg, 20 %)

1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, 330 K) :

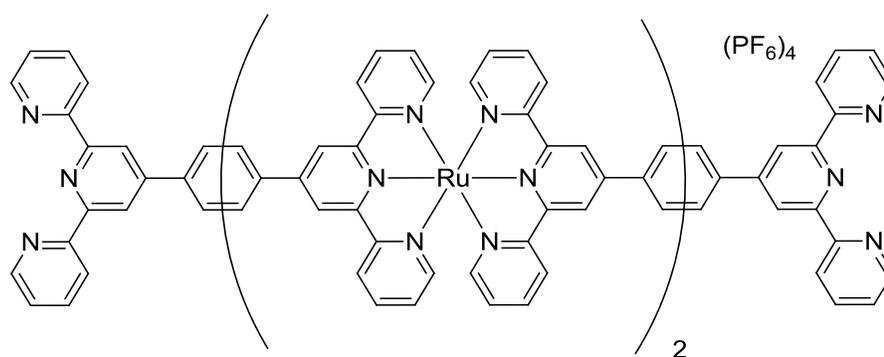
δ 9.61 (s, 4H), 9.17-9.15 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 8.90 (s, 4H) 8.83-8.82 (d, $J = 3.7$ Hz, 4H), 8.76-8.74 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 8.65-8.63 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 8.37-8.35 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 8.12-8.08 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.98-7.94 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 7.61-7.58 (t, $J = 6.1$ Hz, 4H), 7.50-7.49 (d, $J = 5.5$ Hz, 4H), 7.27-7.24 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, 330 K):

δ 159.7, 156.1, 155.9, 155.1, 154.9, 154.7, 153.5, 152.3, 149.5, 148.7, 148.2, 145.2, 140.1, 139.3, 137.8, 137.5, 136.5, 130.1, 129.0, 128.5, 128.0, 127.8, 127.6, 125.1, 124.6, 121.7, 121.0, 119.9, 118.2, 117.9.

ESI-MS (CH₃CN): [M]²⁺ = 636.185 m/z (théorique = 636.18580 m/z) ;
[M+PF₆]¹⁺ = 1417.33741 m/z (théorique = 1417.33832 m/z).

bis-Ru (3b)



Un vial à micro-ondes de 20 mL a été chargé avec le ligand **3i** (25 mg, 0.046 mmol). Le ligand est préalablement dissous avec l'acide lactique à chaud (2 mL). Le métal, RuCl₃.3H₂O (4.84 mg, 0.019 mmol) est dissous séparément dans l'éthylène glycol (8 mL) en présence de nitrate d'argent (13.59 mg, 0.08 mmol). La solution est chauffée jusqu'à ce que la coloration de la solution passe du brun-noir au beige pâle. La solution hétérogène obtenue est ensuite centrifugée afin d'enlever le précipité blanc de chlorure d'argent. Le surnageant obtenu est ajouté au vial à micro-ondes. Quelques gouttes (12 gouttes) de 4-éthylmorpholine sont ajoutées au vial, comme agent réducteur. Le vial est ensuite scellé et laissé sous irradiation micro-ondes (400 W, 175 °C, 2.5 minutes).

Après ce temps, la solution orangée est versée dans une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents), menant à la précipitation

d'un composé orangé. La suspension est filtrée sur Célite. Le précipité est par la suite solubilisé dans un minimum d'acétonitrile. Quelques gouttes d'hydrazine sont ajoutées à l'acétonitrile, puis ce dernier est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est redissous dans un minimum d'acétonitrile avant d'être élué sur une colonne de Séphadex LH-20 (5 cm x 1.2 m).

L'avant-dernière bande orangée à éluer est récoltée et évaporée à sec. Le résidu est redissous dans un minimum d'acétonitrile puis les contre-ions sont échangés de nouveau à l'aide d'une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents). Le précipité formé est ensuite filtré sur verre poreux, lavé à plusieurs reprises à l'éther et séché, laissant une poudre orangée (3.0 mg, 24 %)

^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, 330 K) :

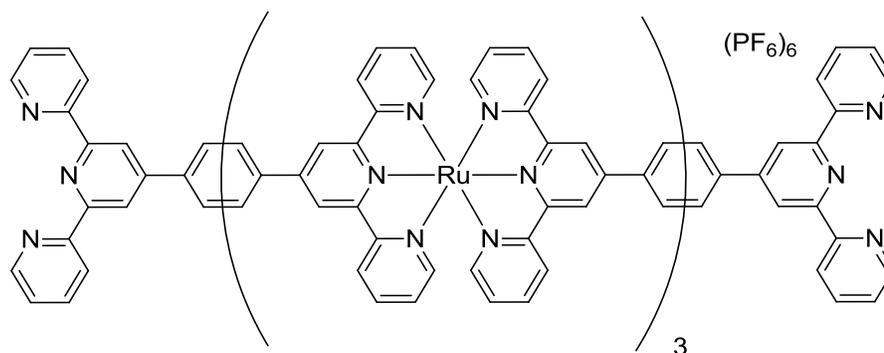
δ 9.19 (s, 4H), 9.15 (s, 4H), 8.97 (s, 4H), 8.80-8.73 (m, 16H), 8.46-8.45 (d, $J = 6.7$ Hz, 4H), 8.34-8.33 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 8.05-8.02 (m, 12H), 7.54-7.50 (m, 12H), 7.27-7.23 (m, 8H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, 330 K):

δ 162.2, 157.9, 155.8, 155.5, 155.2, 150.9, 150.4, 149.7, 149.3, 139.8, 138.1, 137.7, 132.8, 128.9, 128.6, 128.4, 128.0, 127.8, 125.3, 125.1, 124.7, 121.3, 121.1, 118.3, 117.4, 116.8.

ESI-MS (TFA:CHCl₃): $[\text{M}]^{4+} = 456.108$ m/z (théorique = 456.10631 m/z) ;
 $[\text{M}+\text{PF}_6]^{3+} = 656.4661$ m/z (théorique = 656.463 m/z).

tris-Ru (3c)



Un vial à micro-ondes de 20 mL a été chargé avec le ligand **3i** (25 mg, 0.046 mmol). Le ligand est préalablement dissous avec l'acide lactique à chaud (2 mL). Le métal, $RuCl_3 \cdot H_2O$ (8.25 mg, 0.037 mmol), est dissous séparément dans l'éthylène glycol (18 mL). Les deux solutions sont mélangées dans le vial. Une solution aqueuse de nitrate d'argent (1 goutte) est ensuite ajoutée, suivi de quelques gouttes (12 gouttes) de 4-éthylmorpholine, en tant qu'agent déchlorinant et d'agent réducteur respectivement. Le vial est ensuite scellé et laissé sous irradiation micro-ondes (400 W, 205 °C, 2.5 minutes). Après ce temps, la solution orangée est versée dans une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents), menant à la précipitation d'un composé orangé. La suspension est filtrée sur un Büchner. Le précipité est par la suite solubilisé dans un minimum d'acétonitrile. Quelques gouttes d'hydrazine sont ajoutées à l'acétonitrile, puis ce dernier est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est redissous dans un minimum d'acétonitrile avant d'être élué sur une colonne de Séphadex LH-20 (5 cm x 1.2 m). La bande orangée correspondant au trimère est récoltée et évaporée à sec. Le résidu est redissous dans un minimum d'acétonitrile, puis les contre-ions sont échangés de nouveau à l'aide d'une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents). Le précipité formé est ensuite filtré sur verre poreux, lavé à plusieurs reprises à l'éther et séché, laissant un solide rouge foncé (97.5 mg, 48 %)

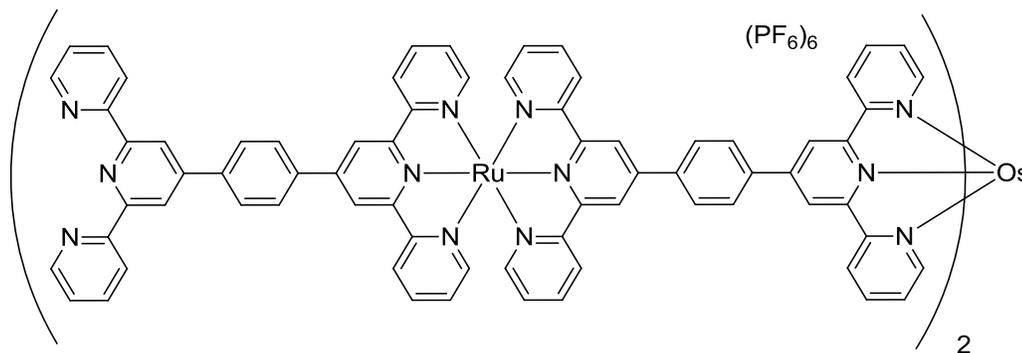
1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, 330 K) :

δ 9.65 (broad, m, 10H), 9.54 (s, 2H), 9.19 (broad, m, 18H), 8.90-8.64 (m, 16H), 8.37-8.36 (broad, m, 2H), 8.12 (m, 16H), 7.66 (m, 16H), 7.37 (m, 16H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, 330 K) : δ 158.1, 156.2, 155.3, 155.1, 152.3, 149.7, 148.7, 138.6, 138.0, 129.1, 129.0, 128.3, 125.3, 121.5, 119.7, 118.4, 117.0, 116.2, 115.9, 115.8, 114.8, 114.7, 114.3.

ESI-MS (TFA:CHCl₃) : $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+} = 1523.19443 \text{ m/z}$ (théorique = 1523.20019 m/z) ; $[\text{M}-3\text{PF}_6]^{3+} = 967.148 \text{ m/z}$ (théorique = 967.145 m/z); $[\text{M}-4\text{PF}_6]^{4+} = 689.127 \text{ m/z}$ (théorique = 689.117 m/z).

RuOsRu (3e)



Un vial à micro-ondes de 20 mL a été chargé avec le complexe métallique **3a** (25 mg, 0.017 mmol) et la source de l'ion métallique, K₂OsCl₆ (3.25 mg, 0.007 mmol). Les réactifs de départ sont solubilisés dans l'éthylène glycol (20 mL). Quelques gouttes de 4-éthylmorpholine (12 gouttes) ont été ajoutées comme agent réducteur. Le vial est ensuite scellé et laissé sous irradiation micro-ondes (400W, 205 °C, 8 minutes).

Après ce temps, la solution violacée est versée dans une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents), menant à la précipitation

d'un composé indigo. La suspension est filtrée sur Célite. Le précipité est par la suite solubilisé dans un minimum d'acétonitrile. Quelques gouttes d'hydrazine sont ajoutées à l'acétonitrile, puis ce dernier est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est redissous dans un minimum d'acétonitrile avant d'être élué sur une colonne de Séphadex LH-20 (5 cm x 1.2 m). La dernière bande indigo à éluer est récoltée et évaporée à sec. Le résidu est redissous dans un minimum d'acétonitrile puis les contre-ions sont échangés de nouveau à l'aide d'une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de potassium (10 équivalents). Le précipité formé est ensuite filtré sur verre poreux, lavé à plusieurs reprises à l'éther et séché, laissant une poudre indigo (7.75 mg, 34 %)

^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, 330 K) :

δ 9.24- 9.15 (m, 12H), 8.97 (s, 4H), 8.80-8.74 (m, 20H), 8.64-8.58 (m, 8H), 8.46-8.44 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 8.36-8.33 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H), 8.04-7.99 (m, 12H), 7.93-7.89 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.52-7.50 (m, 12H), 7.43-7.42 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H), 7.28-7.20 (m, 12H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, 330 K):

δ 183.7, 159.8, 157.2, 154.2, 139.8, 139.6, 135.6, 130.4, 129.5, 129.2, 126.5, 126.3, 125.8, 123.7, 123.6, 123.4, 122.1.

ESI-MS (TFA:MeCN):

$[\text{M}]^{6+} = 426.099$ m/z (théorique = 426.098 m/z) ; $[\text{M}+\text{PF}_6]^{5+} = 540.312$ m/z (théorique = 540.311 m/z); $[\text{M}+2\text{PF}_6]^{4+} = 711.929$ m/z (théorique = 711.630 m/z) ; $[\text{M}+3\text{PF}_6]^{3+} = 997.161$ m/z (théorique = 997.162 m/z).

4.6 Bibliographie :

- [1] Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X.-M., Garia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Suh, M. P. & Reedijk, J., *Pure Appl. Chem.* **85**, 1715-1724 (2013).
- [2] Cook, T., Zheng Y.-R. & Stang P., *Chem. Rev.* **113**, 734-777 (2013).
- [3] Inokuma, Y., Yoshioka S., Ariyoshi, J., Arai, T., Hitora, Y., Takada, K., Matsunaga, S., Rissanen, K. & Fujita, M., *Nature* **495**, 461-466 (2013).
- [4] Suh, M., Park, H., Prasad, T. & Lim D.-W., *Chem. Rev.* **112**, 782-835 (2012).
- [5] Chakrabarty, R., Mukherjee, P. & Stang, P., *Chem. Rev.* **111**, 6810-6918 (2011).
- [6] Inokuma, Y., Arai, T. & Fujita, M., *Nature Chem.* **2**, 780-783 (2010).
- [7] Yaghi, O., O’Keeffe, M., Ockwig, N., Chae, H., Eddaoudi, M. & Kim, J., *Nature* **423**, 705-714 (2003).
- [8] Ciurtin, D. M., Pschirer, N. G., Smith, M. D., Bunz, U. H. F. & zur Loye, H.-C., *Chem. Mater.* **13**, 2743-2745 (2001).
- [9] Eremina, N. S., Degtyarenko, K. M., Gadirov, R. M., Kopylova, T. N., Mayer, G. V., Samsonova, L. G., Meshkova, S. B. & Topilova, Z. M., *Russ. Phys. J.* **53**, 1223-1228 (2011).
- [10] Fenwick, O., Sprafke, J., Binas, J., Kondratuk, D., Di Stasio, F., Anderson, H. & Cacialli, F., *Nano lett.* **11**, 2451-2456 (2011).
- [11] Tao, X. T., Suzuki, H., Watanabe, T., Lee, S. H., Miyata, S. & Sasabe, H., *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1921-1923 (1997).
- [12] Yuan, R.-X., Xiong, R.-G., Xie, Y.-L., You, X.-Z., Peng, S.-M. & Lee, G.-H., *Inorg. Chem. Commun.* **4**, 384-387 (2001).
- [13] Li, Q., Owens, J., Han, C., Sumpter, B., Lu, W., Bernholc, J., Meunier, V., Maksymovych, P., Fuentes-Cabrera, M. & Pan, M. *Sci. Rep.*, **3**, 1-6 (2013).
- [14] Mas-Ballesté, R., Gómez-Herrero, J. & Zamora, F., *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4220-4233 (2010).
- [15] Alexandre, S. S., Soler, J. M., Miguel, P. J. S., Nunes, R. W., Yndurain, F., Gómez-Herrero, J. & Zamora, F., *Appl. Phys. Lett.* **90**, 193107 (2007).

- [16] Paul, F. & Lapinte, C., *Coord. Chem. Rev.* 178-180, 431-509 (1998).
- [17] Constable, C.C., *Macromol. Symp.* **98**, 503-524 (1995).
- [18] Tsai, H.-L., Yang, C.-I., Wernsdorfer, W., Huang, S.-H., Jhan, S.-Y., Liu, M.-H. & Lee, G.-H., *Inorg. Chem.* **51**, 13171-13180 (2012).
- [19] Lecren, L. Roubeau, O., Li, Y.-G., Le Goff, X. F., Miyasaka, H., Richard, F., Wernsdorfer, W., Coulon, C. & Clérac, R., *Dalton Trans.*, **6**, 755-766 (2008).
- [20] Huang, Y.-G., Wang, X.-T., Jiang, F.-L., Gao, S., Wu, M.-Y., Gao, Q., Wei W. & Hong, M.-C., *Eur. J. Chem.* **14**, 10340-10347 (2008).
- [21] Bogani L. & Wernsdorfer, W., *Nat. Mater* **7**, 179-186 (2008).
- [22] Zheng, Y.-Z., Tong, M.-L., Zhang, W.-X. & Chen, X.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 6310-6314 (2006).
- [23] Erxleben, A., *Coord. Chem. Rev.* **246**, 203-228 (2003).
- [24] Hendon, C., Tiana D. & Walsh, A., *PCCP* **14**, 13120-13132 (2012).
- [25] Leong, W. & Vittal, J., *Chem. Rev.* **111**, 688-764 (2011).
- [26] Boldog, I., Sieler, J. & Domasevitch, K. V., *Inorg. Chem. Commun.* **6**, 769-772 (2003).
- [27] Wang, M. S., Guo, G. C., Fu, m. L., Xu, L., Cai, L. Z. & Huang, J. S., *Dalton Trans.* **17**, 2899-2907 (2005).
- [28] Alexander, M. K., *Coord. Chem. Rev.* **255**, 1603-1622 (2011).
- [29] Díaz, D. J., Storrier, G. D., Bernhard, S., Takada, K. & Abruña, H. D., *Langmuir* **15**, 7351-7354 (1999).
- [30] Storrier, G. D., Takada, K. & Abruña, *Langmuir* **15**, 872-884 (1999).
- [31] Marvaud, V. & Astruc, D., *Chem. Commun.* **8**, 773-774 (1997).
- [32] Constable, E. C., Harverson, P. & Oberholzer, M., *Chem. Commun.* **15**, 1821-1822 (1996).
- [33] Constable, E. C. & Harverson, P., *Inorg. Chim. Acta* **252**, 9-11 (1996).
- [34] Constable, E. C., Housecroft, C. E., Cattalini, M. & Phillips, D., *New J. Chem.* **22**, 193-200 (1998).
- [35] Constable, E. C. & Harverson, P., *Polyhedron* **18**, 3093-3106 (1999).

- [36] Constable, E. C., Housecroft, C. E. & Poleschak, I., *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 565-568 (1999).
- [37] Joester, D., Gramlich, V. & Diederich, F., *Hel. Chim. Acta* **87**, 2896-2918 (2004).
- [38] Hong, B., Thoms, T., Murfee, H. & Lebrun, M., *Inorg. Chem.* **36**, 6146-6147 (1997).
- [39] Murfee, H., Thoms, T., Greaves, J. & Hong, B., *Inorg. Chem.* **39**, 5209-5217 (2000).
- [40] Kim, C. & Kim, H., *J. Organomet. Chem.* **673**, 77-83 (2003).
- [41] Mutsumi, K., Katsutoshi, M., Tsuyoshi, M., Kenji, H. & Hirofusa, S., *Macromol. Rapid Commun.* **20** 98-102 (1999).
- [42] Kimura, T., Harada, H., Ando, T., Fujita, M., Levêque, J. M. & Luche, J. L., *Chem. Commun.* **11**, 1174-1175 (2002).
- [43] Jiang, H., Lee, S. J. & Lin, W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **18**, 3429-3433 (2002).
- [44] Jiang, H., Lee, S. & Lin, W., *Org. Lett.* **4**, 2149-2152 (2002).
- [45] Newkome, G. R., Cardullo, F., Constable, E. C., Moorefield, C. N. & Thompson, A. M. W. C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **11**, 925-927 (1993).
- [46] Newkome, G. R., He E. F. & Godínez, L. A., *Macromolecules* **31**, 4382-4386 (1998).
- [47] Newkome, G. R., Yoo, K. S. & Moorefield, C. N., *Chem. Commun.* **18**, 2164-2165 (2002).
- [48] Newkome, G. R., Yoo, K. S., Hwang, S. H. & Moorefield, C. N., *Tetrahedron* **59**, 3955-3964 (2003).
- [49] El-Batal, H., Guo, K., Li, X., Wesdemiotis, C., Moorefield, C. N. & Newkome, G. R., *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3640-3644 (2013).
- [50] Hwang, S. H., Yoo, K. S., Moorefield, C. N., Lee, S. W. & Newkome, G. R., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **42**, 1487-1495 (2004).
- [51] Newkome, G. R. & E. F., *J. Mater. Chem.* **7**, 1237-1244 (1997).

- [52] Newkome, G. R., He, E. F., Godínez, L. A. & Baker, G. R., *Chem. Commun.* **1**, 27-28 (1999).
- [53] Newkome, G. R., Yoo, K. S., Kim, H. & Moorefield, C. N., *Eur. J. Chem.* **9**, 3367-3374 (2003).
- [54] Newkome, G. R., Kim, J. K., Moorefield, C. N., Madi, H. & Yoo, K. S., *Macromolecules* **36**, 4345-4354 (2003).
- [55] Newkome, G. R., Kim, H. J., Choi, K. H. & Moorefield, C. N., *Macromolecules* **37**, 6268-6274 (2004).
- [56] Wang, J.-L., Chan, Y.-T., Moorefield, C. N., Pei, J., Modarelli, D. A., Romano, N. C. & Newkome, G. R., *Macromol. Rapid. Commun.* **31**, 850-855 (2010).
- [57] Wang, J., Li, L., Shreiner, C. D., Lu, X., Moorefield, C. N., Tummalapalli, S. R., Medvetz, D. A., Panzner, M. J., Fronczek, F. R., Wesdemiotis, C. & Newkome, G. R., *New J. Chem.* **36**, 484-491 (2012).
- [58] Osawa, M., Hoshino, M., Horiuchi, S. & Wakatsuki, Y., *Organometallics* **18**, 112-114 (1999).
- [59] Dumur, F., Mayer, C. R., Dumas, E., Marrot, J. & Sécheresse, F., *Tetrahedron Lett.* **48**, 4143-4146 (2007).
- [60] Trokowski, R., Akine, S. & Nabeshima, T., *Chem. Commun.* **7**, 889-890 (2008).
- [61] Newkome, G. R., Cho, T. J., Moorefield, C. N., Baker, G. R., Cush, R. & Russo, P. S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3717-3721 (1999).
- [62] Wang, P., Moorefield, C. N. & Newkome, G. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 1679-1683 (2005).
- [63] Lu, X., Li, X., Cao, Y., Schultz, A., Wang, J.-L., Moorefield, C. N., Wesdemiotis, C., Cheng, S. Z. D. & Newkome, G. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 7728-7731 (2013).
- [64] Newkome, G. R., Cho, T. J., Moorefield, C. N., Cush, R., Russo, P., Godínez, L. A., Saunders, M. J. & Mohapatra, P., *Chem. Eur. J.* **8**, 2946-2954 (2002).
- [65] Newkome, G. R., Cho, T. J., Moorefield, C. N., Mohapatra, P. & Godínez, L. A., *Eur. J. Chem.* **10**, 1493-1500 (2004).

- [66] Hwang, S.-H., Moorefield, C. N., Dai, L. & Newkome, G. R., *Chem. Mater.*, **18**, 4019-4024 (2006).
- [67] Hwang, S.-H., Moorefield, C. N., Wang, P., Fronczek, F. R., Courtney B. H. & Newkome, G. R., *Dalton Trans.* **29**, 3518-3522 (2006).
- [68] Hwang, S.-H., Moorefield, C. N., Wang, P., Kim, J.-Y., Lee, S.-W. & Newkome, G. R., *Inorg. Chim. Acta* **360**, 1780-1784 (2007).
- [69] Chan, Y.-T., Li, X., Yu, J., Carri, G., Moorefield, C. N., Newkome, G. R. & Wesdemiotis, C., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11967-11976 (2011).
- [70] Wang, P., Moorefield, C. N., Li, S., Manrquez, J., Shreiner, C. D., Bustos, E., Hartley, A. L., Godnez, L. A. & Newkome, G. R., *J. Mater. Chem.* **17**, 3023-3029 (2007).
- [71] Hwang, S.-H., Wang, P., Moorefield, C. N., Jung, J.-C., Kim, J.-Y., Lee S.-W. & Newkome, G. R., *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 1809-1813 (2006).
- [72] Eryazici I. & Newkome, G. R., *New J. Chem.* **33**, 345-357 (2009).
- [73] Li, S., Moorefield, C. N., Shreiner, C. D., Sarkar, R. & Newkome, G. R., *New J. Chem.* **35**, 2130-2135 (2011).
- [74] Xu, J., Wang, R., Li, Y., Gao, Z., Yao, R., Wang, S. & Wu, B., *Eur. J. Inor. Chem.* **2012**, 3349-3360 (2012).
- [75] Ghosh, S., Silber, G. T., White, A. J. P., Robertson, N. & Vilar, R., *Dalton Trans* **42**, 13813-13816 (2013).
- [76] Newkome, G. R., Wang, P. S., Moorefield, C. N., Cho, T. J., Mohapatra, P. P., Li, S. N., Hwang, S. H., Lukoyanova, O., Echegoyen, L., Palagallo, J. A., Iancu V. & Hla, S. W., *Science* **312**, 1782-1785 (2006).
- [77] Baxter, P. N., Hanan G. S. & Lehn, J.-M., *Chem. Commun.* **17**, 2019-2020 (1996).
- [78] Breuning, E., Hanan, G. S., Romero-Salguero, F. J., Garcia, A. M., Baxter, P. N. W., Lehn, J.-M., Wegelius, E., Rissanen, K., Nierengarten H. & Van, D. A., *Chem.-Eur. J.* **8**, 3458-3466 (2002).
- [79] Ceroni, P., Credi, A., Balzani, V., Campagna, S., Hanan, G. S., Arana C. R. & Lehn, J.-M., *Eur. J. Inor. Chem.* **1999**, 1409-1414 (1999).

- [80] Credi, A., Balzani, V., Campagna, S., Hanan, G. S., Arana, C. R. & Lehn, J.-M., *Chem. Phys. Lett.* **243**, 102-107 (1995).
- [81] Hanan, G. S., Volkmer, D., Lehn, J.-M., *Can. J. Chem.* **82**, 1428-1434 (2004).
- [82] Hanan, G. S., Volkmer, D., Schubert, U. S., Lehn, J.-M., Baum G. & Fenske, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 1842-1844 (1997).
- [83] Ceroni, P., Credi, A., Balzani, V., Campagna, S., Hanan, G. S., Arana, C. R. & Lehn, J.-M., *Eur. J. Inor. Chem.* **1999** 1409-1414 (1999).
- [84] Schröder, T., Brodbeck, R., Letzel, M. C., Mix, A., Schnatwinkel, B., Tonigold, M., Volkmer, D. & Mattay, J., *Tetrahedron Lett.* **49**, 5939-5942 (2008).
- [85] Hanabusa, K., Nakano, K., Koyama, T., Shirai, H., Hojo, N. & Kurose, A., *Macromol. Chem. Phys.* **191** 391-396 (2003).
- [86] Hanabusa, K., Nakamura, A., Koyama, T. & Shirai, H., *Macromol. Chem. Phys.* **193**, 1309-1319 (1992).
- [87] Tzanetos, N. P., Andreopoulou, A. K. & Kallitsis, J. K., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **43** 4838-4848 (2005).
- [88] Potts, K. T. & Usifer, D. A., *Macromolecules* **21** 1985-1991 (1988).
- [89] Potts, K. T., Usifer, D. A., Guadalupe, A. & Abruña, H. D., *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3961-3967 (1987).
- [90] Bode, S., Zedler, L., Schacher, F., Dietzek, B., Schmitt, M., Popp, J., Hager, M. & Schubert, U. S., *Adv. Mater.* **25**, 1634-1638 (2013).
- [91] Bode, S., Bose, R. K., Matthes, S., Ehrhardt, M., Seifert, A., Schacher, F. H., Paulus, R. M., Stumpf, S., Sandmann, B., Vitz, J., Winter, A., Hoepfener, S., Garcia, S. J., Spange, S., van der Zwaag, S., Hager M. D. & Schubert, U. S., *Polym. Chem.* **4** 4966-4973 (2013).
- [92] Breul, A. M., Schäfer, J., Friebe, C., Schlütter, F., Paulus, R. M., Festag, G., Hager, M. D., Winter, A., Dietzek, B., Popp, J. & Schubert, U. S., *Macromol. Chem. Phys.* **213**, 808-819 (2012).
- [93] Zhang, K., Zha, Y., Peng, B., Chen, Y. & Tew, G. N., *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15994-15997, (2013).

- [94] Zha, Y., Disabb-Miller, M., Johnson, Z., Hickner, M. & Tew, G. N., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4493-4496 (2012).
- [95] Shunmugam, R., Gabriel, G. J., Aamer, K. A. & Tew, G. N., *Macromol Rapid Commun* **31**, 784-793 (2010).
- [96] Shunmugam, R. & Tew, G. N., *Macromol. Rapid. Commun.* **29**, 1355-1362 (2008).
- [97] A. A. Khaled, H. d. J. Wim and N. T. Gregory, *Macromolecules*, 2008, **41**.
- [98] Aamer, K. A. & Tew, G. N., *Macromolecules* **40**, 2737-2744 (2007).
- [99] Aamer, K. A. & Tew, G. N., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **45**, 1109-1121 (2007).
- [100] Calzia, K. J. & Tew, G. N., *Macromolecules* **35**, 6090-6093 (2002).
- [101] Bernhard, S., Takada, K., Díaz, D., Abruña, H. & Mürner, H., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10265-10271 (2001).
- [102] Bernhard, S., Goldsmith, J., Takada, K. & Abruña, H., *Inorg. Chem.* **42**, 4389-4393 (2003).
- [103] Kokado, K. & Chujo, Y., *Dalton Trans.* **40**, 1919-1923 (2011).
- [104] Storrier, G. D., Colbran, S. B. & Craig, D. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **17**, 3011-3028 (1997).
- [105] Constable, E. C. & Thompson, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **24**, 3467-3475 (1992).
- [106] Constable, E. C. & Thompson, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **10**, 1615-1627 (1995).
- [107] Constable, E. C., Harverson, P. & Housecroft, C. E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **21**, 3693-3700 (1999).
- [108] Hjelm, J., Constable, E. C., Figgemeier, E., Hagfeldt, A., Handel, R. W., Housecroft, C. E. Mukhtar, E. & Schofield, E., *Chem. Commun.* **3**, 284-285 (2002).
- [109] Hjelm, J., Handel, R. W., Hagfeldt, A., Constable, E. C., Housecroft, C. E. & Forster, R. J., *Inorg. Chem.* **44** 1073-1081 (2005).

- [110] Hu, C.-W., Sato, T., Zhang, J., Moriyama, S. & Higushim M., *J. Mater. Chem. C* **1**, 3408-3413 (2013).
- [111] Kimura, M., Sano, M., Muto, T., Hanaubsa, K. & Shirai, H., *Macromolecules* **32** 7951-7953 (1999).
- [112] Kimura, M., Horai, T., Muto, T., Hanabusa, K. & Shirai, H., *Chem. Lett.* **10**, 1129-1130 (1999).
- [113] Kimura, M., Iwashima, Y., Ohta, K., Hanabusa, K. & Shirai, H., *Macromolecules* **38** 5055-5059 (2005).
- [114] Duprez, V., Biancardo, M., Spanggaard, H. & Krebs, F. C., *Macromolecules* **38** 10436-10448 (2005).
- [115] Schwarz, G., Bodenthin, Y., Tomkowicz, Z., Haase, W., Geue, T., Kohlbrecher, J., Pietsch, U. & Kurth, D.G., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 547-558 (2011).
- [116] Pal, R. R., Higushi, M., Negishi, Y., Tsukuda, T. & Kurth, D. G., *Polym. J.* **42**, 336-341 (2010).
- [117] Pal, R. R., Higuchi, M. & Kurth, D. G., *Org. Lett.* **11**, 3562-3565 (2009).
- [118] Han, F. S., Higuchi, M., Ikeda, T., Negishi, Y., Tsukuda T. & Kurth, D. G., *J. Mater. Chem.* **18**, 4555-4560 (2008).
- [119] Schwarz, G., Bodenthin, Y., Geue, T., Koetz, J. & Kurth, D. G., *Macromolecules* **43**, 494-500 (2010).
- [120] Friese V. A. & Kurth, D. G., *Coord. Chem. Rev.* **252**, 199-211 (2008).
- [121] Janini, T. E., Fattore, J. L. & Möhler, D. L., *J. Organomet. Chem.* **578**, 260-263 (1999).
- [122] Kelch, S. & Rehahn, M., *Macromolecules* **32**, 5818-5828 (1999).
- [123] Kelch, S. & Rehahn, M., *Chem. Commun.* **12**, 1123-1124 (1999).
- [124] Hinderberger, D., Schmelz, O., Rehahn, M. & Jeschke, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4616-4621 (2004).
- [125] Wojtecki, R., Meador, M. & Rowan, S., *Nat. Mater.* **10**, 14-27 (2011).
- [126] Burnworth, M., Tang, L., Kumpfer, J., Duncan, A., Beyer, F., Fiore, G., Rowan, S. & Weder, C., *Nature* **472**, 334-337 (2011).

- [127] Beck, J. & Rowan, S., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13922-13923 (2003).
- [128] Gasnier, A., Barbe, J.-M., Bücher, C., Duboc, C., Moutet, J.-C., Saint-Aman, E., Terech, P. & Royal, G., *Inorg. Chem.* **49**, 2592-2599 (2010).
- [129] Schramm, F., Chandrasekar, R., Zevaco, T. A., Rudolph, M., Görls, H., Poppitz, W. & Ruben, M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 53-61 (2009).
- [130] Schuber, U. S., Hien, O. & Eschbaumer, C., *Macromol. Rapid. Commun.* **21**, 1156-1161 (2000).
- [131] Andres, P. R. & Schubert, U. S., *Adv. Mater.* **16**, 1043-1068 (2004).
- [132] Hofmeier, H., Hoogenboom, R., Wouters, M. E. L. & Schubert, U. S., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2913-2921 (2005).
- [133] Wild, A., Teichler, A., von der Ehe, C., Winter, A., Hager, M. D., Yao, B., Zhang, B., Xie, Z., Wong, W.-Y. & Schubert, U. S., *Macromol. Chem. Phys.* **214**, 1072-1080 (2013).
- [134] Würthner, F., Dobrawa, R. & Kurth, D. G., *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **227**, U347-U347 (2004).
- [135] Stepanenko, V., Stocker, M., Müller, P., Büchner, M. & Würthner, F., *J. Mater. Chem.* **19**, 6816-6826 (2009).
- [136] Dobrawa, R., Lysetska, M., Ballester, P., Grüne, M. & Würthner, F., *Macromolecules* **38**, 1315-1325 (2005).
- [137] Dobrawa, R. & Würthner, F., *Chem. Commun.* **17**, 1878-1879 (2002).
- [138] Khatyr, A. & Ziessel, R., *Tetrahedron Lett.* **40**, 5515-5518 (1999).
- [139] Kotova, O., Daly, R., dos Santos, C., Boese, M., Kruger, P., Boland, J. & Gunnlaugsson, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7208-7212 (2012).
- [140] Kimura, M., Nakagawa, Y., Adachi, N., Tatewaki, Y., Fukawa, T. & Shirai, H., *Chem. Lett.* **38**, 382-383 (2009).
- [141] Suzuka, T., Kimura, K. & Nagamine, T., *Polymers* **3**, 621-639 (2011).
- [142] Köytepe, S., Demirel, M. H. & Seçkin, T., *J. Inorg. Organomet. Polym.* **23**, 1104-1112 (2013).
- [143] Wang, P. S., Moorefield, C. N. & Newkome, G. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1679-1683 (2005).

- [144] Wu, S. H., Burkhardt, S. E., Zhong, Y. W. & Abruña, H. D., *Inorg Chem*, **51**, 13312-13320 (2012).
- [145] M. W. Cooke, J. Wang, I. Theobald and G. S. Hanan, *Synth. Commun.*, 2006, **36**, 1721-1726.
- [146] Vaduvescu, S. & Potvin, P. G., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004** 1763-1769 (2004).
- [147] Sauvage, J. P., Collin, J. P., Chambron, J. C., Guillerez, S., Coudret, C., Balzani, V., Barigelletti, F., De Cola, L. & Flamigni, L., *Chem. Rev.* **94** 993-1019 (1994).
- [148] Kober, E. M., Caspar, J. V., Sullivan, B. P. & Meyer, T. J., *Inorg. Chem.* **27** 4587-4598 (1988).
- [149] Carlson, C., Kuehl, C., Da Re, R., Veauthier, J., Schelter, E., Milligan, A., Scott, B., Bauer, E., Thompson, J., Morris, D. & John, K., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7230-7241 (2006).
- [150] Vaduvescu, S. & Potvin, P. G., *Inorg. Chem.* **41**, 4081-4083 (2002).
- [151] Maestri, M., Armaroli, N., Balzani, V., Constable, E. C. & Thompson, A., *Inorg. Chem.* **34**, 2759-2767 (1995).
- [152] Collin, J. P., Guillerez, S., Sauvage, J. P., Barigelletti, F., De Cola, L., Flamigni, L. & Balzani, V., *Inorg. Chem.* **30**, 4230-4238 (1991).
- [153] Schubert, U. S., Hofmeier, H. & Newkome, G. R., *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [154] Santoni, M.-P., Nastasi, F., Campagna, S., Hanan, G. S., Hasenknopf, B. & Ciofini, I., *Dalton Trans.* **42**, 5281-5291 (2013).

Chapitre V : Conclusion globale et travaux futurs

Dans un premier temps, un réseau de coordination tridimensionnel formé à l'aide de précurseurs facilement disponibles a permis l'étude structurale de divers acides gras par diffraction des rayons X. Cependant, cette nouvelle technique nécessite des améliorations sur divers points, tels que la stabilité de l'éponge moléculaire dans différents solvants et la stabilisation des molécules à l'intérieur des cavités. De plus, la taille des cavités ne permet pas actuellement de procéder à l'encapsulation de supramolécules. La modification du ligand de type tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine pourrait donc être envisagée afin d'obtenir des pores de plus grandes dimensions afin d'être en mesure, par exemple, d'y encapsuler des molécules auto assemblées. La **Figure 5.1** illustre différents ligands permettant d'obtenir des pores plus grands.

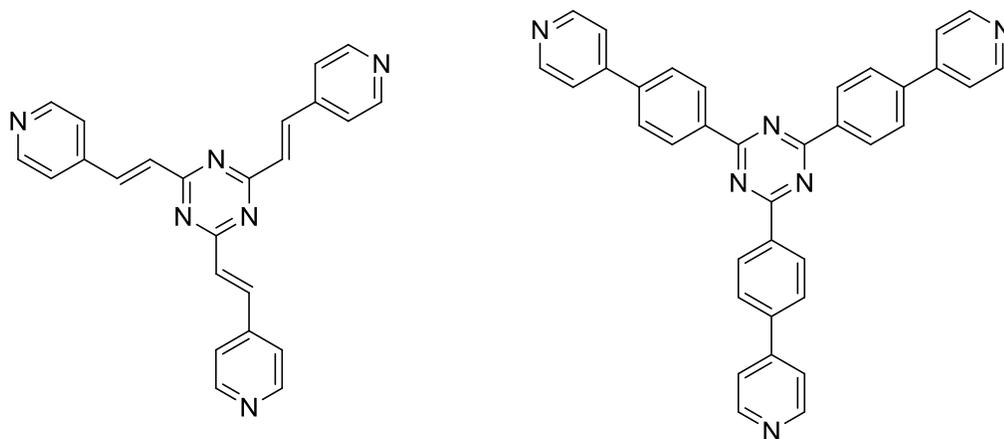


Figure 5.1 – Dérivés du ligand tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine pouvant être utilisés afin d'obtenir des cavités de plus grand volume.

Comme discuté au chapitre III, l'approche dendritique permettrait d'obtenir des matériaux aux propriétés optiques améliorées afin d'optimiser l'absorption de l'énergie solaire dans la partie visible du spectre électromagnétique. Jusqu'à maintenant nous avons fait la synthèse et la caractérisation de dendrimères-G0

homo- et hétérométalliques. Tel qu'illustré à la **Figure 5.1**, il serait tout à fait possible d'obtenir des dendrimères de plus grande génération, par l'entremise d'une approche synthétique convergente ou divergente.

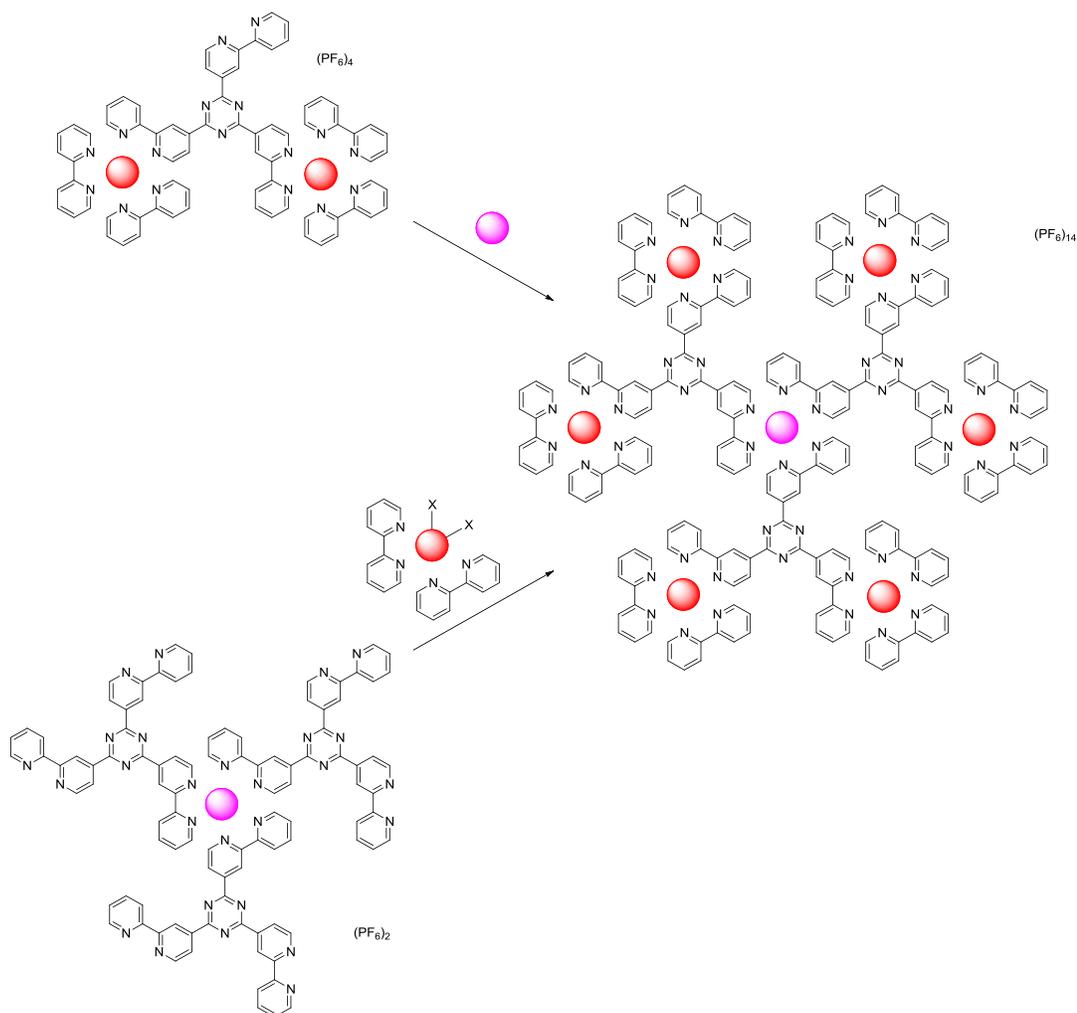


Figure 5.2 – Synthèse du dendrimère-G1 par une approche convergente (haut) et divergente (bas)

Les chromophores obtenus pourraient également être mis à profit dans des cellules photovoltaïques par la fonctionnalisation d'une surface de dioxyde de titane. Pour ce faire, nous pourrions fonctionnaliser les ligands de type 2,2'-bipyridine à la

périphérie du complexe multimétallique (**Figure 5.3**) afin d'ancrer le chromophore à la surface du TiO₂.

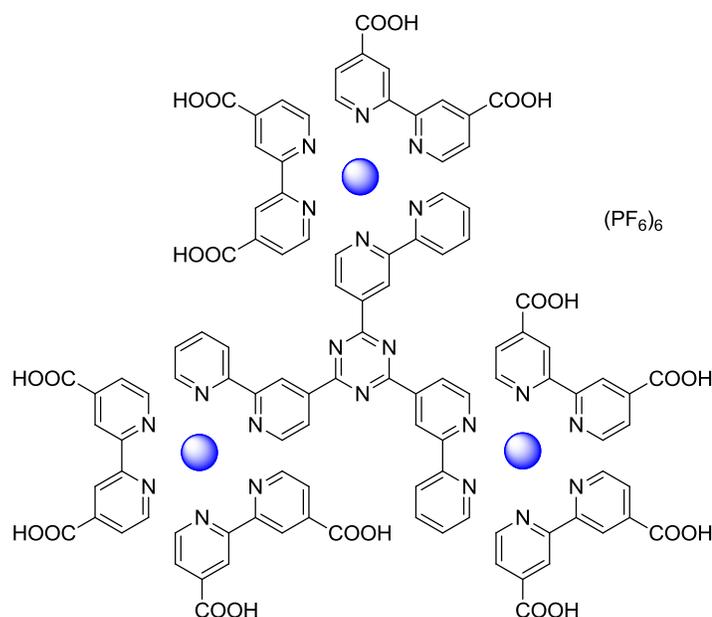


Figure 5.3 – Dendrimère-G0 à point d'encrage multiple pouvant permettre la fonctionnalisation d'une surface de TiO₂ dans le cadre de la production directe d'électricité à partir d'une cellule solaire à colorant (DSSC).

Finalement, dans le cadre du chapitre IV nous avons obtenu divers chromophores linéaires possédant deux sites de coordination libres pouvant être utilisés afin de coordonner d'autres ions métalliques. Nous travaillons actuellement à la synthèse de complexes hétérométalliques de type Re(I)/Ru(II) et Re(I)/Ru(II)/Os(II) en vue d'étudier le transfert électronique intramoléculaire entre les centres métalliques, tel qu'illustré à la **Figure 5.4**.

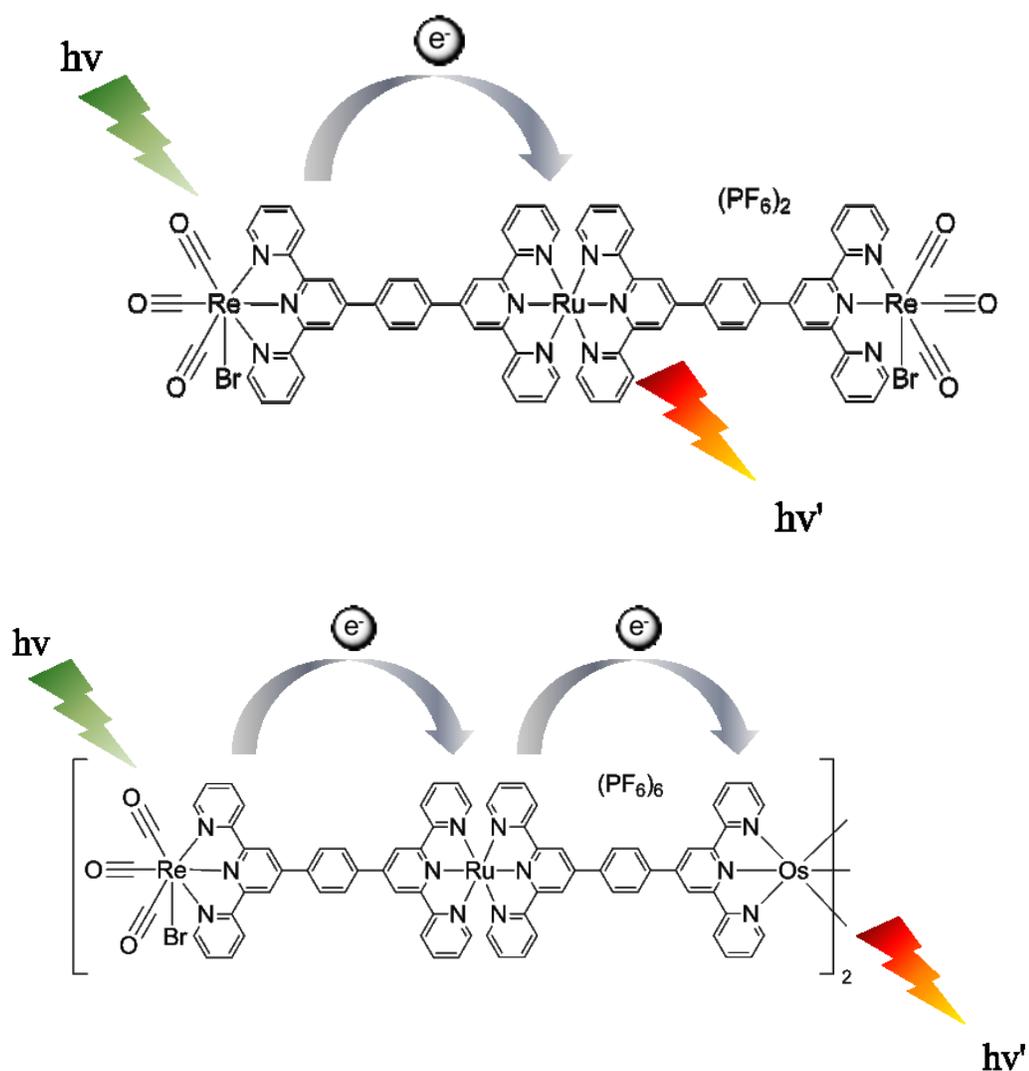


Figure 5.4 – Espèces tris- et pentamétalliques de type Re(I)/Ru(II) et Re(I)/Ru(II)/Os(II).

Ultimement, nous pensons que ce type de matériaux pourrait trouver application en tant que chromophore afin de récolter l'énergie solaire et également en tant que nanofils moléculaires pouvant permettre un transfert électronique unidirectionnel qui serait en mesure de limiter le phénomène de recombinaison de charge.

Annexe I

I.I Analyse élémentaire et facteur d'occupation

Table I – Résultats de l'analyse élémentaire

Molécule invitée	CN-2 with C ₆ H ₁₂	Acide 4,4,4-trifluorobutyrique
Formule théorique [†]	[(ZnI ₂) ₃ (C ₁₈ H ₁₂ N ₆) ₂ (C ₁₈ H ₁₃ N)] (C ₆ H ₁₂) ₂	[(ZnI ₂) ₃ (C ₁₈ H ₁₂ N ₆) ₂ (C ₁₈ H ₁₃ N)] (C ₆ H ₁₂) ₂ (C ₄ H ₅ F ₃ O ₂) ₂
Valeurs théoriques	C 39.76 % H 3.08 % N 9.13 %	C 39.02 % H 3.14 % N 7.99 %
Valeurs expérimentales	C 39.32 % H 2.99 % N 9.72 %	C 38.00 % H 2.73 % N 9.05 %
Formule expérimentale	[(ZnI ₂) ₃ (C ₁₈ H ₁₂ N ₆) ₂ (C ₁₈ H ₁₃ N)] (C ₆ H ₁₂) _{1.6}	[(ZnI ₂) ₃ (C ₁₈ H ₁₂ N ₆) ₂ (C ₁₈ H ₁₃ N)] (C ₆ H ₁₂) _{1.5} (C ₄ H ₅ F ₃ O ₂)
Facteur d'occupation	N/A	50 %

[†]La formule détaillée est présentée comme suit :

[(Ion métallique)(Ligand)(Cartouche)](Solvant)(Acide gras). La formule théorique est basée sur les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X. La formule expérimentale et le facteur d'occupation ont été déterminés en fonction de l'analyse élémentaire.

Table II - Résultats de l'analyse élémentaire (suite)

Molécule invitée	Acide heptanoïque	Acide palmitoléique
Formule théorique [†]	[(ZnI ₂) ₃ (C ₁₈ H ₁₂ N ₆) ₂ (C ₁₈ H ₁₃ N)] (C ₆ H ₁₂) ₂ (C ₇ H ₁₄ O ₂)	[(ZnI ₂) ₃ (C ₁₈ H ₁₂ N ₆) ₂ (C ₁₈ H ₁₃ N)] (C ₆ H ₁₂) ₂ (C ₁₆ H ₃₀ O ₂)
Valeurs théoriques	C 41.28 % H 3.56 % N 8.57 %	C 43.81 % H 4.08 % N 8.10 %
Valeurs expérimentales	C 41.03 % H 3.27 % N 9.19 %	C 41.01 % H 3.78 % N 8.74 %
Formule expérimentale	[(ZnI ₂) ₃ (C ₁₈ H ₁₂ N ₆) ₂ (C ₁₈ H ₁₃ N)] (C ₆ H ₁₂) _{1.8} (C ₇ H ₁₄ O ₂) _{0.8}	[(ZnI ₂) ₃ (C ₁₈ H ₁₂ N ₆) ₂ (C ₁₈ H ₁₃ N)] (C ₆ H ₁₂) _{1.6} (C ₁₆ H ₃₀ O ₂) _{0.5}
Facteur d'occupation	80 %	50 %

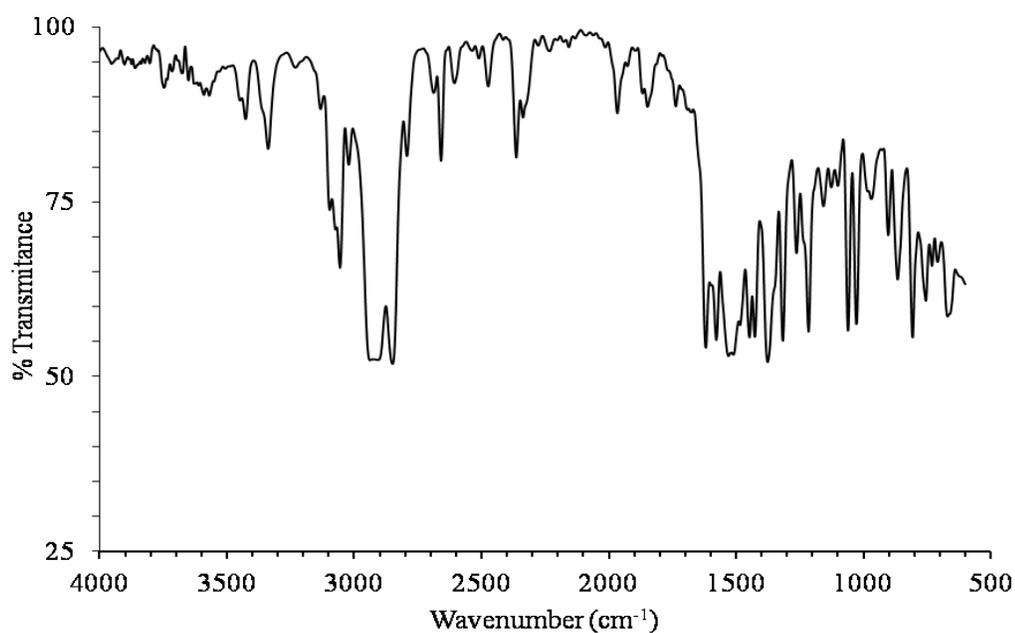
[†]Voir Table I pour explications.

Table III - Résultats de l'analyse élémentaire (suite)

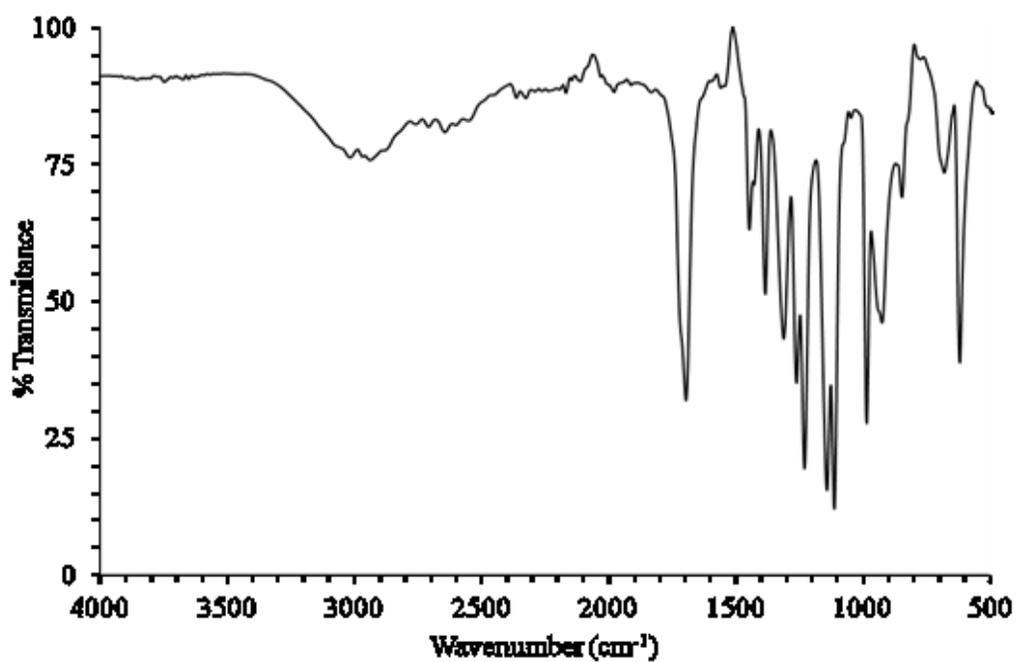
Molécule invitée	Acide Pétroselinic	Acide Ricinoléique
Formule théorique [†]	$[(ZnI_2)_3(C_{18}H_{12}N_6)_2(C_{18}H_{13}N)](C_6H_{12})_2(C_{18}H_{34}O_2)$	$[(ZnI_2)_3(C_{18}H_{12}N_6)_2(C_{18}H_{13}N)](C_6H_{12})_2(C_{18}H_{34}O_3)$
Valeurs théoriques	C 44.32 % H 4.21 % N 8.00 %	C 44.01 % H 4.18 % N 7.94 %
Valeurs expérimentales	C 39.93 % H 3.55 % N 9.00 %	C 41.28 % H 3.82 % N 8.81 %
Formule expérimentale	$[(ZnI_2)_3(C_{18}H_{12}N_6)_2(C_{18}H_{13}N)](C_6H_{12})_{1.5}(C_{18}H_{34}O_2)_{0.3}$	$[(ZnI_2)_3(C_{18}H_{12}N_6)_2(C_{18}H_{13}N)](C_6H_{12})_{1.6}(C_{18}H_{34}O_2)_{0.5}$
Facteur d'occupation	30 %	50 %

[†]Voir Table I pour explications.

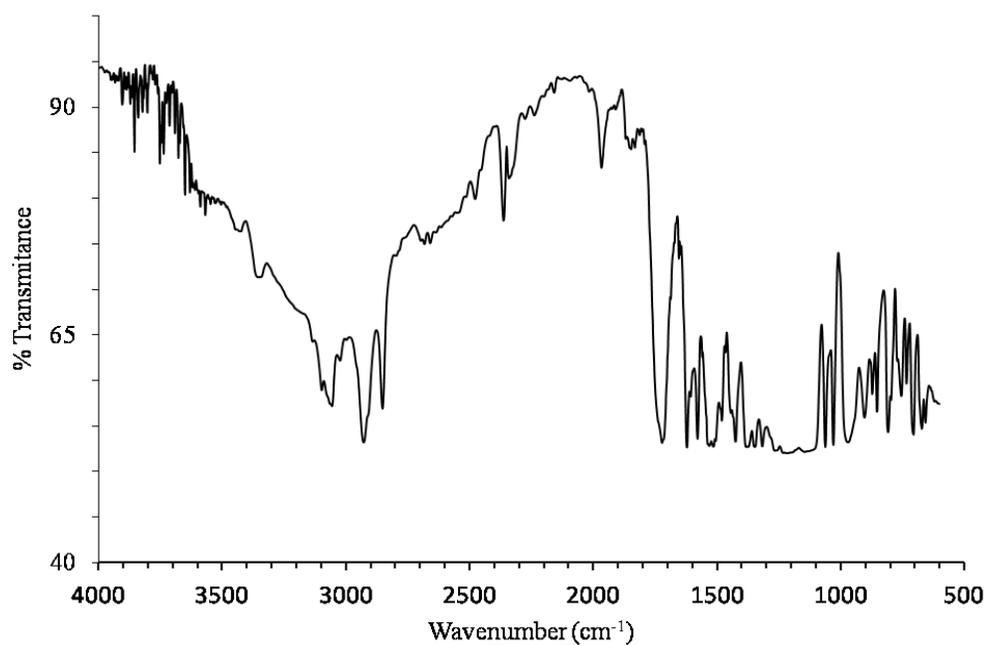
I.II Microscopie infrarouge



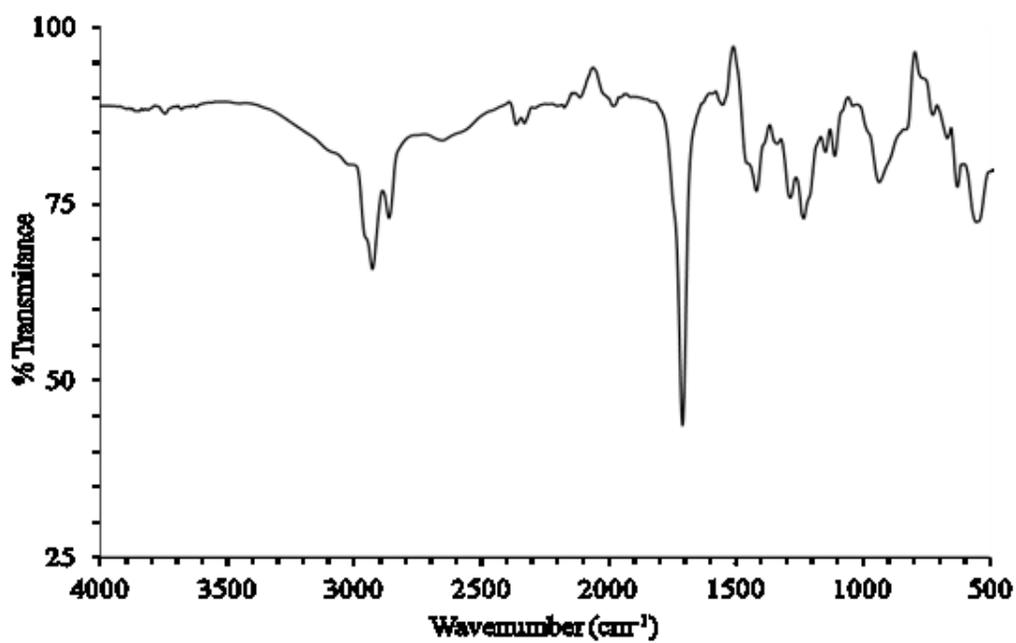
Spectre I – $[(ZnI_2)_3(4-TPT)_2(1\text{-aminotriphenylene})_y(\text{cyclohexane})_x]$



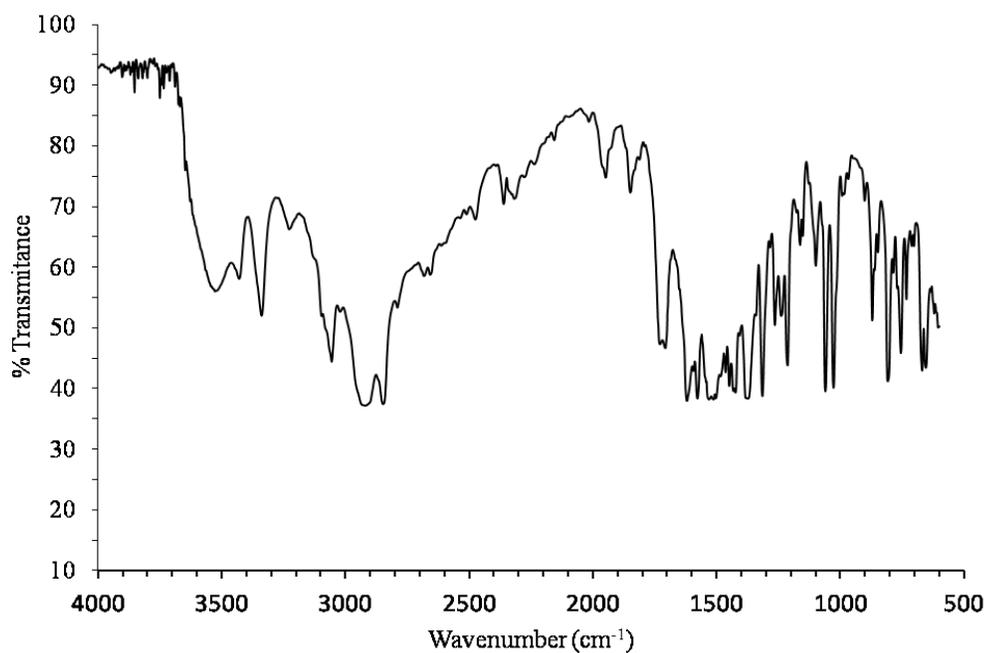
Spectre II – Acide 4,4,4-trifluorobutyrique pur.



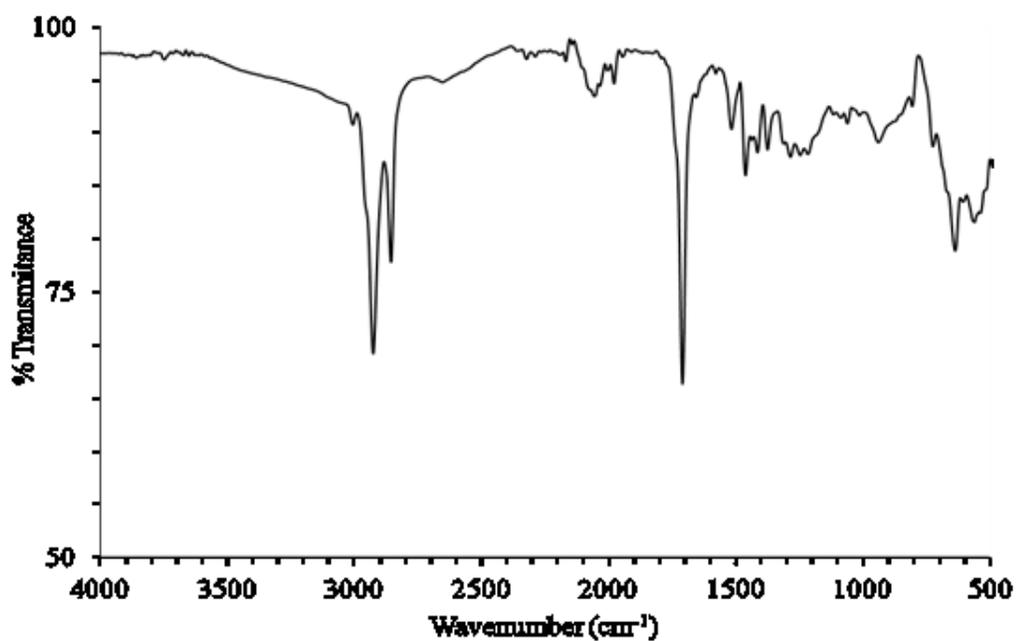
Spectre III – Acide 4,4,4-trifluorobutyrique encapsulé dans le réseau cristallin biporeux de type $[(ZnI_2)_3(4-TPT)_2(1\text{-aminotriphenylene})]_y(\text{cyclohexane})_x$.



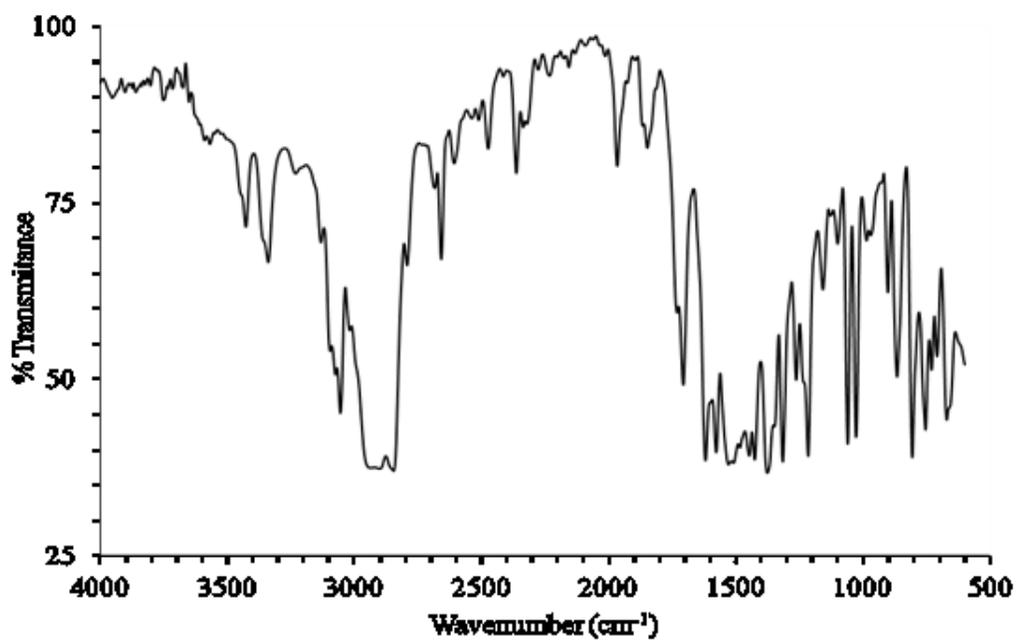
Spectre IV – Acide heptanoïque pur.



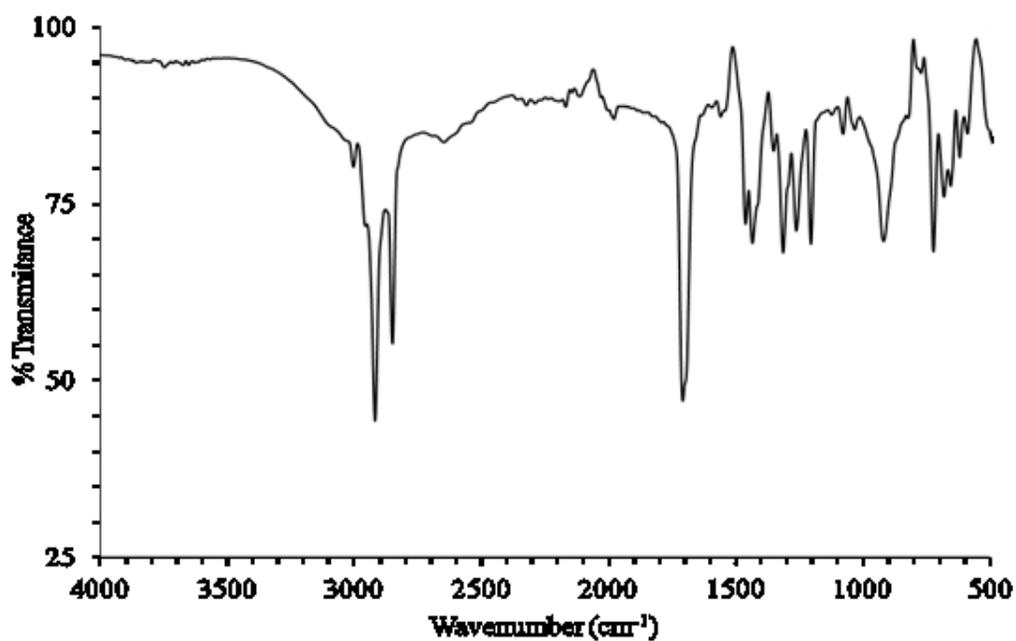
Spectre V – Acide heptanoïque encapsulé dans le réseau cristallin biporeux de type $[(ZnI_2)_3(4-TPT)_2(1\text{-aminotriphenylene})]_y(\text{cyclohexane})_x$.



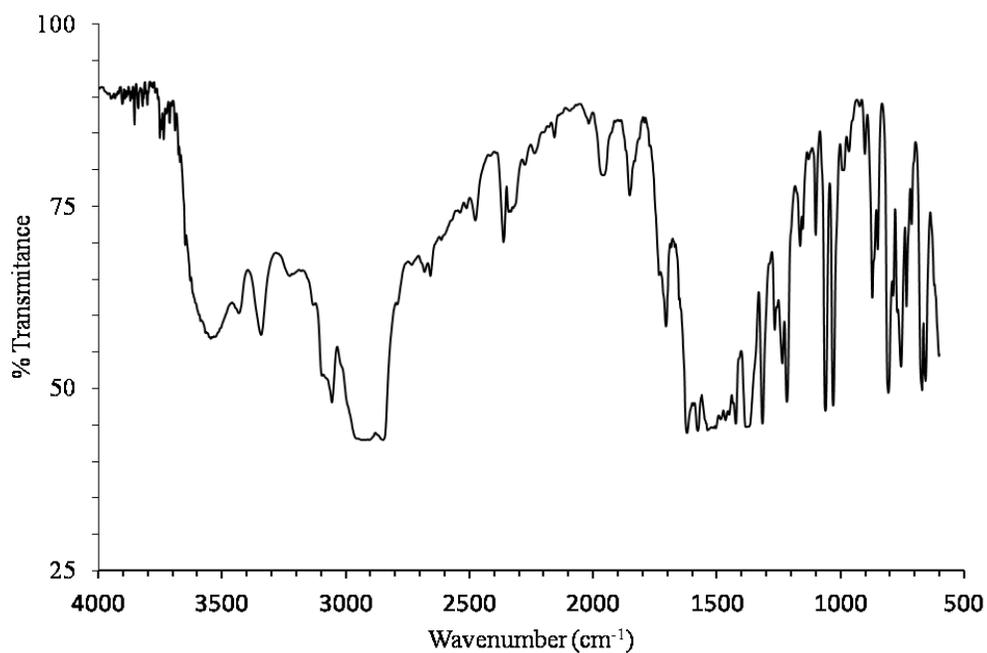
Spectre VI – Acide palmitoléique pur.



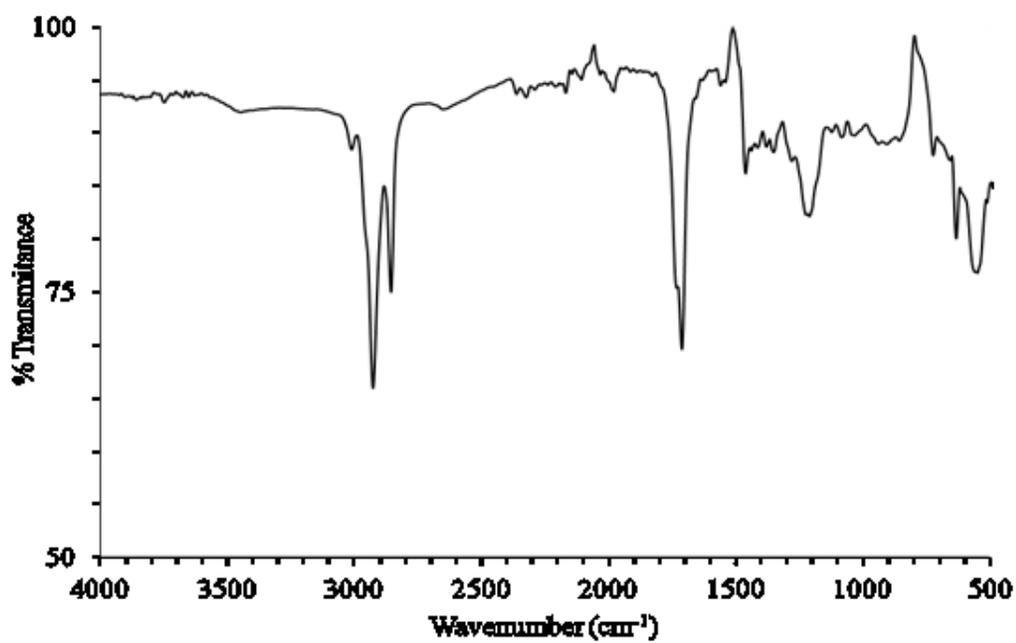
Spectre VII – Acide palmitoléique encapsulé dans le réseau cristallin biporeux de type $[(ZnI_2)_3(4-TPT)_2(1\text{-aminotriphenylene})_y(\text{cyclohexane})_x]$.



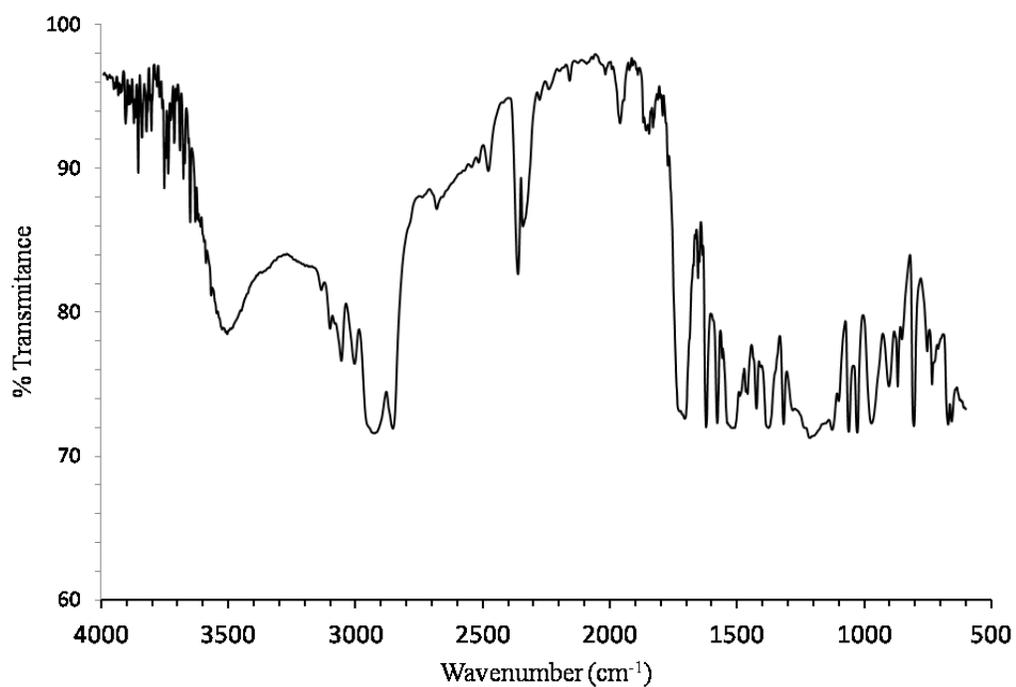
Spectre VIII – Acide pétrosélinique pur.



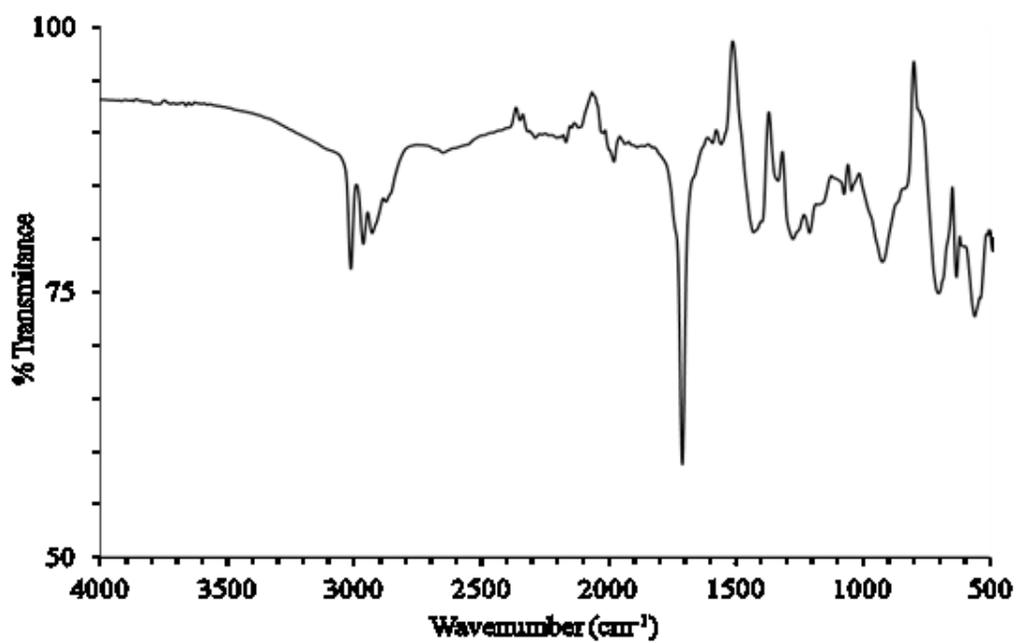
Spectre IX – Acide pétrosélinique encapsulé dans le réseau cristallin biporeux de type $[(ZnI_2)_3(4-TPT)_2(1\text{-aminotriphenylene})_y(\text{cyclohexane})_x]$.



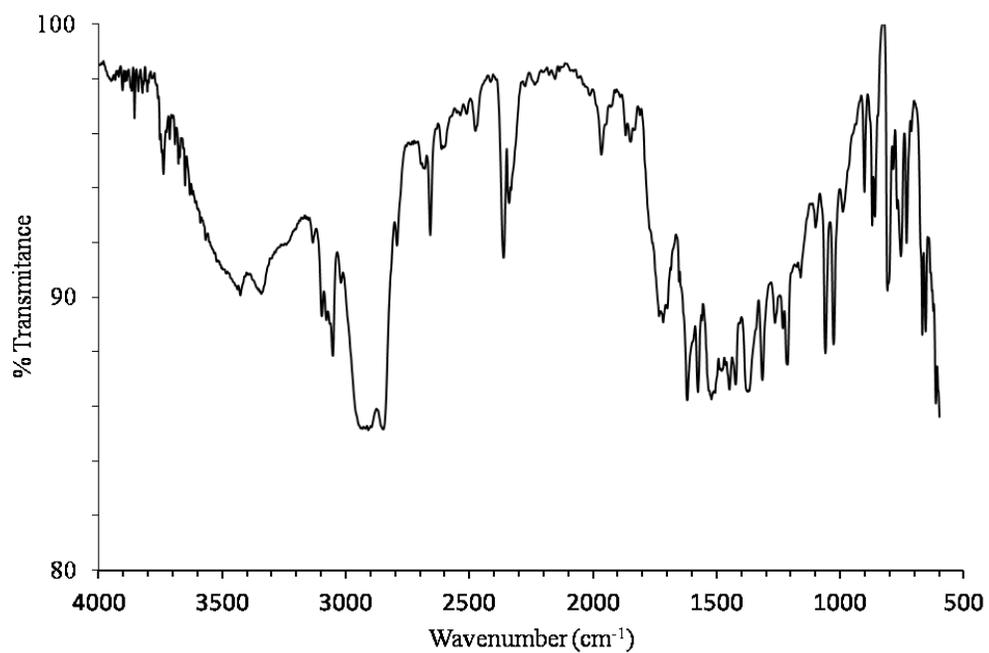
Spectre X – Acide ricinoléique pur.



Spectre IX – Acide ricinoléique encapsulé dans le réseau cristallin biporeux de type $[(ZnI_2)_3(4-TPT)_2(1\text{-aminotriphenylene})_y(\text{cyclohexane})_x]$.



Spectre XI – Acide docosahexaénoïque pur.



Spectre XII – Acide docosahexaénoïque encapsulé dans le réseau cristallin biporeux de type $[(ZnI_2)_3(4-TPT)_2(1\text{-aminotriphenylene})]_y(\text{cyclohexane})_x$.

I.III Détails des études par diffraction des rayons X

Table IV – Détails des études par diffraction des rayons X

Molécule invitée	Acide 4,4,4-trifluorobutyrique	Acide Heptanoïque	Acide Palmitoleique
Formule	C ₇₄ H ₇₁ N ₁₃ F ₆ Zn ₃ I ₆ O ₄	C ₇₃ H ₇₅ N ₁₃ Zn ₃ I ₆ O ₂	C ₈₂ H ₉₁ N ₁₃ Zn ₃ I ₆ O ₂
Formule détaillée	[(ZnI ₂) ₃ (C ₁₈ H ₁₂ N ₆) ₂ (C ₁₈ H ₁₃ N)](C ₆ H ₁₂) ₂ (C ₄ H ₅ F ₃ O ₂) ₂	[(ZnI ₂) ₃ (C ₁₈ H ₁₂ N ₆) ₂ (C ₁₈ H ₁₃ N)](C ₆ H ₁₂) ₂ (C ₇ H ₁₄ O ₂)	[(ZnI ₂) ₃ (C ₁₈ H ₁₂ N ₆) ₂ (C ₁₈ H ₁₃ N)](C ₆ H ₁₂) ₂ (C ₁₆ H ₃₀ O ₂)
M _w (g/mol); F(000)	2272.78; 8704	2124.03; 8488	2248.25; 8520
Forme/Couleur	Aiguille/Rouge	Aiguille/Rouge	Aiguille/Rouge
Dimension (mm)	0.14x0.05x0.05	0.08x0.06x0.06	0.09x0.08x0.08
T (K); Longueur d'onde	90; 0.71073	90; 0.71073	90; 0.71073
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca	Pbca	Pbca
Maille : a (Å)	27.340(4)	27.336(3)	27.467(2)
b (Å)	13.738(2)	13.7690(16)	13.7671(10)
c (Å)	45.741(7)	45.695(5)	45.678(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	90
γ (°)	90	90	90
V (Å ³); Z; d _{calculé} (g/cm ³)	17180(4); 8; 1.768	17199(3); 8; 1.707	17272(2); 8; 1.704
Domaine θ (°); complétion	4.8-47.1; 0.998	0.89-27.2; 0.999	1.2-28.5; 0.952
Réflexions enregistrées; R _σ	183616; 0.045	189126; 0.026	195239; 0.045
Réflexions unique; R _{int}	19057; 0.077	19192; 0.048	20807; 0.064
μ (mm ⁻¹); Corr. Abs.	3.07; empirical	3.04; empirical	3.03; empirical
R1(F); wR(F ²) (I > 2σ(I))	0.0961; 0.2520	0.0858; 0.2614	0.0845; 0.2544
R1(F); wR(F ²) (toutes les données)	0.1507; 0.2934	0.1159; 0.2915	0.1440; 0.3027
GooF (F ²)	1.053	1.059	1.030
Densité électronique résiduelle [†]	2.336	1.916	1.497

Table V – Détails des études par diffraction des rayons X (suite)

Molécule invitée	Acide pétrosélinique	Acide Ricinoléique	DHA
Formule	$C_{84}H_{95}N_{13}Zn_3I_6O_2$	$C_{84}H_{95}N_{13}Zn_3I_6O_3$	$C_{88}H_{93}N_{13}Zn_3I_6O_2$
Formule détaillée	$[(ZnI_2)_3(C_{18}H_{12}N_6)_2(C_{18}H_{13}N)](C_6H_{12})_2(C_{18}H_{34}O_2)$	$[(ZnI_2)_3(C_{18}H_{12}N_6)_2(C_{18}H_{13}N)](C_6H_{12})_2(C_{18}H_{34}O_3)$	$[(ZnI_2)_3(C_{18}H_{12}N_6)_2(C_{18}H_{13}N)](C_6H_{12})_2(C_{22}H_{32}O_2)$
M_w (g/mol); F(000)	2276.99; 8680	2292.31; 8992	2322.33
Forme/Couleur	Aiguille/Rouge	Aiguille/Rouge	Aiguille/Rouge
Dimension (mm)	0.16x0.12x0.10	0.18x0.17x0.14	0.16x0.12x0.10
T (K); Longueur d'onde	90; 0.71073	90; 0.71073	90; 0.71073
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca	Pbca	Pbca
Maille : a (Å)	28.310(2)	27.386(3)	27.469(2)
b (Å)	13.9369(12)	13.7460(14)	13.7680(12)
c (Å)	44.714(4)	45.650(5)	45.753(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	90
γ (°)	90	90	90
V (Å ³); Z; $d_{\text{calcd.}}$ (g/cm ³)	17642(3); 8; 1.701	17185(3); 8; 1.778	17303(3); 1.685
Domaine θ (°); complétion	1.4-27.2; 0.999	1.2-27.2; 0.997	1.5-27.2; 0.995
Réflexions enregistrées; R_σ	187647; 0.017	185925; 0.020	181910; 0.031
Réflexions unique; R_{int}	19694; 0.029	19012; 0.037	19172; 0.051
μ (mm ⁻¹); Corr. Abs.	2.97; empirical	3.04; empirical	3.02; empirical
R1(F); wR(F ²) (I > 2 σ (I))	0.0855; 0.2607	0.0980; 0.2828	0.0912; 0.2656
R1(F); wR(F ²) (toutes les données)	0.1087; 0.2902	0.1178; 0.3071	0.1320; 0.3059
GooF (F ²)	1.101	1.110	1.073
Densité électronique résiduelle [‡]	2.582	2.272	2.015

[‡]La densité électronique résiduelle est localisée près des atomes d'iode et n'a pu être modélisée de façon raisonnable.

Annexe II

II.I Détails des analyses par voltampérométrie cyclique à balayage

Table VI – Détails des analyses par voltampérométrie cyclique à balayage

Composé	Potentiel d'oxydation (V) / (ΔE_p (mV))		Potentiel de réduction (V) / (ΔE_p (mV))						
	E_{ox2}	E_{ox2}	E_{red1}	E_{red2}	E_{red3}	E_{red4}	E_{red5}	E_{red6}	
2,2'-bpy ^a	-	-	-	-2.10	-2.66	-	-	-	-
2	-	-	-1.15 (68)	-2.03 (irr.)	-2.21 (irr.)	-	-	-	-
2a	1.31 (88)	-	-0.85 (59)	-1.35 (60)	-1.50 (63)	-1.76 (62)	-1.94 (108)	-2.10 (87)	-
2 b	1.33 (112)	-	-0.76 (64)	-1.15 (56)	-1.40 (91)	-1.59 (52)	-1.69 (51)	-1.88 (65)	-
2c	1.29 (88)	-	-0.70 (62)	-1.11 (48)	-1.26 (39)	-1.43 (99)	-1.70 (95)	-2.05 (89)	-
2d	1.32 (90)	-	-0.63 (51)	-1.10 (38)	-1.29 (49)	-1.48 (94)	-1.78 (72)	-	-
2e	1.35 (194)	0.90 (155)	-0.69 (73)	-1.08 (53)	-1.22 (56)	-1.41 (114)	-1.71 (73)	-2.05 (57)	-
Pt(2,2'-bpy)Cl ₂	-	-	-	-1.04	-	-	-1.79	-	-
[Ru(2,2'-bpy) ₃] ²⁺	1.30	-	-	-	-1.25	-1.43	-1.68	-	-
[Os(2,2'-bpy) ₃] ²⁺	-	0.81	-	-	-1.29	-1.46	-1.79	-	-

II.1 Détails de l'analyse cristallographique du ligand tris-4-(2,2'-bipyridyl)-1,3,5-triazine

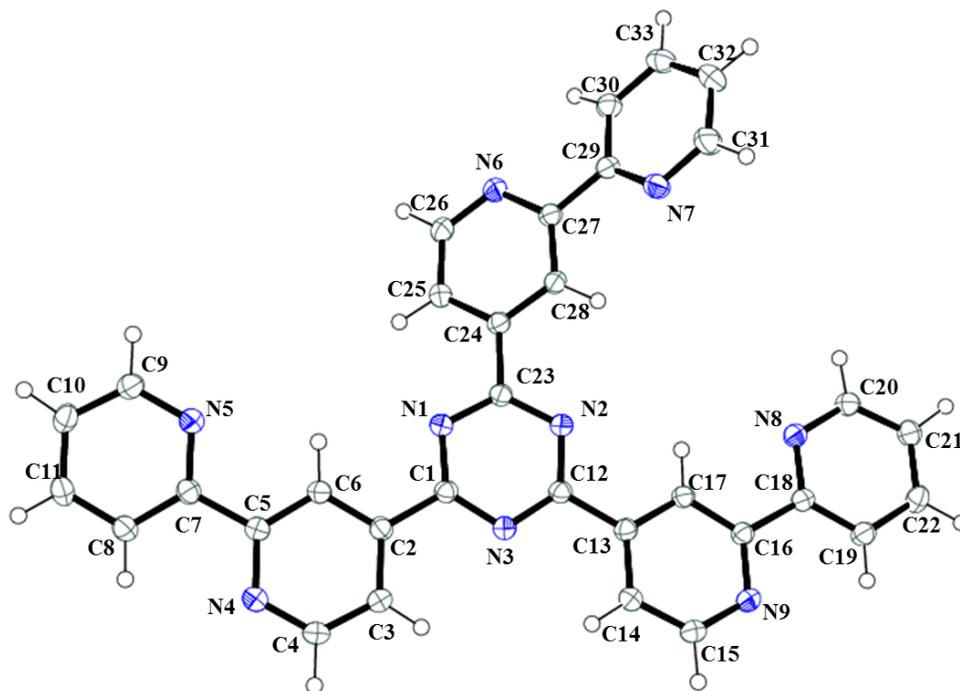


Figure II-1 – Représentation ORTEP et numérotation des atomes du ligand tris-4-(2,2'-bipyridyl)-1,3,5-triazine. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 %.

Table VII – Détails des études par diffraction des rayons X

Formule	$C_{33}H_{21}N_9$
M_w (g/mol); F(000)	543.59; 1128
Forme/Couleur	bloc incolore
Dimension (mm)	0.20 x 0.10 x 0.03
T (K); Longueur d'onde	173 ; 1.54178
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
Paramètres de maille :	
a (Å)	8.3311(1)
b (Å)	19.4283(2)
c (Å)	16.2362(2)
α (°)	90
β (°)	103.855(1)
γ (°)	90
V (Å ³); Z; d_{calcd} . (g/cm ³)	2551.52(5); 4; 1.415
Domaine θ (°); complétion	0.982-71.13.1; 0.982
Réflexions enregistrées; R_σ	50021; 0.0140
Réflexions unique; R_{int}	4850 ; 0.0296
μ (mm ⁻¹); Corr. Abs.	0.711; multi-scan
R1(F); wR(F ²) (I > 2 σ (I))	0.0347; 0.0932
R1(F); wR(F ²) (toute les données)	0.0405; 0.0982
Goof (F ²)	1.019

Table VIII – Paramètre géométrique : Longueur des liaisons.

Type de lien	Distance (Å)	Type de lien	Distance (Å)
N1—C1	1.3384 (16)	C17—H3	0.965 (15)
N1—C23	1.3410 (15)	C14—C15	1.3868 (17)
N3—C12	1.3369 (16)	C14—H1	0.951 (15)
N3—C23	1.3390 (15)	C21—C22	1.3822 (18)
N2—C1	1.3390 (15)	C21—C20	1.3898 (17)
N2—C12	1.3397 (15)	C21—H6	0.997 (15)
C1—C2	1.4881 (16)	C22—C19	1.3869 (17)
N5—C9	1.3365 (16)	C22—H5	1.008 (16)
N5—C7	1.3444 (16)	C20—H7	0.986 (15)
C6—C2	1.3911 (16)	C15—N9	1.3383 (16)
C6—C5	1.3969 (16)	C15—H2	1.002 (16)
C6—H14	0.975 (15)	N7—C31	1.3388 (17)
C2—C3	1.3887 (17)	N7—C29	1.3471 (16)
C5—N4	1.3419 (16)	C23—C24	1.4820 (16)
C5—C7	1.4910 (16)	C29—C30	1.3910 (17)
C3—C4	1.3857 (18)	C29—C27	1.4904 (16)
C3—H18	0.959 (15)	C24—C28	1.3892 (16)
C10—C9	1.3792 (18)	C24—C25	1.3962 (16)
C10—C11	1.3807 (19)	C27—N6	1.3446 (15)
C10—H20	0.963 (16)	C27—C28	1.3940 (17)
C9—H15	0.991 (16)	C25—C26	1.3833 (18)
C7—C8	1.3953 (16)	C25—H13	0.988 (15)
C4—N4	1.3388 (16)	C28—H8	0.973 (15)
C4—H17	0.996 (17)	C33—C32	1.3840 (19)
C11—C8	1.3877 (18)	C33—C30	1.3844 (18)
C11—H16	0.967 (16)	C33—H10	0.973 (18)
N8—C20	1.3361 (15)	C26—N6	1.3389 (16)
N8—C18	1.3446 (16)	C26—H12	0.983 (15)
C12—C13	1.4881 (15)	C32—C31	1.375 (2)
C13—C14	1.3902 (17)	C32—H9	0.965 (16)
C13—C17	1.3907 (16)	C31—H21	1.009 (16)
C16—N9	1.3441 (15)	C19—H4	0.954 (17)
C16—C17	1.3961 (16)	C8—H19	0.968 (17)
C16—C18	1.4927 (16)	C30—H11	0.968 (16)

Table IX – Paramètre géométrique : Angle.

Atomes concernés	Angle (°)	Atomes concernés	Angle (°)
C1—N1—C23	114.75 (10)	C22—C21—H6	123.2 (8)
C12—N3—C23	114.84 (10)	C20—C21—H6	118.7 (8)
C1—N2—C12	114.66 (10)	C21—C22—C19	119.34 (11)
N1—C1—N2	125.28 (11)	C21—C22—H5	121.2 (9)
N1—C1—C2	117.38 (10)	C19—C22—H5	119.5 (9)
N2—C1—C2	117.34 (10)	N8—C20—C21	123.60 (12)
C9—N5—C7	117.21 (10)	N8—C20—H7	114.9 (9)
C2—C6—C5	119.05 (11)	C21—C20—H7	121.5 (9)
C2—C6—H14	120.8 (8)	N9—C15—C14	124.27 (12)
C5—C6—H14	120.1 (8)	N9—C15—H2	116.7 (9)
C3—C2—C6	118.43 (11)	C14—C15—H2	119.0 (9)
C3—C2—C1	121.09 (11)	C31—N7—C29	117.04 (11)
C6—C2—C1	120.48 (11)	N3—C23—N1	125.08 (11)
N4—C5—C6	122.70 (11)	N3—C23—C24	117.44 (10)
N4—C5—C7	116.85 (10)	N1—C23—C24	117.48 (10)
C6—C5—C7	120.39 (11)	N7—C29—C30	122.66 (11)
C4—C3—C2	118.47 (11)	N7—C29—C27	115.81 (11)
C4—C3—H18	120.5 (9)	C30—C29—C27	121.46 (11)
C2—C3—H18	121.1 (9)	C28—C24—C25	118.52 (11)
C9—C10—C11	118.78 (11)	C28—C24—C23	120.54 (10)
C9—C10—H20	119.2 (9)	C25—C24—C23	120.94 (11)
C11—C10—H20	122.0 (9)	N6—C27—C28	122.54 (11)
N5—C9—C10	123.88 (12)	N6—C27—C29	116.73 (10)
N5—C9—H15	117.0 (9)	C28—C27—C29	120.70 (10)
C10—C9—H15	119.1 (9)	C26—C25—C24	118.32 (11)
N5—C7—C8	122.73 (11)	C26—C25—H13	120.7 (9)
N5—C7—C5	116.42 (10)	C24—C25—H13	120.9 (9)
C8—C7—C5	120.79 (11)	C24—C28—C27	119.01 (11)
N4—C4—C3	124.01 (12)	C24—C28—H8	119.8 (9)
N4—C4—H17	116.8 (9)	C27—C28—H8	121.2 (9)
C3—C4—H17	119.2 (9)	C32—C33—C30	118.74 (12)
C10—C11—C8	118.64 (11)	C32—C33—H10	120.1 (10)
C10—C11—H16	121.4 (9)	C30—C33—H10	121.1 (10)
C8—C11—H16	119.9 (9)	N6—C26—C25	123.80 (11)
C20—N8—C18	117.75 (10)	N6—C26—H12	116.6 (9)
N3—C12—N2	125.28 (10)	C25—C26—H12	119.6 (9)
N3—C12—C13	117.38 (10)	C31—C32—C33	118.55 (12)
N2—C12—C13	117.33 (10)	C31—C32—H9	119.7 (9)
C14—C13—C17	118.36 (11)	C33—C32—H9	121.7 (9)
C14—C13—C12	121.29 (11)	N7—C31—C32	124.08 (12)

Table IX – Paramètre géométrique : Angle. (suite)

Atomes concernés	Angle (°)	Atomes concernés	Angle (°)
C17—C13—C12	120.35 (11)	N7—C31—H21	116.0 (9)
N9—C16—C17	122.72 (11)	C32—C31—H21	119.9 (9)
N9—C16—C18	117.16 (10)	C4—N4—C5	117.33 (11)
C17—C16—C18	120.11 (10)	C15—N9—C16	117.11 (10)
N8—C18—C19	122.57 (11)	C26—N6—C27	117.62 (11)
N8—C18—C16	116.07 (10)	C22—C19—C18	118.62 (12)
C19—C18—C16	121.34 (11)	C22—C19—H4	121.2 (10)
C13—C17—C16	119.20 (11)	C18—C19—H4	120.2 (10)
C13—C17—H3	120.5 (9)	C11—C8—C7	118.73 (12)
C16—C17—H3	120.3 (8)	C11—C8—H19	121.3 (9)
C15—C14—C13	118.31 (11)	C7—C8—H19	120.0 (9)
C15—C14—H1	121.2 (9)	C33—C30—C29	118.91 (12)
C13—C14—H1	120.5 (9)	C33—C30—H11	121.3 (9)
C22—C21—C20	118.11 (11)	C29—C30—H11	119.8 (9)