

Polyoxométallates Hybrides : Vers des Systèmes Covalents Photoactifs dans le Visible

Par
Marie-Pierre Santoni

Thèse de doctorat effectuée en cotutelle à l'

Institut Parisien de Chimie Moléculaire
École Doctorale ED397 – Physique et Chimie des Matériaux
Spécialité Chimie Inorganique
Université Pierre et Marie Curie

et au

Département de Chimie
Faculté des Arts et des Sciences
Université de Montréal

Thèse présentée à l'École Doctorale de Physique et Chimie des Matériaux
en vue de l'obtention du grade de Docteur en Chimie (Dr.)

et à

la Faculté des Études Supérieures de l'Université de Montréal
en vue de l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en Chimie

Avril, 2010
© Marie-Pierre SANTONI 2010

Université Pierre et Marie Curie
École Doctorale ED397 – Physique et Chimie des Matériaux
Spécialité Chimie Inorganique
Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM)

Université de Montréal
Faculté des Études Supérieures

Cette thèse intitulée :

Polyoxométallates Hybrides : Vers des Systèmes Covalents Photoactifs dans le Visible

présentée par et soutenue le 18 juin 2010 à l'Université Pierre et Marie Curie par :
Marie-Pierre Santoni

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Directeur de recherche	Pr. Garry Hanan, Département de Chimie, Université de Montréal
Directeur de recherche	Pr. Bernold Hasenknopf, Équipe Supramoléculaire (IPCM), Université Pierre et Marie Curie
Membre du jury	Pr. Anna Proust, Équipe Polyoxométallates (IPCM), Université Pierre et Marie Curie
Rapporteur	Pr. Frank Schaper, Département de Chimie, Université de Montréal
Examineur externe - Rapporteur	Pr. Fabrice Odobel, CEISAM, UMR CNRS 6230, Université de Nantes
Président du jury	Pr. Louis Fensterbank, Équipe Chimie Organique de Synthèse (IPCM), Université Pierre et Marie Curie
Co-président du jury	Pr. André Beauchamp, Département de Chimie, Université de Montréal

Résumé et Mots-clés

Notre projet se situe dans le contexte actuel de recherche d'énergies « propres », qui permettraient d'assurer un développement durable. Nous nous sommes intéressés à l'édification de systèmes moléculaires bio-inspirés, capables de : (i) collecter efficacement l'énergie solaire, grâce au design d'assemblages supramoléculaires multi-nucléaires photoactifs ; (ii) transférer efficacement l'énergie accumulée jusqu'au catalyseur, lequel effectue les processus multi-électroniques nécessaires à la génération des combustibles. Notre choix s'est porté sur les systèmes hybrides covalents inorganiques-organiques, à base de polyoxométallates (POMs) photoactivés, dans le visible, par des complexes de métaux de transition.

Dans un premier temps, nous avons étudié des chromophores dinucléaires de Ru(II) comprenant le motif électroattracteur 1,3,5-triazine, en raison de leurs capacités de transfert d'énergie et pour la prolongation du temps de vie de l'état excité du chromophore.

Dans un deuxième temps, la nécessité d'établir une connexion covalente entre le complexe métallique et le POM nous a amené à faire le design de ligands polydentates ditopiques de type trialkoxo. Cette méthodologie, flexible sur le plan synthétique, nous a donné accès à une famille de POMs présentant des sites de coordination de denticité variable (de monodentate à tridentate), en vue d'accommoder divers cations métalliques.

Nous avons ensuite étudié la complexation de divers métaux de transition sur ces nouveaux POMs. Les systèmes visés étaient soit des systèmes à transfert de charges photoinduits (complexation de Ru, de Re), soit des systèmes photocatalytiques (complexation de Re et Co) et/ou électrocatalytiques (complexation de Co).

L'auto-assemblage des POMs, guidé par le mode de coordination du métal (tel Pd(II) ou Re(I)) et la géométrie de la brique constituante POM, a été également étudié, car il constitue un outil puissant dans l'assemblage de systèmes supramoléculaires multi-nucléaires photoactifs. Les systèmes visés sont destinés à

servir de systèmes modèles dans l'édification de systèmes moléculaires à composants multiples et de matériaux hybrides multi-fonctionnels.

Mots-clés : polyoxométallates, hybrides inorganiques-organiques, complexes récolteurs d'énergie, ruthénium, triazine, polypyridines, photocatalyse, auto-assemblage dirigé par le métal.

Abstract and Keywords

We are interested in the photocatalytic production of clean energy sources, such as H₂, in order to ensure global sustainable development. We focused our attention on molecular bio-inspired systems, capable of : (i) efficient light harvesting, based on the careful design of multi-nuclear supramolecular photoactive units; (ii) efficient energy transfer to the catalyst, chosen for its ability to perform multi-electronic processes needed in fuels production. We chose inorganic-organic covalent hybrids, constituted of visible-photoactivated POMs by transition metal complexes.

First, we designed and studied Ru(II) dinuclear complexes, based on the electrodeficient motif 1,3,5-triazine, for their energy transfer properties and extended excited-state lifetimes.

Then, the covalent connection, to ensure between sub-units, compelled us to design new ditopic polydentate ligands. This flexible synthetic methodology gave access to a family of POMs presenting various types of coordination sites (from monodentate to tridentate), in order to allow complexation of different metals.

Complexation studies on the new POMs were conducted and aimed at : (i) photoinduced charge transfer systems (complexation of Ru, and Re) ; (ii) photocatalytic (complexation of Re and Co) and/or electrocatalytic systems (complexation of Co).

Metal-directed self-assembling of POMs (guided by Pd(II) or Re(I)) and the coordination geometry of the POMs building-block, has also been studied, as a tool in the building-up of electro- and photoactive supramolecular systems. The model systems studied will be used to design molecular multi-functional hybrid materials.

Key Words : polyoxometalates, inorganic-organic hybrids, light-harvesting devices, ruthenium, triazine, polypyridines, photocatalysis, metal-directed self-assembly.

Table des matières

Résumé.....	4
Table des matières.....	7
Table des figures	10
Table des tableaux.....	18
Liste des abréviations	18
Remerciements	21
Chapitre I.....	23
<i>Vers l'édification de systèmes pour la collection de l'énergie solaire et la production de dihydrogène</i>	<i>23</i>
I.1. Enjeux énergétiques actuels : défis concernant la collection de l'énergie solaire et sa transformation.....	23
I.2. Optimisation des structures supramoléculaires de type LHD	24
I.3. Molécule à haute « teneur » énergétique : H ₂ , sa production et ses défis :	26
I.4. Le choix des POMs : catalyseur et/ou réservoir d'électrons ?	29
I.5. Systèmes hybrides inorganiques/organiques	29
I.5.1. Hybrides et catalyse.....	32
I.5.2. Hybrides conducteurs et hybrides à transfert de charges : vers les matériaux conducteurs et les matériaux multi-fonctionnels.....	35
I.5.3. Hybrides vers les matériaux multi-fonctionnels	44
I.6. Auto-assemblages dirigés par le mode de coordination et par le métal : vers des assemblages multi-fonctionnels de géométrie contrôlée	49
I.7. Objectif de ce travail de thèse	50
Chapitre II.....	56
Complexes dinucléaires linéaires de Ru(II), modèles de chromophores dans les LHD	56
<i>Effet du motif 1,3,5-triazine sur les propriétés électroniques et photophysiques</i>	<i>56</i>
II.1. Complexes de Ru(II) - polypyridines : généralités et enjeux	56
II.1.1. Propriétés et applications dans les LHD.....	56
II.1.2. Enjeux : optimisation du temps de vie de l'état excité et des propriétés de transfert d'énergie intramoléculaire.....	60
II.1.3. Chromophores capables de transferts vectoriels : dyades linéaires.....	61
II.1.4. Influence de la position d'un motif électro-attracteur de type 1,3,5-triazine dans des dyades linéaires	68

II.2. Résultats et discussion	72
II.2.1. Stratégies de synthèse	72
II.2.2. Caractérisations RMN.....	75
II.2.3. Electrochimie.....	79
II.2.4. Absorption électronique.....	99
II.2.5. Luminescence et propriétés photophysiques.....	101
II.2.6. Comportement transitoire.....	105
II.3. Conclusions et Perspectives.....	108
Chapitre III.....	112
Fonctionnalisation des POMs : vers des plateformes présentant des sites de coordination de denticité modulable.....	112
<i>POMs hybrides covalents pour la coordination de divers métaux de transition par introduction de motifs 3-py, bpy et tpy.....</i>	112
III.1. Polyoxométallates : une grande famille.....	112
III.1.1. Présentation et généralités.....	112
III.1.2. Les propriétés modulables des POMs et de leurs dérivés organiques.....	114
III.2. Fonctionnalisation des POMs.....	114
III.2.1. Remarques générales	114
III.2.2. Plateformes fonctionnalisées par des trichlorostannanes : approche divergente par insertion de fragments électrophiles.....	115
III.2.3. Plateformes fonctionnalisées par des ligands triol : approche convergente par la modification terminale du POMs.....	118
III.3. Dérivés de l'Étain : introduction du motif tridentate 1,3,5-triazine.....	121
III.3.1. Nos tentatives.....	121
III.3.2. Perspectives.....	127
III.4. Dérivés alkoxy : introduction de motifs polypyridines.....	128
III.4.1. Les ligands ditopiques.....	128
III.4.2. Synthèse des POMs fonctionnalisés.....	132
III.4.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	135
III.4.4. Electrochimie	143
III.4.5. Absorption électronique UV-visible	149
III.5. Conclusions et Perspectives.....	152
Chapitre IV.....	158
Complexation sur les Polyoxométallates Hybrides : vers des Systèmes Covalents Photoactifs en Production de H ₂	158
IV.1. Généralités.....	158

IV.1.1. Systèmes moléculaires à trois composants : des colloïdes vers les photocatalyseurs moléculaires	159
IV.1.2. Systèmes à base de cobalt : des électrocatalyseurs vers les photocatalyseurs.....	162
IV.2. Résultats et Discussion	163
IV.2.1. Complexation de Ru(II) et Ru(III) sur des POMs fonctionnalisés par des motifs polypyridines	163
IV.2.2. Complexation de Re(I)	178
IV.2.3. Complexation de Co(II)	181
IV.2.4. Tests en production photocatalytique de H ₂	182
IV.3. Conclusions et Perspectives	185
Chapitre V	188
Auto-assemblages de POMs dirigés par le métal (Pd(II), Re(I))	188
V.1. Généralités sur les systèmes auto-assemblés : les précédents et leurs applications	188
V.1.1. En chimie de coordination.....	188
V.1.2. Cas des systèmes inorganiques.....	188
V.1.3. Cas des hybrides inorganiques-organiques	189
V.1.4. Notre choix de stratégie synthétique	189
V.2. Résultats et discussion	200
V.2.1. Complexation des plateformes POMs avec PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	200
V.2.2. Complexation des plateformes POMs avec [Re(CO) ₅ Br].....	225
V.3. Conclusion et Perspectives	228
Conclusion Générale et Perspectives.....	232
Annexe A. Matériel et Instrumentation	236
Annexe B. Numérotation des composés	240
Annexe C. Partie expérimentale	244
Annexe D. Structures cristallographiques.....	i

Table des figures

Figure I-1. Structure d'un système LHD représenté en forme d'antenne réceptrice	24
Figure I-2. Schéma illustrant les deux voies possibles pour la réduction de protons en dihydrogène : (a) la voie monoélectronique ; (b) la voie biélectronique.....	28
Figure I-3. Deux méthodologies de synthèse vers les hybrides à base de POMs	31
Figure I-4. Schéma synthétique pour la préparation des dérivés POMs métallosalen	35
Figure I-5. Structures des POMs fonctionnalisés par des greffages de types organo-silyl et organo-phosphoryl.....	40
Figure I-6. Structure d'un hybride POM-pérylène avec un greffage organo-silyl	40
Figure I-7. Représentation des transferts intramoléculaires au sein du système hybride POMs-(Zn3Fb).	43
Figure I-8. Copolymères formés par électropolymérisation de, respectivement, (A) ZnOEP et (B) 5,15-ZnOEP(py) ₂ avec le POM bis-fonctionnalisé par des motifs pyridyls.	47
Figure I-9. Système cible D-P-A-CAT : hybride covalent comprenant un chromophore (D), un espaceur organique (P), un accepteur d'électron (A) et un catalyseur redox (CAT).....	51
Figure I-10. Illustration du principe de la production de H ₂ par le système moléculaire rapporté par Lehn (référence 18a), vu sur le plan redox.	52
Figure I-11. Échelle de potentiels redox illustrant, en bleu, la zone de potentiels visée pour le POMs/réservoir d'électrons et pour le catalyseur redox.	52
Figure II-1. Diagramme d'orbitales pour un complexe de coordination comprenant un métal de transition dans un champ de ligands de géométrie pseudo-octaédrique (cas général).....	57
Figure II-2. Comparaison des diagrammes de Jabolonski pour les complexes : (a) [Ru(bpy) ₃] ²⁺ et (b) [Ru(tpy) ₂] ²⁺	59
Figure II-3. Diagramme des énergies potentielles et des modes vibrationnels associés à deux états illustrant l'effet du gap énergétique (A-B) et de la distorsion par rapport à la position d'équilibre (B-C) sur le recouvrement des fonctions d'ondes.....	61
Figure II-4. Transferts d'énergie ou d'électrons au sein d'une espèce supramoléculaire vs. une molécule large, selon les définitions et concepts proposés par Sauvage <i>et al.</i>	63

Figure II-5. Processus de transferts potentiels au sein d'une espèce supramoléculaire du type P-L-Q en interaction avec la lumière.....	63
Figure II-6. Représentation illustrant les différents types de transfert d'électron possibles dans le cas de supramolécules : transfert <i>optique</i> (1), transfert <i>photoinduit</i> (2 et 3) et transfert <i>thermique</i> (4). ^d	64
Figure II-7. Transfert d'énergie <i>via</i> les mécanismes de Förster et de Dexter. ...	66
Figure II-8. Transfert d'électron <i>via</i> le mécanisme de <i>superéchange</i> procédant par transfert d'électron (a) ou par transfert de lacune (b) <i>via</i> les orbitales π/π^* du ligand.	66
Figure II-9. Variation de la distance sur laquelle se produit le transfert d'énergie, au sein d'un système à composants multiples, selon la position des unités acceptrice et donneuse.	68
Figure II-10. Ligands terminaux et pontants utilisés. Seul II.4 est original.	70
Figure II-11. Complexes mononucléaires et dinucléaires ciblés et leur numérotation, tous originaux.	71
Figure II-12. Complexes de référence (études en électrochimie et en absorption UV-visible) précédemment publiés	72
Figure II-13. Conditions de formation du motif triazine dans II.4 (trimérisation de nitriles).	73
Figure II-14. Versatilité de synthèse à partir du ligand pontant bis-tridentate (exemple avec le pont II.3) vers les complexes mononucléaires et dinucléaires	74
Figure II-15. Approche synthétique vers des dinucléaires non-symétriques tels II.13.	75
Figure II-16. Spectre RMN ^1H de II.9 (CD_3CN , 400 MHz).	77
Figure II-17. Spectre RMN ^1H de II.13 (CD_3CN , 500MHz).	77
Figure II-18. Spectre II.12 (CD_3CN , 300 MHz).	78
Figure II-19. Attribution du spectre RMN ^1H de II.13.	79
Figure II-20. Cyclovoltamogramme de II.13 obtenu dans CH_3CN	83
Figure II-21. (a) En haut, le cyclovoltamogramme de II.10 ; (b) en bas, le Square-Wave (SW) voltamogramme	84
Figure II-22. Attribution des processus redox pour les composés références 5-9 et pour II.4, II.10, II.11. Cette attribution est indépendante des modèles discutés ici, car elle ne comporte aucune ambiguïté.	86
Figure II-23. Attribution des processus redox pour les composés II.9, II.12, II.13 selon le <i>Modèle (A)</i> . Cette attribution ne donne pas satisfaction en ce qui concerne le comportement de II.12 et II.13.	88
Figure II-24. Attribution des processus redox pour les composés II.9, II.12, II.13 selon le <i>Modèle (B)</i> . Cette attribution ne donne pas satisfaction en ce qui concerne le comportement de II.12.	91
Figure II-25. Attribution des processus redox pour les composés II.9, II.12, II.13 selon le <i>Modèle (C)</i> . Cette attribution rend compte du comportement de II.12, statistique, à l'image de celui de II.9.	93
Figure II-26. Voltamogrammes enregistrés pour II.14 + Fc dans DMF, 0.1 M TBAPF ₆ . (a) En haut, CV entre +1.60 et -1.88 V, 100 mV.s ⁻¹ ; (b) en bas, SW inverse entre +1.60 et -1.88 V.	95

Figure II-27. Voltamogrammes enregistrés pour II.15 dans DMF, 0.1 M TBAPF ₆ . (a) En haut, CV entre +1.60 et -1.88 V, 100 mV.s ⁻¹ ; (b) en bas, SW entre +1.60 et -2.00 V.	96
Figure II-28. Voltamogrammes enregistrés pour solution saturée de II.4 dans DMF, 0.1 M TBAPF ₆ . (a) En haut, CV entre 0 et -1.80 V, 50 mV.s ⁻¹ ; (b) en bas, SW inverse entre 0 et -2.00 V.	98
Figure II-29. Spectres d'absorption UV-visible pour : (a) II.11, II.12 et II.13 en solution dans acétonitrile à t.a. (en haut); (b) II.14 et II.15 en solution dans acétonitrile à t.a. (en bas).	100
Figure II-30. Spectres de luminescence pour : (a) II.11, II.12 et II.13 en solution dans acétonitrile à t.a. (en haut - le spectre de II.11 a été légèrement décalé vers le haut pour éviter la superposition avec celui de II.13); (b) II.14 et II.15 en solution dans acétonitrile à t.a. et dans une matrice solide butyronitrile à 77 K (en bas).	103
Figure II-31. Spectre transitoire observé par « flash photolysis » dans le régime nanoseconde (acétonitrile, excitation à 532 nm par des pulses de 8 ns) immédiatement après le flash laser.	105
Figure II-32. Changements spectraux en régime transitoire mesurés pour II.11, II.12 et II.13 par spectroscopie résolue dans le temps (acétonitrile, excitation à 500 nm par des pulsations laser de 130 fs).	105
Figure III-1. Structures des POMs utilisés dans cette étude.	112
Figure III-2. (a) Greffage par insertion d'un fragment électrophile (approche (i)) : exemple d'insertion de trichlorostannanes; (b) greffage par substitution des ligands oxo de surface (approche (ii)) : exemple du greffage par des ligands de type trialkoxo.	115
Figure III-3. En haut, comparaison de la formation d'un ester et d'une amide; en bas, la formation d'une amide par une étape intermédiaire d'activation de l'acide.	117
Figure III-4. Greffage d'un ligand trialkoxo sur une structure TBA ₅ [H ₄ P ₂ V ₃ W ₁₅ O ₆₂] de type Dawson, conduisant à l'espèce triester désirée TBA ₅ H[P ₂ V ₃ W ₁₅ O ₅₉ (tris-R)].	119
Figure III-5. Mécanisme réactionnel général de la formation de l'amide à partir du triol et d'un ester, par <i>transestérification</i>	120
Figure III-6. Structures de l'ester intermédiaire et de l'oxazoline, sous-produits éventuels de la transesterification.	120
Figure III-7. Structure de ligand III.T1.	121
Figure III-8. Conditions optimisées de couplage peptidiques entre le POMs-Sn-acide et des amines primaires/secondaires (référence 18b).	122
Figure III-9. (a) En haut, conditions standard de couplages peptidiques établies pour des amines primaires sur les POMs phosphotungstates de Dawson (et de Keggin). (b) En bas, illustration du couplage peptidique entre POMs-acide	

et III.T1, menant à un hybride covalent, ligand potentiel pour la complexation d'un métal.....	122
Figure III-10. Conditions de couplage étudiées dans le cas des amines hétéroaromatiques faiblement nucléophiles (référence 43). Les agents de couplage BOP, DCC/HOBt, HBTU restent ici sans effet.....	126
Figure III-11. Calculs modélisant la répartition des charges partielles dans III.T1 et son complexe formel [Eu(III.T1)] ³⁺ (référence 44).	127
Figure III-12. Famille de ligands polypyridines ditopiques : fonction triol pour le greffage sur le cluster et fonction polypyridyl pour la complexation de métaux de transition.....	128
Figure III-13. POMs hybrides ciblés dans cette étude.	128
Figure III-14. Chemins synthétiques mis en place pour la synthèse des ligands III.1-3.	130
Figure III-15. Exemples de conditions de greffage employées sur les structures Dawson et Anderson.	132
Figure III-16. Spectre RMN ¹ H d'une solution équilibrée de CH ₃ OH et TBA ₅ [H ₄ P ₂ V ₃ W ₁₅ O ₆₂] dans CH ₃ CN (20°C, 120h).....	133
Figure III-17. Comparaison de la région aromatique des spectres RMN ¹ H pour III.3, III.A.3, III.L.3 montrant la similarité des déplacements chimiques des protons aromatiques et l'apparition du singulet des protons méthylène (12H) à 5.4 ppm pour III.L.3 (après précipitations successives).....	134
Figure III-18. Diagramme ORTEP (ellipsoïdes thermiques représentées à 50%) de III.L.1.	136
Figure III-19. Diagramme ORTEP (ellipsoïdes représentées à 50%) de III.L.3	136
Figure III-20. Diagramme ORTEP (ellipsoïdes thermiques représentées à 50%) de III.A.1	136
Figure III-21. Diagramme ORTEP (ellipsoïdes thermiques représentées à 50%) de III.A.3.....	137
Figure III-22. Structure de III.A.1 illustrant la distorsion de type Jahn-Teller autour du Mn(III) ainsi que la répulsion de la fonction amide	143
Figure III-23. À gauche, CV de III.1-tBu (C _{analyte} = 10 ⁻² M; vitesse de balayage = 100 mV/s) dans le DMF. À droite son SW (+ Fc).....	146
Figure III-24. À gauche, CV de III.A.1 (200 mV/s) dans DMF ; à droite son SW	146
Figure III-25. À gauche, CV de III.L.1 (100 mV/s) dans DMF ; à droite le SW (+Fc).....	147
Figure III-26. À gauche, CV de III.L.3 (100 mV/s) dans DMF ; à droite le SW montrant l'implication au minimum un ratio 1/2 pour les électrons impliqués dans les processus à -0.5 V et -2.0 V.	147
Figure III-27. À gauche, CV de III.D.1 est mieux défini dans CH ₃ CN (ici 100 mV/s). À droite, son SW qui, usuellement permet de quantifier les électrons engagés dans chaque processus	148
Figure III-28. Comparaison de l'effet des ligands polypyridines sur l'absorption des structures POMs Dawson hybrides.....	151

Figure III-29. Comparaison de l'effet du POM sur l'absorption des structures hybrides fonctionnalisées par le ligand monodentate III.1.	151
Figure IV-1. Représentation schématique du processus de <i>photosynthèse artificielle</i> permettant la photogénération catalytique de H ₂ à partir de H ₂ O	159
Figure IV-2. Représentations schématiques d'un système moléculaire « à trois composants » (en haut) vs. un système moléculaire covalent (« à un seul composant » - en bas) en photogénération catalytique de H ₂	160
Figure IV-3. Photocatalyseur « à un composant » de Sakai <i>et al.</i>	160
Figure IV-4. Conditions de complexation tentées pour la synthèse de IV.1.	164
Figure IV-5. Conditions de complexation tentées pour la synthèse de IV.2.	166
Figure IV-6. Comparaison par absorption UV-visible montrant deux nouvelles transitions à 390 nm et 490 nm, caractéristiques de complexes Cl ₃ Ru(tpy-R)	167
Figure IV-7. Structures des complexes modèles envisagés pour étudier trois paramètres de la complexation : le solvant, le précurseur métallique, les substituants du ligand terminal.	168
Figure IV-8. Numérotation des protons de II.5.	170
Figure IV-9. Spectre RMN ¹ H à t.a. (700 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).	171
Figure IV-10. Schéma rétrosynthétique de l'approche par la « chimie sur le complexe ».....	173
Figure IV-11. Tentative de complexation par chauffage prolongé du sel POM/Ru	174
Figure IV-12. Conditions de synthèse de IV.P.3 selon la référence 25.	177
Figure IV-13. Diagramme ORTEP de IV.P.3 (ellipsoïdes thermiques représentées à 50%), confirmant l'isomère <i>mer</i> pour une coordination favorable d'un motif tridentate.....	177
Figure IV-14. Superposition des patrons expérimental (en bleu) et théorique (en rouge) montrant TBAH[IV.2] ⁴⁺	178
Figure IV-15. Conditions de complexation pour la formation de IV.8.	178
Figure IV-16. Superposition des patrons expérimental (en bleu) et théorique (en rouge) montrant TBA[IV.8] ⁵⁻	179
Figure IV-17. Diagramme ORTEP de IV.P.4 (ellipsoïdes thermiques représentées à 50%).	180
Figure IV-18. Conditions de synthèse du complexe intermédiaire IV.P.4.	181
Figure IV-19. Conditions de complexation tentées pour la synthèse de IV.10 (à favoriser sur l'espèce compétitive IV.9).....	182
Figure IV-20. Système à trois composants : le photosensibilisateur, le relai d'électron, le catalyseur.	183

Figure V-1. Triangle moléculaire V.T.1 à base de POMs (III.L.1) et de Pd(II)	190
Figure V-2. Polymère V.P.1 en compétition avec la formation du triangle V.T.1	191
Figure V-3. Carré moléculaire V.C.4:4 à base de POMs et de Re(I). Dans ce cas, le métal assure la fonction de coin et le POMs celle d'arête.	191
Figure V-4. Quelques uns des intermédiaires (« demi-haltère » V.C.1:1, « haltère » V.C.1:2, « coin » V.C.2:3) de l'auto-assemblage en carré (V.C.4:4) du POMs III.L.1 avec Re(I).	192
Figure V-5. Auto-assemblage en carré de métalloporphyrines avec Pd(II).	193
Figure V-6. Auto-assemblage en carré de métalloporphyrines avec Re(I)	194
Figure V-7. Métalloporphyrine substituée, assemblée avec Re(I) et utilisée comme arête du carré	197
Figure V-8. Comparaison RMN ¹ H (DMSO- <i>d</i> ₆) de l'arête et du carré.	197
Figure V-9. Séparation analytique en GPC de trois espèces formant un mélange artificiel.	199
Figure V-10. Séparations analytiques obtenues en GPC préparative pour un mélange triangle/carré (en haut) et pour un mélange d'isomères <i>syn/anti</i> (en bas).	199
Figure V-11. Formation du bis-complexe V.1.A par complexation du précurseur de Pd(II) V.R.4 avec le POM III.A.3.	200
Figure V-12. Spectres RMN ¹ H (400 MHz, <i>d</i> ₆ -DMSO) montrant la complexation du fragment {PdCl} ⁺ sur III.A.3.	201
Figure V-13. Structures de V.R.6 et V.R.7.	202
Figure V-14. L'auto-assemblage du POM III.L.1, lequel présente un angle de 60° entre ses vecteurs de coordination, dirigé par le motif de coordination linéaire PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ a été choisi pour former l'espèce triangulaire moléculaire V.T.1	203
Figure V-15. Suivi de l'évolution de <i>E2</i> au cours du temps par RMN ¹ H.	204
Figure V-16. Comparaison <i>E1</i> et <i>E2</i> : spectres RMN ¹ H à 400 MHz.	207
Figure V-17. Distribution isotopique expérimentale de l'espèce trimère TBA[(III.L.1) ₃ (PdCl ₂) ₃] ⁵⁻ .	208
Figure V-18. Chromatogrammes obtenus pour TBA ₅ [H ₄ P ₂ W ₁₅ V ₃ O ₆₂] (en haut), <i>t</i> _{ret} = 29.4 min ; et pour III.L.1 (en bas), <i>t</i> _{ret} = 30.4 min.	209
Figure V-19. Chromatogramme obtenu pour V.R.4, <i>t</i> _{ret} à 32.1 min	209
Figure V-20. Chromatogrammes obtenus pour <i>E1</i> (en haut) et <i>E4</i> (en bas).	211
Figure V-21. Chromatogramme obtenu pour V.P.1	214
Figure V-22. Synthèse de V.R.8 pour modéliser la complexation du motif {PdCl ₂ } par un POM-3-py.	216
Figure V-23. Formation du triangle V.T.2 (à gauche), modèle de la formation d'un triangle, et son polymère de coordination V.P.2 (à droite), dont la formation entre en compétition avec celle du triangle.	216
Figure V-24. Spectres RMN ¹ H du ligand libre 4,7-phénanthroline V.R.1 (en haut) et du produit de complexation avec Pd (II) (entrée <i>E15</i> - en bas), dans DMAc/CD ₃ CN 6/1.	218

Figure V-25. Structure en forme de « couronne » obtenue par complexation de V.R.1 avec $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ dans l'eau à t.a.	219
Figure V-26. Superposition des patrons expérimentaux (en bleu) et des patrons théoriques (en rouge) montrant les adduits de V.T.2 avec Na^+ et Cl^- en modes positif et négatif, respectivement.....	220
Figure V-27. Superposition des patrons expérimental (en bleu) et théorique (en rouge) montrant l'adduit de V.T.2 avec K^+ en mode positif	221
Figure V-28. Chromatogramme obtenu pour <i>E11</i>	222
Figure V-29. Chromatogramme obtenu pour <i>E13</i>	222
Figure V-30. Chromatogramme obtenu pour le ligand libre V.R.1	223
Figure V-31. Chromatogramme obtenu pour <i>E13</i> -insoluble DMAc.	223
Figure V-32. Chromatogramme obtenu pour <i>E13</i> - soluble DMAc.	223
Figure V-33. Spectres IR (enregistré dans THF) de la référence 38 montrant le dédoublement de la bande CO située à plus haute énergie dans les rectangles les plus grands.....	224
Figure V-34. Spectres Raman enregistrés à t.a	225
Figure V-35. Spectres Raman enregistrés à t.a	226
Figure V-36. Conditions de synthèse employées pour l'auto-assemblage de III.L.1(4) par $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	227
Figure V-37. Chromatogramme obtenu pour <i>E22</i> démontrant l'existence d'au moins trois espèces de poids moléculaires distincts. La séparation des espèces est ici envisageable.	230

Table des tableaux

Tableau II-1. Potentiels redox (Epa+Epc)/2 des complexes II.9-II.15.....	80
Tableau II-2. Données spectroscopiques et photophysiques obtenues dans CH ₃ CN dégazé.....	104
Tableau III-1. Conditions de couplage tentées pour former une liaison amide entre III.T1 et le POM-Sn.....	124
Tableau III-2. Autres conditions tentées pour la formation du lien amide, entre RCOOH et tris, et pour son optimisation (et les références dont ont été adaptées les conditions expérimentales).....	132
Tableau III-3. Détails des résolutions de structures cristallographiques et des collections de données pour III.L.1, III.L.3, III.A.1, III.A.3.....	138
Tableau III-4. Distances interatomiques Mn-Ox en Å dans III.A.1 et III.A.3...	142
Tableau III-5. Potentiels redox (Epa+Epc)/2 des composés III.X.1-3.....	144
Tableau III-6. Absorption des composés hybrides III.D.1-3, III.A.1-3, III.L.1-3 mesurée dans CH ₃ CN à t.a.....	150
Tableau IV-1. Mesures en photogénération catalytique de H ₂	185
Tableau V-1. Conditions de synthèse de V.T.1 et résultats.....	205
Tableau V-2. Résultats des analyses GPC quant à la formation de V.T.1.....	212
Tableau V-3. Caractéristiques des polymères POMs-Pd rapportées par Favette.....	213
Tableau V-4. Conditions de synthèse pour V.T.2.....	217
Tableau V-5. Observations en ESI-MS en présence du sel AB. Les conditions expérimentales de MS ont été maintenues identiques d'une injection l'autre.....	219
Tableau V-6. Résultats des analyses GPC conduites pour déterminer la répartition des espèces.....	222
Tableau V-7. Conditions testées pour la synthèse de V.C.4:4.....	229

Liste des Abréviations et Définitions

Nota Bene de l'auteur : vous rencontrerez dans ce manuscrit des sigles et des appellations tantôt anglophones et tantôt francophones. Il ne s'agit pas ici d'un manque de cohérence ou d'un manque de respect vis-à-vis d'une langue par rapport à une autre. J'ai simplement rédigé cette discussion en utilisant à chaque fois les sigles les plus connus de tous, pour que celle-ci soit communément accessible.

Ci-dessous, une liste des abréviations et définitions utilisées.

Å	Angström
δ	déplacement chimique (exprimé en partie par million : ppm)
AE	analyse élémentaire
APTS	acide <i>para</i> -toluène sulfonique
Bn	benzyl
Boc	<i>tert</i> -butyloxycarbonyl
bpy	2,2'-bipyridine
br	large ("broad")
Bu, tBu	butyl, <i>tert</i> -butyl
CCM	chromatographie sur couche mince
cif	fichier d'informations cristallographiques ("crystallographic information file")
COSY	spectroscopie RMN de corrélation ("correlation NMR spectroscopy")
Cp	caproïque (pour les acides aminés ; "caproïc")
CPE	électrode en pâte de carbone modifiée ("(hybrid-bulk modified) carbon paste electrode")
CSI-MS	spectrométrie de masse cryoscopique ("cryospray mass spectrometry")
d, dd	doublet, doublet de doublet
DCC	dicyclohexyl carbodiimide
DCM	dichlorométhane
DIC	<i>N,N'</i> -diisopropylcarbodiimide
DMF	<i>N,N'</i> -diméthylformamide
DMAc	<i>N,N'</i> -diméthylacétamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DOSY	spectroscopie RMN à ordre diffusionnel ("diffusion ordered NMR spectroscopy")
dpp	2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine
DPP(H ₂)	dodecaphenylporphyrine
DRX	diffraction des rayons X
DSSC	cellule solaire sensibilisée par des chromophores ("dye-sensitized solar cell")
EDCI	1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide
EEDQ	<i>N</i> -éthoxycarbonyl-2-éthoxy-1,2-dihydroquinoline
éq.	équivalent

ESI-MS	spectrométrie de masse par ionisation électrospray (“electrospray ionization mass spectrometry”)
Et	ethyl
Et ₂ O	diéthyl éther
EtOH	éthanol
fs	femtoseconde
GC	chromatographie en phase gazeuse (“gas chromatography”)
h	heure
HOBt	<i>N</i> -hydroxybenzotriazole
HOMO	orbitale moléculaire la plus haute occupée (“highest-occupied molecular orbital”)
IR (ATR-IR)	spectroscopie IR à réflexion totale atténuée (“attenuated total reflection” IR spectroscopy)
IR (FT-IR)	spectroscopie IR à transformation de Fourier (“Fourier transform IR spectroscopy”)
ITO	oxyde indium-titane (“indium-titanium dioxide”)
<i>J</i>	constante de couplage
L	ligand de denticité non précisée
LC	(transition) centrée sur le ligand (“ligand-centered”)
LHD	complexe récolteur d’énergie (“light-harvesting device”)
LMCT	transfert de charge du ligand vers le métal (“ligand-to-metal charge transfer”)
LUMO	orbitale moléculaire la plus basse vacante (“lowest-occupied molecular orbital”)
m	multiplet
M	métal
m / z	masse / charge
MC	(transition) centrée sur le métal (“metal-centered”)
Me	méthyl
MEB	microscopie électronique à balayage
MLCT	transfert de charge du métal vers le ligand (“metal-to-ligand charge transfer”)
min	minute
MOF	réseau métal-ligand organique (“metal-organic framework”)
N/A	non disponible (not available)
NHS	<i>N</i> -hydroxysuccinimide
ns	nanoseconde
NOE	effet Overhauser nucléaire (“nuclear Overhauser effect”)
NOESY	spectroscopie par effet Overhauser nucléaire (“nuclear Overhauser effect spectroscopy”)
OAc	acétate
ORTEP	programme Oak Ridge pour ellipsoïde thermique (“Oak Ridge thermal ellipsoid program”)
OSWV	voltammétrie Osteryoung à onde carrée (“Osteryoung square-wave voltammetry”)
<i>p</i>	para

PFG-NMR	résonance magnétique nucléaire par gradient de champ pulsé (“pulse-field gradient nuclear magnetic resonance”)
Ph	phényl
POM/POMs	polyoxométallate/polyoxométallates
POTM /POTMs	polyoxothiométallate/polyoxothiométallates
ppm	partie par million
ps	picoseconde
py	pyridine
PyBop	benzotriazol-1-yl-oxytripyrrolidinophosphonium hexafluorophosphate
RMN	résonance magnétique nucléaire
SW	cf. OSWV
t	triplet
taz	triazine
t.a.	température ambiante
TBA ⁺	tétrabutylammonium
TCSPC	spectroscopie de décompte de photons corrélée dans le temps (“time-correlated single photon counting”)
TEM	microscopie électronique à transmission (“transmission electronic microscopy”)
TEOA	triéthanol amine
THF	tétrahydrofurane
TMNO	triméthylamine <i>N</i> -oxyde
TOA ⁺	tétraoctylammonium
TON	nombre de cycles catalytiques par unité de temps (“turn over number”)
tpy	2,2' : 6',2''-terpyridine
TTF	tétrathiafulvalène

Nomenclature en spectroscopie IR pour caractériser les bandes observées : vs = très forte (“very strong”), s = forte (“strong”), m = moyenne (“medium”), w = faible (“weak”), sh = épaulement (“shoulder”), br = large (“broad”).

Remerciements

Je souhaite remercier chaleureusement ici toutes les personnes qui ont permis ce travail de thèse, m'ont aidé et ont fait que j'ai persévéré.

En premier lieu, merci à mes directeurs de thèse : Pr. Garry Hanan, Pr. Bernold Hasenknopf et Pr. Anna Proust ; merci pour votre encadrement, votre aide et votre patience durant toutes ces années. J'ai beaucoup appris avec vous dans différents domaines et j'en suis très reconnaissante.

Un grand merci à nos précieux et sympathiques collaborateurs en Italie, Pr. Sebastiano Campagna, Dr. Francesco Nastasi, Pr. Fausto Puntoriero : j'ai appris de leur travail et de leur persévérance.

Un merci plein de bons souvenirs à nos collaborateurs japonais, le Pr. Ken Sakai et son groupe, qui ont su faire preuve de pédagogie et ont bien voulu m'initier à leur domaine d'expertise (« Domo Arigato »). Un séjour scientifique enrichissant ! Merci en particulier à Shigeyuki Masaoka (-san), Masanari Hirahara (-chan), Hoda El-Ghamry, Saya Tanaka et Gopalakrishnan Ajayakumar avec qui j'ai tant apprécié travailler et découvrir le Japon. Merci à eux et à tout le groupe pour leur aide au quotidien pendant ce séjour.

Merci beaucoup aux collaborateurs très qualifiés avec qui j'ai apprécié travailler jour après jour, et qui ne se sont pas découragés devant les difficultés qu'il nous a fallu affronter. Merci :

- au groupe de Spectrométrie de masse : Dr. Alexandra Furtos, Mme Karine Venne, Mlle Marie-Christine Tang et Mlle Marie-Claude Denis. Leur expertise, leur tenacité et leur patience ont triomphé des embûches.
- au groupe de RMN : Dr. Minh Tan Phan Viet, Dr. Cédric Malveau, Mme Sylvie Bilodeau, qui ont toujours abordé les défis avec enthousiasme et compétence, et ont fourni des réponses précieuses à mes interrogations. La RMN a été « mes yeux » du début à la fin.
- au groupe de DRX : Pr. Frank Schaper, Mme Françoise Bélanger-Gariépy, Dr. Michel Simard et Dr. Thierry Maris. Je leur dois l'apprentissage de la cristallographie et les en remercie. J'ai énormément appris grâce à eux. Merci de votre patience et pédagogie.
- à M. Pierre Ménard-Tremblay qui a réalisé l'étude GPC. Merci d'avoir relevé le défi avec professionnalisme, bienveillance et persévérance.
- au service d'analyse élémentaire : Mme Elena Nadezhina et Mme Françoise Bélanger-Gariépy, pour leur travail, leurs efforts et leur compréhension (en-dessous de la barre fatidique des 6 mg...)
- aux spectroscopistes du groupe du Pr. Christian Reber (Mlle Valérie Baslon et M. Alexandre Rodrigue-Witchel) pour les spectres de luminescence et Raman, et pour leur expertise dans ce domaine.
- à l'équipe des labos d'enseignement : Mme Huguette Diné, Mme Hélène Laliberté, M. Gaétan Caron, M. Stéphane Béranger, qui participent à la formation de générations de chimistes, non seulement au niveau sous-gradué mais au-delà. Leur aide a été très appréciée en de nombreuses circonstances (en particulier pour les mesures IR).

Je remercie les organismes et les particuliers qui nous ont apporté leur soutien financier. Sans leur participation, il nous aurait été impossible de réaliser ce projet : l'Université de Montréal (qui s'est montrée présente jusqu'au bout !), la famille Charron-Lam, la fondation J.-Armand Bombardier, le Ministère des Affaires Étrangères français (EGIDE - programme Lavoisier) et le consulat de France à Montréal – (FQRNT - programme Frontenac). Un grand merci au Pr. G. Hanan pour la contribution financière importante à ce projet de recherche en cotutelle.

Merci à mes co-équipiers de laboratoire du groupe Hanan, membres passés et présents, avec qui nous avons passés des années trépidantes (Michael Cooke, Daniel « McG » Chartrand, Elaine Medlycott, Amlan « B. » Pal, Samik Nag, Janaina Ferreira, Mihaela Cibian, André Bessette, Tina Lam, Ludwig Chenneberg, Isabelle Theobald, François Laverdière, Pierre Ménard-Tremblay et tous les autres que je n'oublie pas – des amis précieux de longue date). Merci aux groupes Supramoléculaire et POMs (et COS) à l'UPMC, pour leur accueil et leur bienveillance. Je remercie en particulier Dr. Joaquim Li et Dr. Kevin Micoine, pour leur patience et leur aide dans la transmission de savoirs, et pour leurs échantillons de POMs.

Merci aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leur participation à travers le biais de corrections, commentaires et suggestions très intéressantes et constructives.

Merci aux membres des groupes de recherche à Udm, pour l'entraide et la camaraderie, en particulier au sein des groupes inorganiques : groupes Schaper, Zargarian et Reber. Mention spéciale à Denis, qui est toujours prêt à aider son prochain et qui connaît les outils de travail les plus adaptés.

Merci aux équipes d'enseignants à l'Udm (Pr. Hanan, Pr. Schaper, Pr. Reber, Pr. Beauchamp, Pr. Zargarian) et à l'UPMC (ils sont nombreux), qui sont toujours disposés à répondre aux questions des étudiants de tous niveaux, les encourageant à persévérer dans leur apprentissage.

Merci au personnel administratif impliqué dans tout ce processus (Mme Lyne Laurin et ses collègues ; des deux côtés de l'océan...).

Je garderai un bon souvenir de toutes ces sympathiques équipes.

Un grand merci affectueux à mes parents et à mon frère pour leur soutien sans faille pendant ces années difficiles. *Lascia passa u baccu.*

Un grand merci également à Simon et sa famille pour leur affection et leur soutien.

Ti ringraziu tantu Tu chi Si sempre statu incu me e mi ha dattu a salute e a forza di cumpia cio che aia cumminciadu.

Chapitre I

Introduction générale

Polyoxométallates Hybrides : vers des Systèmes Covalents Photoactifs dans le Visible

Vers l'édification de systèmes pour la collection de l'énergie solaire et la production de dihydrogène

I.1. Enjeux énergétiques actuels : défis concernant la collection de l'énergie solaire et sa transformation

La déplétion des ressources énergétiques fossiles sur lesquelles repose notre société, l'accroissement rapide des besoins énergétiques mondiaux et l'impact climatique des émissions de carbone comptent, à l'heure actuelle, parmi les préoccupations majeures de la communauté internationale.¹ En effet, en 2001, la consommation énergétique mondiale s'est chiffrée à 13.2 TW, dont 80% provenant de sources d'origine fossile (pétrole, gaz naturel, charbon), et a libéré 7 Gt de carbone.² Les estimations de la consommation mondiale ont montré que d'ici 2050 les ressources actuelles ne pourront satisfaire à la demande et conduiront à des émissions de CO₂ très importantes.³

Des solutions sont activement recherchées, depuis plusieurs années, du côté des énergies dites « renouvelables » (énergies hydroélectrique, géothermique, éolienne, solaire).⁴ Cependant, seule l'énergie solaire permettrait de subvenir durablement à nos besoins, les autres énergies pouvant être utilisées sur le court à moyen-terme.⁵ En effet, l'énergie solaire, utilisée par la Nature lors de la photosynthèse, est capable de stocker annuellement 100 TW sous forme de biomasse.⁶ L'imitation exacte de la Nature étant humainement impossible, l'approche envisagée consiste à reproduire les étapes clés de ce processus : on se dirige vers l'élaboration de systèmes artificiels, bio-mimétiques ou bio-inspirés. Parmi les systèmes bio-inspirés on trouve les « Light-Harvesting Devices » (les LHD - *vide infra*).

D'autre part, dans le design des systèmes artificiels, deux tendances sont explorées : la photosynthèse artificielle, visant à convertir le CO₂ en

matière organique (carbohydrates et O₂), et le « water splitting » (ou décomposition de l'eau en ses éléments constitutifs H₂ et O₂), visant à transformer l'énergie solaire en énergie chimique, laquelle est stockée dans de petites molécules très énergétiques. Ces deux approches sont souvent rassemblées sous l'appellation commune de « photosynthèse artificielle ». La combustion de ces espèces libère ensuite l'énergie. Ces deux voies font appel à des processus multi-électroniques (*vide infra*), difficiles à réaliser car requérant une accumulation de charges au niveau du catalyseur.

Les défis à relever dans ces systèmes bio-inspirés sont: (i) la collection efficace de l'énergie lumineuse effectuée par l'antenne LHD ; (ii) la transformation de l'énergie collectée en molécules énergétiques, réalisée par le catalyseur redox. Malgré ces difficultés, des systèmes prometteurs commencent à émerger, vers la réalisation de « l'Économie Hydrogène ». ⁷

I.2. Optimisation des structures supramoléculaires de type LHD

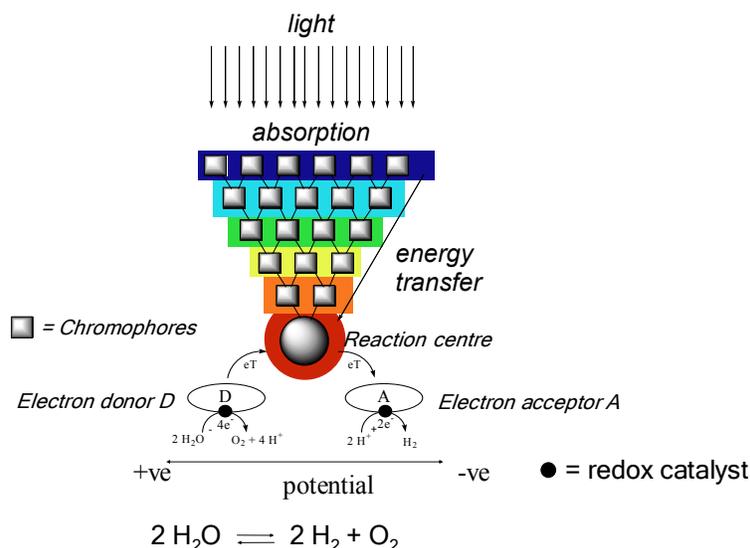


Figure I-1. Structure d'un système LHD représenté en forme d'antenne réceptrice.

La Nature procède par auto-assemblage pour édifier des systèmes d'une grande complexité. Elle utilise principalement des interactions faibles (telles que les liaisons hydrogène, les interactions dipôle-dipôle, les interactions électrostatiques) pour assurer la connexion, la reconnaissance moléculaire et la communication électronique / énergétique entre sous-unités.

En effet, la réversibilité de ces interactions est indispensable aux processus d'auto-assemblage (cf. section I.6).

Pour obtenir des systèmes artificiels LHD fonctionnels, l'assemblage de plusieurs unités photoactives est nécessaire (Figure I-1). En effet, les transferts d'énergie sont plus ou moins efficaces, une quantité d'énergie étant perdue par dissipation de chaleur dans le système. Il est donc nécessaire de recueillir un maximum d'énergie en entrée du LHD en absorbant efficacement sur la gamme spectrale la plus large possible (longueurs d'onde d'absorption et rendements quantiques).⁸ De plus, la nécessité d'effectuer des processus multi-électroniques en photocatalyse requiert l'absorption « simultanée » de plusieurs photons pour chaque molécule produite.

On peut distinguer trois types de composants dans les LHD (Figure I-1) : (a) les chromophores, qui sont les composants photoactifs, directement impliqués dans l'interaction avec la lumière (absorption, émission) et la migration des charges ; (b) les composants auxiliaires, qui servent à moduler les propriétés des composants actifs (par exemple, des substituants sur les ligands formant le chromophore) ; (c) les composants connecteurs, qui assurent le lien électronique entre unités, en plus de leur fonction structurale. Parmi les composants photoactifs les plus étudiés, on trouve les complexes métalliques de polypyridines (cf. Chapitre II).

Le principe de fonctionnement d'un système LHD peut être décrit comme suit : les radiations solaires, essentiellement situées dans la région du visible à la surface terrestre, sont absorbées par une matrice de chromophores inter-connectés par des ligands organiques. L'énergie absorbée est transmise jusqu'au centre de réaction, par transfert d'énergie de proche en proche, entre chromophores ayant des niveaux énergétiques adaptés à la génération de ce gradient d'énergie. Une organisation adéquate de ces sous-unités chromophoriques, tant sur le plan de l'espace, de l'énergie que du temps, est nécessaire pour produire un transfert d'énergie *vectoriel* qui soit compétitif avec les processus de transfert retour (*i.e.* la recombinaison des charges générées, laquelle conduit à la dissipation de l'énergie collectée sous forme de chaleur). Au niveau du centre de réaction, l'énergie accumulée génère un état de charges séparées (e-/h+) pour un chromophore, lequel peut alors participer à des réactions redox visant à transformer l'énergie absorbée en énergie

chimique utilisable (*e.g.* la production de molécules riches en énergie, telle H_2 , par réduction biélectronique de deux protons) (cf. section **I.3**). Cependant, la production de combustibles, tels que H_2 et CH_3OH , nécessite des processus redox multi-électroniques,⁹ tandis que les réactions redox photoinduites sont monoélectroniques.¹⁰ La réalisation de processus multi-électroniques reste une étape critique dans cette stratégie, et le choix des acteurs participant à ces processus est crucial (catalyseur, chromophore ; un médiateur redox et des espèces sacrificielles peuvent également être nécessaires) dans le but d'optimiser les deux demi-réactions de la photolyse de l'eau.

I.3. Molécule à haute « teneur » énergétique : H_2 , sa production et ses défis

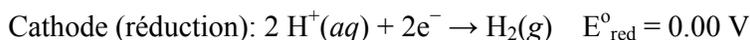
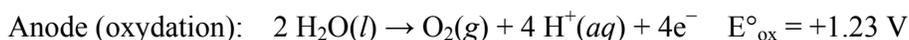
L'énergie solaire, une fois collectée, peut être transformée en plusieurs formes d'énergies utilisables : (i) les cellules photovoltaïques et les tours solaires (« concentrating solar power » (CSP)) convertissent la lumière absorbée en électricité; (ii) les LHD et certains photocatalyseurs convertissent l'énergie solaire en espèces chimiques, utilisées ensuite comme sources d'énergie dans des piles à combustible.

Parmi les divers scénarios envisagés, H_2 apparaît comme la source d'énergie la plus intéressante en raison de la liaison H-H, particulièrement énergétique. En effet, en comparaison avec d'autres sources d'énergie (O_2 , CH_3OH et autres combustibles énergétiques), H_2 possède la plus grande enthalpie spécifique de combustion, en plus d'être neutre en carbone. D'autre part, H_2 peut être directement utilisé dans des piles à combustible.¹¹ L'énergie fournie lors du « water splitting » est récupérée lors de la combustion : la molécule de H_2 sert ainsi de transporteur d'énergie, avec au final la régénération de l'eau comme seul « déchet ». L'utilisation directe de H_2 ou sa transformation/« fixation » en combustible liquide (CH_3OH), par hydrogénation de CO_2 ,¹² sont des stratégies actuellement étudiées pour remédier aux problèmes de stockage et de transport de l'hydrogène.^{13,15} Malgré les difficultés à surmonter avant son utilisation de masse, H_2 est

souvent présenté comme le « combustible du futur »,¹⁴ source d'énergie sans carbone, à la base de « l'Économie Hydrogène ».¹⁵

Dans cette perspective, il faut assurer une production de H₂ viable. Plusieurs approches sont connues, mais seules celles qui reposent sur l'eau sont envisageables, dans l'optique d'une source neutre en carbone. Parmi les différentes méthodes possibles (électrolyse, décomposition thermique, « water-splitting » photoélectrochimique ou photobiologique), seul l'hydrogène produit à partir de l'énergie solaire est viable sur le plan énergétique et financier. Dans un système idéal, H₂ devrait être généré à partir de protons en milieu aqueux neutre. La recherche fondamentale voit l'étude de systèmes en conditions organiques à pH variés ayant pour objectif la compréhension des différents processus et de leurs paramètres déterminants. Le but final reste le fonctionnement et l'optimisation en milieu aqueux neutre.

Le choix de l'eau n'est pas anodin : elle est considérée comme la source stable de H₂ par excellence. Son « splitting » nécessite deux électrons pour produire H₂ et quatre pour produire O₂. Sur le plan thermodynamique, la décomposition de l'eau pure en dihydrogène et dioxygène à T et P standards est défavorable (potentiels rapportés vs. ESH) :



avec un bilan global : $2 \text{ H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2$, et un potentiel standard de $(+ 1.23 - 0.06 \times \text{pH}) \text{ V}$ à 25 °C. La réaction de décomposition de l'eau en ses constituants élémentaires n'est donc pas spontanée (heureusement...), et nécessite de fournir une certaine quantité d'énergie.

La réduction de CO₂ en CH₃OH demande également un apport énergétique et jusqu'à six électrons,¹⁶ faisant de l'utilisation viable de CH₃OH, en tant que combustible, un défi. Cependant, si les routes multi-électroniques, assistées par les protons, sont difficiles à réaliser, elles nécessitent beaucoup moins d'énergie d'activation que les processus monoélectroniques (thermodynamiquement neutres mais à haute énergie d'activation) : $E^\circ = -2.29 \text{ V}$ pour H•¹⁷ et $E^\circ = -1.9 \text{ V}$ pour CO₂•⁻, vs. ESH à pH = 7 (Figure I-2).

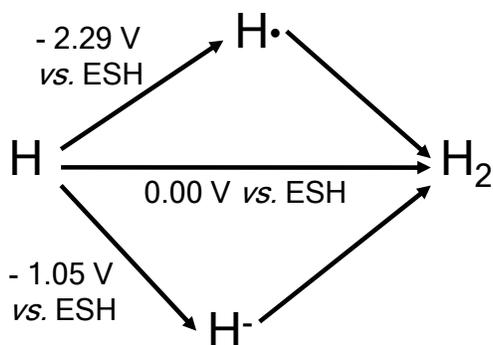


Figure I-2. Schéma illustrant les deux voies possibles pour la réduction de protons en dihydrogène : (a) la voie monoélectronique (voie du haut) ; (b) la voie biélectronique (voie du bas). Les énergies d'activation des deux voies sont différentes mais le bilan global est thermodynamiquement neutre.

L'interconversion entre H^+ et H_2 est un processus impliquant deux électrons et la génération d'un radical $\text{H}\cdot$ ou d'un ion hydrure, non pas libres dans le milieu (en raison des très bas potentiels - Figure I-2),¹⁷ mais plutôt stabilisés par des espèces activatrices (catalyseurs). En solution, ces réactions se déroulent habituellement selon une voie hétérolytique au cours de laquelle un ion hydrure, stabilisé par le catalyseur, réagit avec un proton pour former H_2 .

Le développement de nouveaux catalyseurs et de nouveaux processus photochimiques est donc parmi les étapes clés d'une production de H_2 viable.⁵ Si des catalyseurs de type « bulk »¹⁸ (semiconducteurs inorganiques solides sensibilisés avec des chromophores - DSSC, « Dye-Sensitized Solar Cells » -, oxydes métalliques, nanoparticules de métaux nobles) ont prouvé leur efficacité, leur utilisation à grande échelle n'est pas envisageable. De ce fait, des catalyseurs moléculaires basés sur des complexes de coordination possédant à la fois des propriétés redox et acido-basiques, suscitent beaucoup d'intérêt, tant sur le plan fondamental qu'appliqué.

A ce jour, il n'existe pas encore de catalyseur *moléculaire* efficace et robuste, dans les conditions neutres aqueuses souhaitées. Les pistes étudiées sont variées.^{4c,19} A mi-chemin entre les oxydes et les composés de coordination se trouve la famille des polyoxométallates : ces clusters moléculaires solubles, de taille nanométrique, présentent une réactivité comparable aux oxydes métalliques.²⁰

I.4. Le choix des POMs : catalyseur et/ou réservoir d'électrons ?

Dans le domaine de la chimie inorganique, les polyoxométallates constituent une vaste famille de composés aux multiples propriétés. Ces oxo-clusters de métaux de transition de début de série, dans leurs hauts degrés d'oxydation ($M = W, Mo, V, Nb$), sont acides et réductibles. Leurs applications s'étendent à des domaines variés comme la catalyse, la science des matériaux ou bien encore la médecine.²¹ Cette large gamme d'utilités s'explique par la diversité de compositions et de structures rencontrées dans cette famille d'oxo-clusters. En effet, si ce sont des métaux de transition de début de série qui constituent les POMs, on peut aussi incorporer presque n'importe quel autre élément de la classification périodique dans la structure. De plus, les structures obtenues peuvent être variées selon les conditions de synthèse, tels la nature et le ratio des éléments constitutifs, la concentration, le pH, la température, les contre-ions et la cinétique de réaction.²²

Les POMs, accepteurs d'électrons, ont largement été étudiés non seulement en catalyse homogène d'oxydation, mais également en catalyse hétérogène supportée et en électrocatalyse (modification d'électrodes – hybrides constitués avec des matériaux nanocomposites), montrant les avantages à combiner une molécule active et une matrice support. Les propriétés électrocatalytiques²³ et photocatalytiques²⁴ des POMs, au niveau moléculaire, ont été mises en évidence, démontrant la possibilité d'utiliser les POMs comme réservoir d'électrons.^{23a,25} Des POMs ont également été rapportés comme photocatalyseurs pour la production de H_2 à partir de substrats organiques (alcools).²⁶ Leur application dans des systèmes fonctionnels demeure néanmoins limitée par leur capacité d'absorption dans le visible.

I.5. Systèmes hybrides inorganiques/organiques

Les systèmes à composants moléculaires multiples sont édifiés de manière à combiner les propriétés intrinsèques de leurs sous-unités, « comblant le gap entre la chimie moléculaire, la science des matériaux et les nanotechnologies ».^{27a} Par effet de synergie, il est de plus possible d'accéder à

de nouvelles fonctionnalités, se rajoutant au simple avantage de réunir plusieurs propriétés en une seule entité.²⁷ Les propriétés de l'assemblage global peuvent ensuite être modulées par l'optimisation individuelle de ses constituants.

Dans cette optique, les POMs ont été incorporés au sein de systèmes hybrides, en combinaison avec diverses sous-unités organiques. Ainsi, des applications ont été rapportées en photocatalyse, en électrocatalyse et en tant que matériaux conducteurs magnétiques.²⁸

Dans le domaine de la chimie de coordination, les complexes de métaux de transition présentent un large champ d'applications issu de leur faculté à interagir avec la lumière (photo-activité) et les électrons (activité redox). Leur participation à des systèmes à composants multiples a conduit à de nouvelles propriétés et architectures.²⁹ De plus, beaucoup de métaux de transition sont connus pour diriger efficacement l'auto-assemblage de larges édifices supramoléculaires fonctionnels, basés sur des paramètres géométriques, électroniques, cinétiques et thermodynamiques.³⁰ (cf. section **I.6**)

Au cours de la dernière décennie, les systèmes hybrides, incluant des POMs et des complexes de coordination de métaux de transition, ont constitué une classe émergente parmi les composés hybrides inorganiques-organiques. Cette association est motivée par une combinaison avantageuse de propriétés complémentaires. Parmi elles se trouve la photoactivation des POMs dans le visible, recherchée pour des applications pratiques à grande échelle, puisque les POMs présentent une absorption habituellement limitée à la région UV.³¹ Cette nouvelle classe d'hybrides est d'autant plus intéressante qu'elle permettrait de « combler l'écart entre les POMs et les composés de coordination classiques ». ³² Jusqu'à présent, la plupart des hybrides rapportés présentent des sous-unités en interaction *électrostatique* : de tels hybrides sont qualifiés de « systèmes ioniques », par opposition aux « systèmes covalents », ces derniers étant moins souvent rapportés.¹ Le travail synthétique à fournir pour produire un hybride covalent explique en partie cette disparité.

¹ La distinction faite entre ces hybrides est basée sur le type d'interaction entre les sous-unités constituantes: électrostatique vs. covalente. Cette distinction a récemment été discutée plus en détail par Dolbecq *et al.* (Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem Rev.* **2010**, ASAP).

Cependant, l'intérêt suscité par les systèmes covalents a continué de croître pour plusieurs raisons : (i) l'interaction covalente mène à des systèmes robustes qui sont moins influencés par le milieu environnant (force ionique, T, pH) ; (ii) le lien covalent d'unités permet de contrôler leur ratio respectif au sein du système ; (iii) un lien covalent, plus ou moins rigide, assure un meilleur contrôle spatial sur l'arrangement respectif des sous-unités. Ce dernier point est important dans les systèmes à *transfert de charges* où la disposition spatiale des sous-unités influence les processus de transfert, et donc les propriétés (*vide infra*).

Au cours des dix dernières années, le nombre de travaux rapportant la synthèse et l'étude d'hybrides covalents entre POMs et complexes de métaux de transition a rapidement augmenté. Cela est dû à la diversification et l'amélioration des méthodes de fonctionnalisation covalente, incluant de meilleures méthodes de purification. Également, l'amélioration de techniques d'analyse, comme la RMN multi-nucléaire et la spectrométrie de masse haute-résolution,³³ ont facilité la caractérisation et l'étude de nouveaux types d'hybrides covalents à base de POMs.

Les méthodologies de synthèse employées pour parvenir à de tels systèmes reposent sur deux approches (Figure I-3) : (a) l'introduction de fragments organiques présentant des sites de coordination libres ; (b) l'introduction de fonctions réactives, adaptées au greffage de complexes métalliques pré-formés.³⁴ Dans les systèmes covalents rapportés, on retrouve des espèces polymériques et des espèces discrètes.

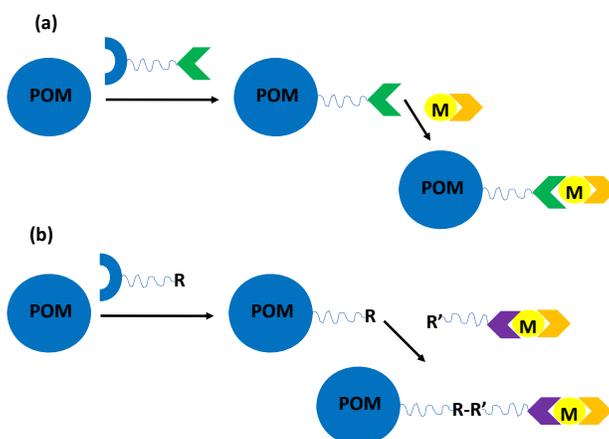


Figure I-3. Deux méthodologies de synthèse vers les hybrides à base de POMs, par introduction : (a) de sites de coordination libres (en vert); (b) par introduction de

complexes métalliques pré-formés présentant une fonction réactive R' adaptée au greffage sur le POM.

I.5.1. Hybrides et catalyse

I.5.1.a. Les hybrides polymériques

Ces trente dernières années, les hybrides de type polymères de coordination et les MOFs (Metal Organic Frameworks), ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications (en catalyse, adsorption sélective de molécules « invitées », stockage de gaz, échange d'ions et séparation chirale) et de leur bonne mise en forme (sous forme de surfaces et de nanostructures).³⁵ Cependant, la rationalisation des structures et de la porosité de ces hybrides reste difficile. Des interpénétrations de réseaux, fréquentes dans ce type d'architectures, peuvent conduire à une perte de porosité, et donc potentiellement de réactivité,^{36a} ou bien être utilisées à des fins de sélectivité.^{36b} Stein *et al.*³⁷ ont rapporté des polymères de coordination, basés sur des dérivés POMs organiques et des ions métalliques, visant à utiliser la taille et la fonctionnalité des POMs (acides, électro-actifs) dans le design de réseaux de coordination à la fois non-interpénétrés et fonctionnels. L'avantage des POMs organiquement modifiés réside dans leurs propriétés modulables, en raison de leur dérivatisation aisée. La dimensionnalité résultante pour ces polymères de coordination varie selon le type d'espaceur utilisé. En vue d'applications dans la séparation et le stockage de gaz, le critère majeur d'évaluation de ces systèmes est leur capacité d'adsorption, laquelle se trouve significativement améliorée lorsque les centres de métaux de transition ont une sphère de coordination insaturée : on parle alors de structures « ouvertes ». L'incorporation des POMs, unités redox-actives, dans des MOFs présenterait des applications intéressantes sur le plan catalytique, dans la purification et la décontamination environnementale. Ainsi, Dolbecq *et al.* ont rapporté des MOFs à structures ouvertes basés sur des unités de construction à base de POMs : par exemple, $\{\epsilon\text{-PMoV}_8\text{Mo}_4\text{O}_{40-x}(\text{OH})_x\text{-M}_4\}$ (M = Zn(II), La(III)).³⁸

Hill *et al.* se sont intéressés à la conception raisonnée de polymères de coordination et de matériaux à base de POMs. Ils se sont basés sur des unités redox-actives qui présentent un mode de coordination pré-défini. Leurs premiers hybrides rapportés sont de la forme $[\text{M}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCONH}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\}_2)]_n$ (M = Mn, Co, Ni,

or Zn), où le POM présente une fonction pyridyl terminale permettant la coordination d'autres métaux.³⁹ Les structures cristallines ont montré des polymères isostructuraux, à réseaux ouverts, formés par des chaînes de coordination linéaires inter-connectées *via* des ponts hydrogène. La cinétique de formation de ces polymères de coordination, obtenus par diffusion des réactifs en solution, s'est avérée dépendre du métal. Uniquement des espèces de type 1:1 (ion métallique divalent : POM) ont été obtenues, et cela indépendamment du métal et du ratio. Ces polymères ont démontré leur capacité à subir des cycles redox sans décomposition. Cependant, l'utilisation de ces hybrides dans des systèmes fonctionnels est limitée par la fragilité de leur mode de coordination, le retour en solution s'accompagnant d'une décomplexation du métal.

Encouragés par ces premiers résultats, Hill *et al.* ont amélioré le design de ces systèmes en introduisant une fonction carboxylate sur le POM, dans le but d'assurer une coordination bidentate sur le métal.⁴⁰ La structure 3-D obtenue est un réseau ouvert, dont l'assemblage est dirigé par la coordination de l'ion Tb(III). Cet hybride a montré une activité catalytique pour l'oxydation aérobie en conditions très douces, avec préservation de la structure ouverte au cours des cycles catalytiques. Les auteurs se tournent désormais vers l'édification de matériaux analogues encore plus résistants, pouvant supporter l'abstraction des molécules de solvant résiduel, et cela dans le but d'optimiser l'activité catalytique.

Si les MOFs, et plus récemment les polymères de coordination, connaissent depuis des années un engouement prononcé en science des matériaux, les catalyseurs moléculaires hybrides continuent d'être activement recherchés.

I.5.1.b. Les hybrides discrets

À la recherche de catalyseurs pour les réactions de transfert d'oxygène, Krebs *et al.* ont été parmi les premiers à développer la combinaison de POMs et de complexes de coordination, essayant de combler le fossé entre ces deux familles bien établies.³² Leur hybride modèle comprend un cœur $\{V_6O_{19}\}^{8-}$ (formellement) coiffé de deux complexes de vanadium, tous deux orientés vers le POM par un lien hydrogène entre le ligand et une arête d'un octaèdre

{VO₆}. La sphère de coordination des centres vanadyl s'apparente ainsi aux sites actifs des haloperoxydases de vanadium. Cet hybride modèle offre un certain attrait sur le plan catalytique, de par : (i) la possibilité de changer la sphère de coordination autour du vanadium, modulant ainsi les propriétés catalytiques du cluster ; (ii) une large gamme de ligands possibles présentant une coordination semblable. Les auteurs ont envisagé l'utilisation du lien hydrogène comme un interrupteur moléculaire assurant la sélectivité du catalyseur au niveau du substrat. D'autre part, les complexes de métaux de transition contenant des ligands organiques asymétriques pourraient permettre, selon eux, de diriger plus efficacement les processus de transfert d'oxygène, grâce à l'information stérique contenue dans le catalyseur.

Neumann *et al.* ont été les premiers à introduire une fonctionnalité salen sur un POM, permettant ainsi une coordination tétradentate sur un métal. Ces hybrides présentent une unité métallosalen attachée de manière covalente à un POM par un espaceur alkyl-silyl.⁴¹ Le chemin synthétique choisi (cf. Figure I-4) comprend l'incorporation d'un alkylsilane dans une structure lacunaire de POMs, suivie de la formation du motif organique salen. La métallation, effectuée en dernier avec un rendement élevé, a été réalisée en utilisant des précurseurs neutres (sels d'acétate du métal). Dans ce cas, le POMs fonctionnalisé peut influencer significativement les propriétés du métal, malgré le pont flexible et saturé. C'est ce qui est observé pour l'hybride comprenant du Mn(IV) : le POM a permis de stabiliser un état de charges séparées (*i.e.* transfert de charges de l'unité métallosalen vers le POM). Cette interaction intramoléculaire, se produisant probablement à travers l'espace, a provoqué la délocalisation totale de la charge et permet d'envisager des applications catalytiques qui nécessitent la stabilisation de hauts degrés d'oxydation, en utilisant des hybrides à transfert de charges.

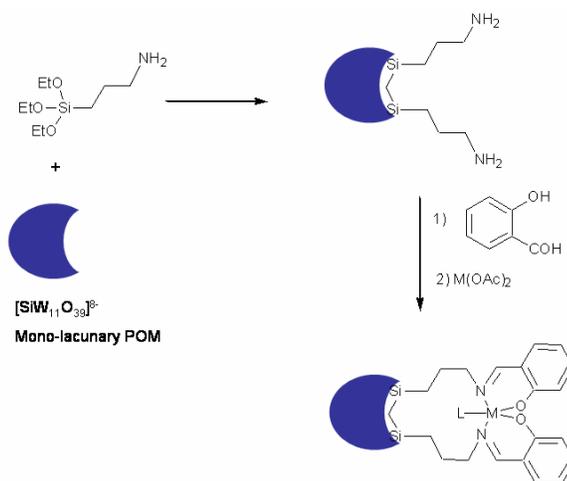


Figure I-4. Schéma synthétique pour la préparation des dérivés POMs métallosalen (référence 41).

À la suite de ce travail, Mirkhani *et al.* ont exploré l'activité catalytique d'une série d'hybrides de type POM-métallosalen ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}$). En effet, ces systèmes constituent de bons modèles pour l'activité dans la recherche de catalyseurs bio-mimétiques, et plus particulièrement pour l'hydroxylation d'alcane par des métalloporphyrines et métalloenzymes.⁴² Par exemple, la catalyse homogène d'oxydation des alcanes par l'hybride Fe(salen)-POM, en présence de H_2O_2 , s'est révélée plus efficace que par le complexe $[\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}]$ seul.

Dans la continuité de leurs précédents travaux et inspirés par l'activité du catalyseur de Wilkinson $[\text{Rh}(\text{I})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$, Neumann *et al.* ont conçu un POM hybride organométallique-inorganique, formulé $[\text{NBu}_4]_4\{\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}[\text{O}(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{I})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\}$, pour l'hydrogénation des alcènes.⁴³ L'approche synthétique suivie a été adaptée, par rapport au système précédent : la fonctionnalité assurant la coordination du métal est directement introduite par greffage d'un motif organosilane-phosphine. L'activité catalytique s'est révélée 50% plus efficace par mole, par rapport au catalyseur de Wilkinson, à la fois en solvant organique et en milieu biphasique organique-aqueux (laissant envisager un usage dual pratique de ce catalyseur).

I.5.2. Hybrides conducteurs et hybrides à transfert de charges : vers les matériaux conducteurs et les matériaux multi-fonctionnels

Les systèmes hybrides offrent, entre autres systèmes, la possibilité de produire une délocalisation électronique. Lorsqu'il y a génération : (i) d'un mouvement de charges, ces hybrides démontrent un potentiel en tant que matériaux *conducteurs* (e.g. le cas d'espèces polymériques conjuguées) ; (ii) d'un état de charges séparées, ces hybrides, dits à *transfert de charges*, constituent des matériaux aux applications potentielles multiples (photovoltaïque, photomagnétisme, photocatalyse).

I.5.2.a. Les matériaux conducteurs

Le dépôt de monocouches successives, alternant des composants ioniques sur une électrode permet de modifier le comportement de l'électrode, et conduit à des matériaux électrocatalytiques.⁴⁴

Dans une deuxième approche, des hybrides organiques-inorganiques ont été constitués par association de POMs avec des donneurs d'électrons organiques dérivés du tétrathiafulvalène (TTF).⁴⁵ Dans ce type de systèmes, la délocalisation des électrons sur la partie organique est responsable du caractère conducteur. Des POMs hybrides *covalents* ont également été conçus dans le but d'étendre la délocalisation des électrons π du fragment organique jusqu'au cluster, par incorporation d'un espaceur π -conjugué.

I.5.2.b. Les dérivés *imido* : vers une délocalisation des électrons π sur l'ensemble de la structure

Un exemple pionnier d'hybride, présentant un lien covalent entre un donneur d'électron organométallique et un POM accepteur d'électron, a été rapporté il y a quinze ans par Maatta *et al.*⁴⁶ Dans $[\text{NBu}_4]_2[(\text{FcN})\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, le lien entre l'unité ferrocényle et l'hexamolybdate à structure de Lindqvistⁱⁱ est assuré par une fonction imido $\text{Mo}=\text{N}$. Cet hybride a montré, en absorption UV-visible, une nouvelle transition à 536 nm, inexistante dans les deux sous-unités (à la fois individuellement et mélangées). Cette nouvelle transition a été attribuée à un transfert de charges intramoléculaire entre le ferrocényle et le POM. La proximité des sous-unités (4.78 Å) explique la relative intensité de

ⁱⁱ Pour présentation des structures polyoxométallates (Lindqvist, Anderson, Dawson, cf. Chapitre III).

cette transition ($\varepsilon = 1500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), mais contribue à favoriser d'autant plus une recombinaison rapide de charges, par un mécanisme de super-échange cohérent (mécanisme dominant dans ce cas). Bien que les études photophysiques et photochimiques de cet hybride n'aient pas été rapportées, cet exemple a néanmoins ouvert la voie à une nouvelle famille d'hybrides à transfert de charges.

À la suite de ce travail, Peng *et al.* ont exploré différentes possibilités offertes par le lien covalent imido dans la formation d'hybrides entre POMs et unités donneuses d'électrons. Leurs travaux se sont concentrés sur l'utilisation d'espaceurs entièrement π -conjugués, dans le but d'étendre la délocalisation des électrons sur tout le système et d'assurer ainsi une forte communication électronique entre sous-unités. Ils ont optimisé la formation du lien imido sur des clusters hexamolybdates par activation de ligands oxo terminaux utilisant la dicyclohexylcarbodiimide (DCC).⁴⁷ Cette stratégie, de par son efficacité et sa sélectivité (mono-/bis-fonctionnalisation et *cis vs. trans*), a donné l'accès à une famille d'hybrides (parmi lesquels, des systèmes où des complexes de métaux de transition sont en interaction covalente avec le POM ou des polymères, présentant le POM situé dans la chaîne principale).⁴⁷ Ils ont ainsi rapporté la synthèse d'hybrides à transfert de charges, avec une ou deux unités ferrocényle, *via* un couplage Sonogashira au Pd utilisant des substrats POMs monoiodo- or diiodo-fonctionnalisés.⁴⁸ Ces hybrides ont montré une transition de transfert de charge suggérant qu'un mécanisme à travers les liaisons est rendu possible par la conjugaison du pont, et cela malgré une distance de séparation de plus de 11 Å entre le donneur et l'accepteur. L'interaction entre deux unités ferrocényle sur le même POM reste cependant négligeable, comme le montre le comportement électrochimique des hybrides mono et bis-substitués (observation de processus respectivement mono et biélectroniques).

En variant légèrement leur approche synthétique, Peng *et al.* ont été les premiers à introduire un motif tridentate – terpyridine – attaché de manière covalente à un POM.⁴⁹ Leur but était d'introduire à la surface du POM un site de complexation permettant de former des complexes Ru–polypyridines. Ces complexes de coordination sont connus pour être de bons photosensibilisateurs dans le visible, et pourraient servir de « générateurs de charges

photoinduits ». ⁵⁰ De tels hybrides constitueraient une avancée vers des systèmes fonctionnels de type LHD, en raison : (i) d'une meilleure collecte d'énergie dans le visible (comparée à celle permise par l'hybride basé sur le ferrocène, absorbant principalement dans le proche UV) ; (ii) d'une séparation photoinduite de charges efficace et possédant un temps de vie suffisamment long pour permettre une chimie plus complexe (la séparation de charges attendue est facilitée par l'utilisation d'un espaceur conducteur qui maintient une interaction covalente) ; (iii) du réservoir d'électrons (le POM) qui devrait faciliter les processus multi-électroniques pour la conversion d'énergie. La stratégie de synthèse suivie implique la formation complète du ligand bifonctionnel avant même la formation du lien imido. Cette dernière réaction a été réalisée en utilisant un excès de POM parent (6 éq.), pour surmonter la faible réactivité du ligand amino-aryl envers la formation de l'imine. L'électrochimie a montré quatre processus de réduction réversibles, confirmant l'électroactivité du POM. Des études préliminaires concernant la coordination de ces espèces ont été réalisées *in situ* dans le DMSO, utilisant des précurseurs neutres en excès ($Zn(AcO)_2$ ou $(tpy)RuCl_3$), et ont montré la coordination de Ru et de Zn sur ces POMs fonctionnalisés (complexation observée par spectroscopie d'absorption UV-vis). À ce jour, l'isolation et la caractérisation des hybrides complets n'ont pas été rapportées.

Cette quête d'une délocalisation électronique étendue, au sein des hybrides, a produit des résultats conséquents dans l'élaboration de matériaux photovoltaïques. ^{51a} Dans de tels systèmes, une séparation de charge photoinduite efficace est nécessaire à l'obtention de systèmes fonctionnels, conduisant à l'optimisation du temps de vie de l'état de charges séparées. Les hybrides à transfert de charges à base de POMs, qui incluent des complexes de métaux de transition, ont été conçus pour mettre à profit les transitions MLCT (Metal-to-Ligand Charge-Transfer) du complexe dans le visible. ⁵² L'activité photocatalytique des POMs, basée sur leur capacité à accepter/libérer des électrons et à former la nécessaire séparation de la paire électron-trou, est un champ d'investigation plus récent. ^{24a,53}

En conclusion, la formation du lien imido constitue désormais une méthodologie efficace pour assurer un lien covalent entre le POM, actif sur le plan redox, et une unité photoactive. De plus, cette fonctionnalité présente

l'avantage de maintenir une communication significative à travers les ponts organiques conjugués. L'obtention d'hybrides à transfert de charges, discrets ou polymériques, est également possible. La photosensibilisation dans le visible est réalisable, mais une optimisation des systèmes est requise. Les efforts pour transférer l'activité photocatalytique des POMs dans le visible se renforcent, dans l'optique de développer des catalyseurs pour la chimie verte, en plus de leurs applications en tant que matériaux photovoltaïques.

I.5.2.c. Hybrides vers des photosystèmes moléculaires artificiels

Dans la quête de systèmes photosynthétiques artificiels bio-inspirés, les efforts se concentrent maintenant sur le design de systèmes efficaces n'ayant pas recours aux colloïdes de métaux nobles. Cependant, une unité catalytique, d'efficacité équivalente au colloïde, est nécessaire pour réaliser des réactions multi-électroniques. Les conditions à remplir pour de tels systèmes sont : (i) une unité collectrice de photons sur toute la gamme du visible ; (ii) une unité redox-active séparée (capable de produire l'état de charges séparées en une paire redox spatialement et temporellement isolée) ; (iii) une accumulation de charges possibles sur un site et la subséquente décharge de ces électrons, par un processus multi-électronique (en vue de produire le combustible).

L'utilisation de POMs comme réservoirs d'électrons a été rapporté dans des systèmes ioniques, en solution ou intégrés dans des nanocomposites.^{25b,54}

Odobel, Mayer et Harriman se sont également intéressés à la construction de photosystèmes artificiels où les photosensibilisateurs sont attachés de manière covalente autour d'un POM lequel joue le rôle de centre catalytique.⁵⁵ Le lien covalent a été assuré par deux types de greffages : organo-silyl et organo-phosphoryl (Figure I-5).

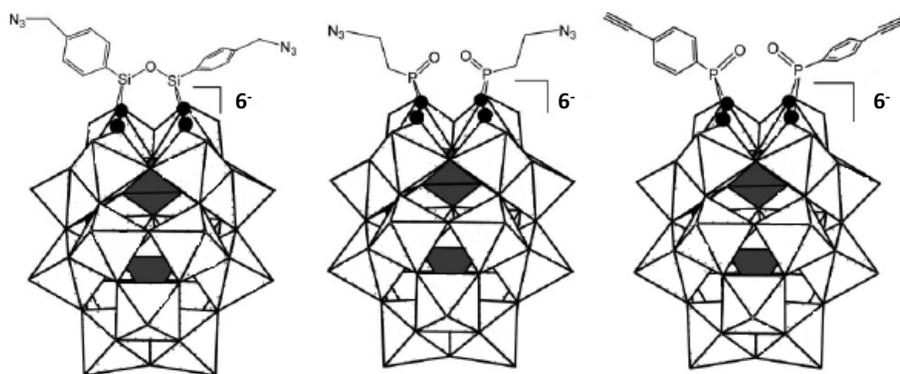


Figure I-5. Structures des POMs fonctionnalisés par des greffages de types organo-silyl et organo-phosphoryl ; les espaceurs introduits présentent des flexibilités variables : de flexible (2) à rigide (3), en passant par semi-rigide (1) (référence 55b).

Ce travail constitue une étude détaillée remarquable des transferts de charges intramoléculaires, réalisée dans le but d'évaluer le potentiel de ces systèmes modèles en terme de photocollection pour des applications en électronique moléculaire (capacités moléculaires). Ils se sont d'abord intéressés à l'étude d'un hybride modèle dans lequel l'entité collectrice d'énergie est un ligand purement organique (unité pérylène, Figure I-6). Leur stratégie de synthèse repose sur le couplage efficace des sous-unités : une cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre (« click-chemistry »), conduisant à la formation d'un motif 1,3,5-triazole, lequel assure le lien covalent.

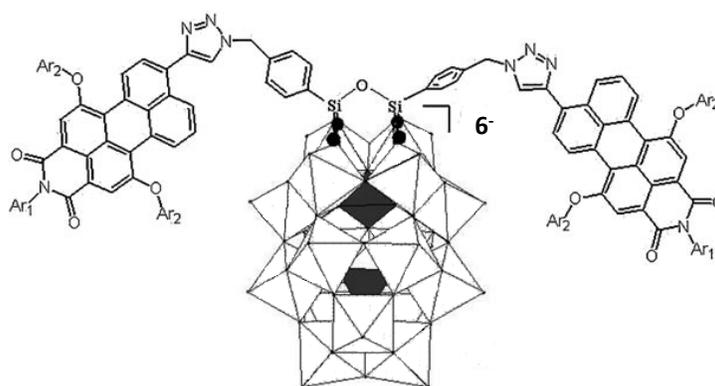


Figure I-6. Structure d'un hybride POM-pérylène avec un greffage organo-silyl (référence 55a).

Les hybrides résultants ont montré un comportement électrochimique qui permet de stocker jusqu'à deux électrons par POM, avant que

n'intervienne la réduction du chromophore en son anion radical π (l'irradiation étant réalisée en présence de triéthanolamine (TEOA)). Lors du greffage du chromophore sur le POM, aucun effet significatif n'a été observé sur les propriétés photophysiques ou électrochimiques, dénotant une communication négligeable entre sous-unités à l'état fondamental, en accord avec le caractère isolant du motif triazole. Les transferts d'électrons ont lieu sous contrôle thermodynamique. Un paramètre important à considérer est la flexibilité, plus ou moins importante, de l'espaceur, qui permet le rapprochement spatial des sous-unités redox-actives et influence les processus de transfert. Le processus complet requiert une combinaison entre le réarrangement conformationnel et le transfert d'électron, qui repose sur la flexibilité de l'espaceur. En effet, un espaceur flexible permet ici d'atteindre des vitesses de transfert accrues et un « quenching » de fluorescence du chromophore plus efficace. L'état de charges séparées n'a pas été observé dans le cas du donneur pérylène, en raison de processus retour plus rapides (les deux unités étant déjà en contact rapproché dans ce cas). L'étape limitante étant la génération de l'anion radical π , les paramètres cinétiques pour les transferts d'électrons intramoléculaires se sont révélés difficiles à déterminer. En principe, l'état excité S1 du chromophore pourrait transférer un électron au POM mono-réduit pour former l'espèce doublement réduite et produire l'accumulation de charges sur le POM. Cependant, malgré des paramètres thermodynamiques favorables, l'addition d'un deuxième électron sur le POM n'a pas été observée par spectroélectrochimie, dans ces conditions expérimentales : le deuxième transfert d'électron n'arrive pas à rentrer en compétition avec la recombinaison de charges intramoléculaire, trop rapide, celle-ci ramenant le système dans son état initial.

Dans le but de remédier à ce problème, Odobel, Mayer et Harriman ont synthétisé un second type de systèmes, impliquant cette fois deux métalloporphyrines. Dans ce cas également, deux électrons peuvent être accumulés sur le POM avant la réduction de la porphyrine. Cependant, en dépit de paramètres thermodynamiques favorables, le transfert d'électron intramoléculaire s'est révélé inefficace : l'anion radical π de la porphyrine a seulement été capable de réduire le POM par processus bimoléculaire

diffusionnel et, à son tour, le POM réduit s'est révélé être un mauvais donneur d'électron pour l'état S1. Cette situation, expliquée par le caractère isolant de l'espaceur dans les deux sens, est tout de même favorable à accumuler deux électrons, ou plus, sur le POM. Une façon de contourner le problème du mécanisme à travers les liens serait de favoriser le mécanisme à travers l'espace, en jouant sur la flexibilité de l'espaceur. Malheureusement, le recours à des espaceurs de flexibilité variable (Figure I-6) a accéléré les transferts d'électrons dans les deux sens, sans qu'aucun moyen évident n'ait permis d'introduire un certain degré de *directionnalité* dans ces systèmes. Des études à pression variable ont été réalisées pour confirmer l'existence d'états conformationnels, lesquels influencent différemment le comportement global du système. Le transfert d'électron photoinduit s'est révélé accompagné d'un mouvement diffusionnel, qui ralentit la recombinaison de charges et laisse penser que, bien que limitées à des processus monoélectroniques, des applications comme catalyseur photoélectrochimique sont envisageables pour ces systèmes.

Cherchant à atteindre l'accumulation de plusieurs charges sur un POM, Odobel, Mayer et Harriman ont ensuite attaché deux ensembles multiporphyrines comme unités collectrices (Figure I-7). Chaque ensemble de porphyrines (Zn_3Fb) est composé de trois porphyrines de zinc (ZnP), servant à collecter les photons, et d'une porphyrine « libre » (FbP) qui, absorbant à plus basse énergie, sert de réservoir énergétique.

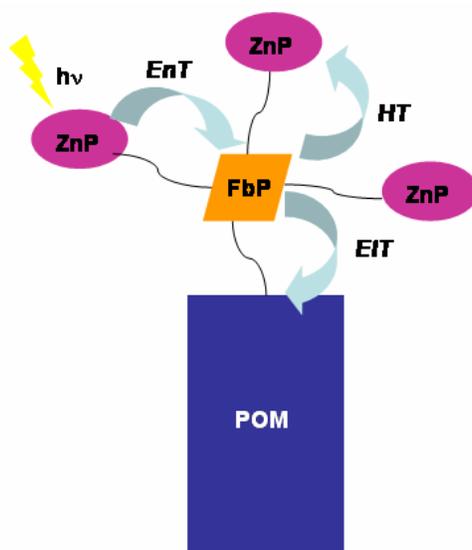


Figure I-7. Représentation des transferts intramoléculaires au sein du système hybride POM-(Zn₃Fb) (référence 55c).

Dans ce système aussi, le greffage covalent de l'antenne sur le POM n'a produit aucun effet sur les caractéristiques d'absorption des chromophores, indiquant des sous-unités électroniquement isolées. Les auteurs ont ciblé ici un système capable de collecter un maximum d'énergie lumineuse : c'est le rôle premier du cluster de porphyrines ZnP, lequel transfert ensuite l'énergie accumulée à la porphyrine base libre FbP qui transfert à son tour un électron vers le POM ; FbP sert ici de donneur d'électron secondaire. FbP⁺ est alors capable de transférer un trou vers une ZnP. Au sein du cluster Zn₃Fb seul, la luminescence de ZnP est « quenchée » efficacement par un transfert électronique d'énergie (EET) entre ZnP et FbP, procédant par un mécanisme de type Förster (l'intégrale de recouvrement est importante dans ce cas). Cet EET n'a été observé que dans le cas où les sous-unités sont en interaction covalente. Le EET s'est révélé très efficace (peu de temps après l'excitation, tous les photons absorbés rejoignent FbP) et l'état excité triplet de FbP est la seule espèce métastable observée. Cependant, dans le système Zn₃Fb-POM, le transfert EET par un mécanisme de type Förster s'est trouvé diminué en raison de l'encombrement stérique du POM, lequel réduit le facteur d'orientation et influence en conséquence le moment dipolaire. Des contributions de type Dexter, par contacts diffusionnels, ont pu être écartées grâce à des études de l'hybride à l'état de films ou dispersé dans un environnement micellaire non-ionique. Le temps de vie de l'état excité triplet de FbP a permis d'observer un

transfert d'électron photoinduit de FbP vers le POM (des calculs thermodynamiques ont montré qu'il est possible d'ajouter deux électrons à partir de ^1ZnP ou de ^3ZnP). Ce transfert intramoléculaire d'électron (EIT) entre FbP et le POM s'est révélé peu efficace, malgré des paramètres thermodynamiques favorables depuis l'état singulet. Cela est dû au caractère isolant du motif triazole, le mécanisme procédant à travers les liaisons. EIT comprend une contribution à la fois de ^1ZnP et de ^1FbP vers le POM. L'état ^3FbP ne favorise pas EIT, de par la thermodynamique et la géométrie. Après la relaxation de l'état excité ^3FbP , on observe la formation de $\text{FbP}^{+\cdot}$ (elle est complète après quelques μs , comme en atteste le spectre d'absorption transitoire UV) et l'apparition du POM sous sa forme réduite. Ces observations rendent compte de la réaction de « charge-shift » produisant la séparation spatiale nécessaire pour éviter les recombinaisons de charges. Une recombinaison intermoléculaire a lieu, mais l'état de charges séparées, triplet en origine, survit relativement longtemps sous ces conditions. Le cluster Zn_3Fb , seul, se décompose sous irradiation prolongée en conditions anaérobiques (disproportionation des radicaux anioniques de porphyrines), tandis que la présence du POM empêche ce processus par accumulation de l'espèce POM réduite en solution, laquelle est stable en l'absence de O_2 . Une irradiation prolongée permet ainsi de former lentement l'espèce doublement réduite et de réaliser ainsi l'accumulation de charges sur le POM. Les auteurs ont ainsi démontré la possibilité d'utiliser le POM pour stocker des électrons. Cependant, dans un système idéalement fonctionnel, le POM devrait utiliser des électrons issus de l'eau, ce qui peut nécessiter l'introduction d'un catalyseur adapté. Des mesures en production photocatalytique de H_2 permettraient de déterminer si ce premier système est un photocatalyseur viable.

I.5.3. Hybrides vers les matériaux multi-fonctionnels

I.5.3.a. Espèces discrètes

Fukuzumi *et al.* ont rapporté un hybride discret de taille nanométrique,⁵⁶ comprenant une structure silicododecatungstate de Keggin

prise en « sandwich » entre deux métalloporphyrines de molybdène. La coordination du POM est réalisée d'une manière peu commune, par deux ligands oxo terminaux en position *trans*. Cet hybride a été obtenu par simple réaction d'unités pré-formées en conditions ambiantes. Cette coordination directe (confirmée par la structure déterminée par diffraction des rayons X), a été attribuée à une forte acidité de Lewis du centre Mo(V) dans l'environnement distordu initial de la porphyrine. De plus, la métalloporphyrine exerce en retour un fort effet électronique sur le cluster, comme le montre le comportement redox du POM complexé. Les auteurs ont expliqué ce comportement hors du commun par le fait que l'espace interne entouré par le volumineux ligand DPP (H₂DPP = dodécaphénylporphyrine) peut induire et stabiliser une structure électronique inhabituelle pour une entité « incluse ». Ceci est remarquable dans le sens où le POM est ici le substrat encapsulé, soumis à des effets électroniques qui modifient de manière significative son comportement redox. En suivant cette approche « d'inclusion induite par le complexe de coordination », les auteurs ont envisagé la construction d'une nouvelle famille d'hybrides discrets de taille nanométrique, vers des matériaux moléculaires présentant des effets synergétiques entre unités photoactives.

Très récemment, Proust *et al.* ont rapporté un nouvel exemple d'hybride covalent présentant une bis-fonctionnalisation par des motifs terpyridine (tpy).⁵⁷ La synthèse de l'hybride [PW₁₁O₄₀{SiPhC≡CPh₂tpy}₂]³⁻ utilise le greffage d'un résidu organosilylé déjà rapporté.⁵⁸ La poursuite de la dérivatisation est accomplie par un couplage Sonogashira, attachant de manière covalente des ligands organiques. Le motif terpyridine a ainsi été introduit par une nouvelle route. Les conditions de couplage ont été améliorées par irradiation micro-ondes, par rapport aux conditions rapportées par Peng. Le comportement électrochimique a montré des sous-unités isolées sur le plan électronique et la préservation des propriétés de stockage multi-électronique du POMs. Ce système représente un nouvel hybride à base de POMs, qui comporte une denticité tridentate pour la complexation des métaux, ouvrant ainsi la voie vers de plus grands assemblages multi-fonctionnels (par exemple, pour le stockage de l'information ou la photocatalyse).

Hasenkopf *et al.* se sont intéressés à la recherche de systèmes discrets capables de produire un état de charge séparé photoinduit, pour des applications dans les matériaux multi-fonctionnels. Ils ont décrit la coordination de POMs, bis-fonctionnalisés par un motif pyridyl, à des métalloporphyrines (M = Ru(II), Zn(II)) possédant un seul site de coordination axiale.⁵⁹ Leur choix des métalloporphyrines n'a pas seulement été motivé par leurs propriétés redox, électroniques, optiques et structurales, mais aussi par des caractéristiques telles que : (i) un mode de coordination monodentate (en vue d'éviter la polymérisation ou des difficultés liées à la stoechiométrie de l'étape de coordination) ; (ii) une charge neutre, due à l'état dianionique de la porphyrine ; (iii) des propriétés modulables par dérivatisation chimique aisée. Ainsi, le lien de coordination a permis d'atteindre une directionnalité et un certain degré d'ordre dans l'édification de ces systèmes. Cependant, en solution, les complexes subissent la compétition de CH₃CN pour le site axial de la métalloporphyrine. La communication entre les sous-unités, visible en RMN ¹H et en électrochimie, est confirmée par la spectroscopie de fluorescence : à faibles concentrations, un excès de POM « quenche » l'émission de la porphyrine de zinc, indiquant un transfert d'énergie. Sans un excès de POM il y a décomplexation, tandis qu'à plus fortes concentrations, une nouvelle fluorescence apparaît, issue de l'agrégation en solution. En conclusion, ces nouveaux hybrides discrets se sont révélés être effectivement des systèmes à transfert de charges, qui demeurent toutefois fragiles. Deux stratégies sont envisageables pour pallier à la décoordination d'un complexe de coordination : (i) l'attachement covalent direct du complexe de coordination sur les POMs (dans le cas présent de la métalloporphyrine, la fonctionnalisation covalente du motif porphyrine est possible) ; (ii) l'introduction d'une fonctionnalité polydentate sur les POMs, pour assurer une coordination plus forte par effet chélate. Une autre approche synthétique vers la construction de matériaux multi-fonctionnels, envisageable à partir de ces systèmes, impliquerait la décarbonylation de la métalloporphyrine par irradiation, permettant un contrôle séquentiel de l'édification. Cette stratégie pourrait cette fois mener à des polymères de coordination et/ou des copolymères.

I.5.3.b. Polymères

Hasenkopf, Ruhlmann *et al.*, cherchant à lier les sous-unités de manière covalente, ont récemment rapporté la formation d'un copolymère par électropolymérisation anodique en une seule étape.⁶⁰ Cette technique repose sur le fait que la polarisation d'une électrode peut suffire à induire une réactivité spécifique ; dans ce cas, l'attaque nucléophile de l'azote de l'anneau pyridyl, appartenant à un POM bis-pyridyl $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHCO}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\}_2]^{3-}$, au niveau de la position *meso* d'une porphyrine de zinc, permet de produire des copolymères 1-D ou 2-D (selon les sites susceptibles de subir l'attaque, Figure I-8).

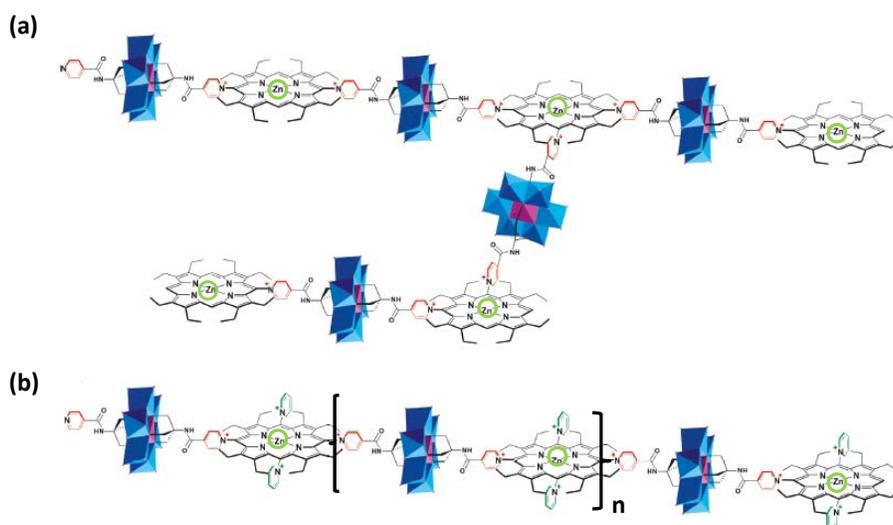


Figure I-8. Copolymères formés par électropolymérisation de, respectivement, (a) ZnOEP et (b) 5,15-ZnOEP(py)₂ avec le POM bis-fonctionnalisé par des motifs pyridyls.

La caractérisation électrochimique des films polymériques formés sur l'électrode ITO a montré des processus irréversibles et des sites de réduction (motif pyridyl sur le POM) indépendants. L'absorption électronique, réalisée sur les films, a montré un déplacement bathochromique de l'absorbance, entre le monomère et le polymère, comme attendu selon la « théorie de couplage des excitons ». Ces polymères, stables en solution, présentent une extinction de fluorescence totale de la porphyrine par le POM, attribué à un transfert d'énergie ou d'électron. L'activité photocatalytique de ces nouveaux copolymères a été démontrée par la réduction d'ions Ag(I) en nanoparticules de Ag(0), à la lumière, dans des conditions ambiantes et utilisant le propan-2-

ol comme donneur sacrificiel d'électron. Cette méthodologie ouvre la voie pour une famille diversifiée de copolymères à base de POMs, présentant des propriétés modulables et des applications en photocatalyse et en dépollution.

Les polymères de coordination utilisés dans les matériaux multifonctionnels le sont généralement en raison de leurs propriétés physiques (photomagnétisme, électrochromisme/photochromisme). Des polymères de coordination d'un nouveau genre, utilisant Pd(II) pour lier des unités POMs bis-fonctionnalisés par un motif 4-pyridine, ont été rapportés.⁶¹ Le motif de coordination $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, souvent utilisé en chimie supramoléculaire pour diriger les processus d'auto-assemblage, a été choisi pour sa configuration *trans* et pour la labilité relative du palladium(II) envers les ligands monodentates. Des gels biréfringents, thermiquement stables et dont l'aspect a pu être modifié par le choix des co-solvants, ont été obtenus. Le comportement biréfringent de ces gels, en accord avec un ordre anisotrope du matériau, pourrait provenir d'un alignement de chaînes polymériques forcé par des interactions intermoléculaires croissantes au cours du processus de gélification. En conclusion, ce travail a montré que le design d'unités préformées, de réactivités et de géométries adaptées, peut conduire à la structure finale prédite : un polymère de coordination linéaire, aux propriétés physiques modulables.

À la recherche de nouveaux matériaux hybrides et de réseaux supramoléculaires construits à l'aide de forces intermoléculaires (principalement par liaisons hydrogène et empilement π) à base de POMs, Wang *et al.* ont rapporté des nanostructures prometteuses possédant un site de coordination vacant.⁶² Le greffage de la partie organique est effectué par « extension » de la structure polyoxométallique : un oxo-complexe métallique introduit un motif pyridyl pouvant complexer un autre métal. C'est le cas, par exemple, de la brique moléculaire $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CO}_2)_2[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{CrMo}_6\text{H}_6\text{O}_{24}]$, bis-fonctionnalisée par un motif pyridyl, qui possède ainsi une configuration *trans*, adéquate pour la construction de plus larges assemblages. La coordination de ces espèces « étendues » n'a pas été rapportée à ce jour. Cependant, l'intégration de complexes de métaux de transition 3d et de lanthanides conduirait à des familles intéressantes d'hybrides, avec des

applications potentielles liées aux propriétés intrinsèques des sous-unités constituantes (électronique, magnétique et optique).

I.6. Auto-assemblages dirigés par le mode de coordination et par le métal : vers des assemblages multi-fonctionnels de géométrie contrôlée

La construction de systèmes multi-fonctionnels, moléculaires ou étendus, requiert une certaine robustesse. Parmi le panel d'interactions existantes, la liaison covalente est la plus forte. Elle assure une connexion durable en donnant naissance à des systèmes inertes sur les plans cinétiques et thermodynamiques. Cependant, la formation d'une telle liaison nécessite souvent un travail synthétique important, allant parfois jusqu'à en limiter les applications pratiques. Intermédiaire entre la liaison covalente et les interactions supramoléculaires, plus faibles, se trouve la liaison covalente de coordination (liaison *dativ*e ou liaison iono-covalente). Sa réversibilité inhérente permet un auto-assemblage de briques moléculaires pré-organisées, tout en offrant la force de cohésion nécessaire à l'obtention de systèmes robustes. De plus, la liaison de coordination métal-ligand assure une directionnalité à l'édifice construit. La diversité de géométries de coordination possibles permet également une certaine liberté dans le design d'architectures pré-déterminées et bien définies.

On trouve plusieurs définitions du terme « auto-assemblage » dans la littérature.³⁰ Dans le cadre de notre projet, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la définition formulée par Hamilton : “the noncovalent interaction of two or more molecular subunits to form an aggregate whose novel structure and properties are determined by the nature and positioning of the components”.⁶³ Stang *et al.* ont établi les critères de base de l'auto-assemblage supramoléculaire dirigé par le métal (« metal-mediated supramolecular self-assembly ») : (a) les interactions de coordination doivent assurer la cohésion des unités auto-assemblées ; (b) l'assemblage des sous-unités, conduisant à de plus larges structures, doit être sélective et les sous-unités doivent se coordonner de manière coopérative pour former l'ensemble le plus stable ; (c) les assemblages sont caractérisés par leurs propriétés,

différentes de celles de leurs composants individuels ; (d) les assemblages sont discrets plutôt qu'infinis. Les systèmes auto-assemblés sont habituellement thermodynamiquement favorisés, par rapport aux systèmes oligomériques ou polymériques (en raison de gains, respectivement, enthalpique et entropique). En plus de faciliter la construction de l'édifice, l'incorporation de métaux peut influencer significativement les propriétés, comme par exemple les processus de transfert d'énergie et/ou d'électron : (i) le large choix de métaux permettant, pour un même mode de coordination, de moduler précisément les propriétés photophysiques ; (ii) la morphologie de l'assemblage photoactif, influençant également la migration d'énergie de manière considérable,⁶⁴ ce qui rend nécessaire le contrôle de l'organisation 3-D globale.

L'édification « bottom-up » de systèmes moléculaires nanométriques requiert une méthodologie convergente efficace, tel que l'auto-assemblage dirigé par le métal : l'assemblage de briques moléculaires est conduit par la géométrie et la réactivité pré-déterminées de ces entités, pour conduire à une architecture supramoléculaire discrète et bien définie. Dans le cadre de notre étude, nous utiliserons les principes de l'auto-assemblage dirigé par le métal pour construire des systèmes robustes et bien déterminés, vers des matériaux multi-fonctionnels.

I.7. Objectif de ce travail de thèse

L'objectif de ce travail de thèse a été d'utiliser des complexes de coordination de métaux de transition pour photoactiver chimiquement des polyoxométallates. Les systèmes hybrides covalents envisagés (Figure I-9), du type D-P-A-CAT (D = donneur d'électrons ; P = pont ; A = accepteur d'électrons ; CAT = catalyseur redox), ont pour but de modéliser un système LHD pour : (i) une absorption dans le visible (rôle de D) ; (ii) un transfert de charge de D vers A, à travers P (résultant en une photoactivation chimique) ; (iii) une accumulation de charges sur A, suivie d'une décharge multi-électronique au contact de CAT et de H⁺, conduisant à la formation de H₂. Nous visons des systèmes covalents pour diriger vectoriellement les transferts de charges et éviter les processus retour, ainsi que pour contrôler le ratio A : D

et l'arrangement spatial des sous-unités. L'assemblage des sous-unités, dirigé par le métal et les motifs de coordination, représente pour nous un outil privilégié de construction.

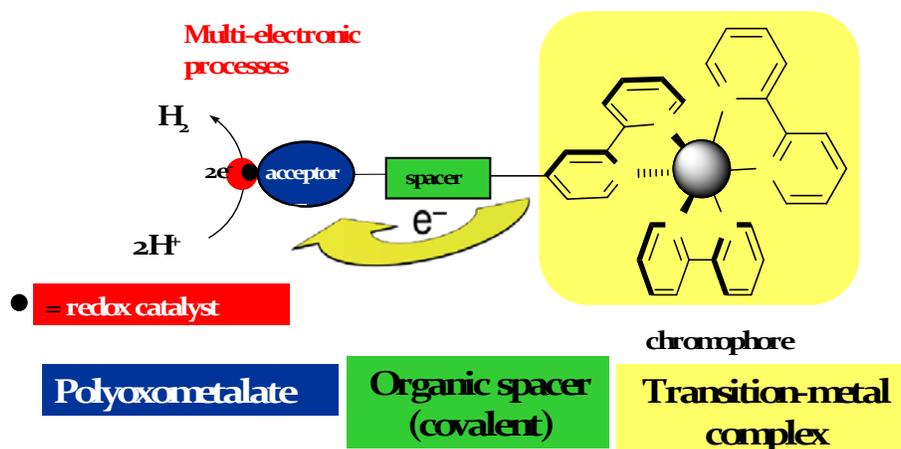


Figure I-9. Système cible D-P-A-CAT : hybride covalent comprenant un chromophore (D), un espaceur organique (P), un accepteur d'électron (A) et un catalyseur redox (CAT).

L'édification du système D-P-A-CAT pour la production de H_2 impose certaines restrictions sur le plan redox (Figure I-10 et Figure I-11) et requiert de cibler : (i) un A ayant un potentiel redox compris entre les couples redox $Ru^{3+}/^*Ru^{2+}$ et $^*Ru^{2+}/Ru^+$; (ii) un CAT ayant un potentiel redox **à la fois** : (i) compris entre les couples $Ru^{3+}/^*Ru^{2+}$ et $^*Ru^{2+}/Ru^+$; (ii) supérieur au potentiel redox du couple POMox/POMred ; (iii) inférieur au potentiel du couple H^+/H_2 (raisonnement simplifié et qualitatif qui ne tient pas compte des processus redox multi-électroniques du POM ; l'accumulation de deux électrons sur le POM est *a priori* nécessaire pour la production de H_2).

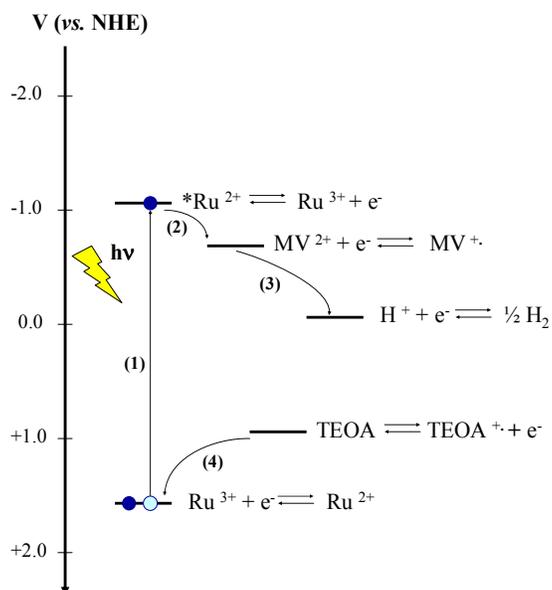


Figure I-10. Illustration du principe de la production de H₂ par le système moléculaire rapporté par Lehn (référence 18a), vu sur le plan redox.

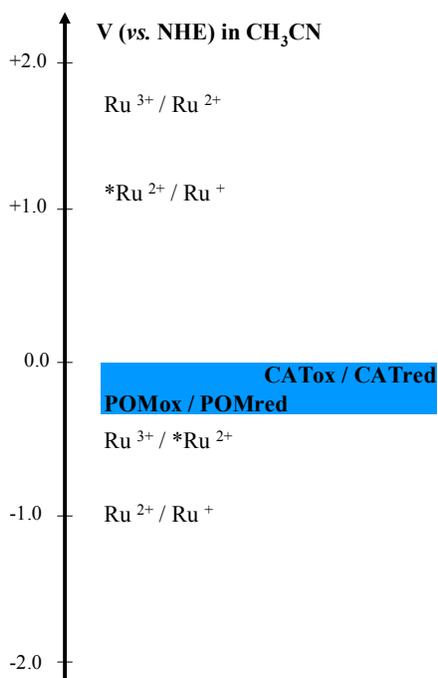


Figure I-11. Échelle de potentiels redox illustrant, en bleu, la zone de potentiels visée pour le POM/réservoir d'électrons et pour le catalyseur redox. La condition suivante est requise : $E^\circ(\text{POM ox/POM red}) < E^\circ(\text{CATox/CATred}) < E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$.

Références Chapitre I

- ¹ Sommet « Copenhague 2009 », convoqué par l'O.N.U., sur le thème du changement climatique.
- ² World Energy Assessment, overview **2004**, p30, dirigé par l'O.N.U. (<http://www.energyandenvironment.undp.org/undp/index.cfm?module=Library&page=Document&DocumentID=5027>, date de consultation: 18 janvier 2010).
- ³ (a) Hoffert, M.; Caldeira, K.; Jain, A.; Haites, E.; Harvey, L.; Potter, S.; Schlesinger, M.; Wigley, T.; Wuebbles, J. *Nature* **1998**, 395, 881; (b) Lewis, N.; Nocera, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, 43, 15729.
- ⁴ (a) *Inorg. Chem.* **2005**, 44, numéro thématique "Solar and Renewable energy"; (b) *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, numéro thématique "Renewable Energy"; (c) Numéro thématique "Artificial Photosynthesis and Solar Fuels" **2009**, 42; (d) Numéro thématique "Harnessing Energy for a Sustainable World" *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132.
- ⁵ Esswein, A.; Nocera, D. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4022.
- ⁶ Barber, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 185.
- ⁷ Nocera, D. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10001.
- ⁸ (a) Huynh, M.; Dattlenau, D.; Meyer, T. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 457; (b) Alstum-Acevedo, J.; Brennaman, K.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6802.
- ⁹ Darwent, J. R.; Douglas, P.; Harriman, A.; Porter, G.; Richoux, M.-C. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 83.
- ¹⁰ (a) Krasna, A. *Photochem. Photobiol.* **1979**, 29, 267; (b) Harriman, A. *J. Photochem.* **1984**, 25, 33.
- ¹¹ Winter, M.; Brodd, R. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4245 et références citées.
- ¹² Jessop, P.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 259.
- ¹³ Rapport "Basic research needs for the Hydrogen Economy" du Département à l'Energie des U.S.A. (D.O.E.), **2003**.
- ¹⁴ Ogden, J. *Physics Today* **2002**, 55, 69.
- ¹⁵ Crabtree, G.; Dresselhaus, M.; Buchanan, M. *Physics Today* **2004**, 57, 39.
- ¹⁶ Site web du Département à l'Energie des U.S.A. (D.O.E.) – 'Office of Scientific and Technical Information', <http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp;jsessionid=97584D1345849F55CF1680E03A4746D3?purl=/752152-JsQXqJ/native/>, consulté le 20 janvier 2010.
- ¹⁷ Artero, V.; Fontecave, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1518.
- ¹⁸ (a) Lehn, J.-M.; Sauvage, J.-P. *Nouv. J. Chim.* **1977**, 1, 449; (b) Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2004**, 9, 719; (c) Ekambaram, S. *J. Alloys & Compounds* **2008**, 448, 238.
- ¹⁹ Cf. références du Chapitre IV.
- ²⁰ (a) Proust, A. *Actualité Chimique* **2000**, 7-8, 55 et références citées; (b) Gouzerh, P.; Che, M. *Actualité Chimique* **2006**, 298, 9; (c) Carabineiro, H.; Villanneau, R.; Carrier, X.; Herson, P.; Lemos, F.; Ribeiro, F. R.; Proust, A.; Che, M. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1915; (d) Villanneau, R.; Carabineiro, H.; Carrier, X.; Thouvenot, R.; Herson, P.; Lemos, F.; Ribeiro, F. R.; Che, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12465.
- ²¹ (a) Pope, M. T. *Comprehensive Coordination Chemistry II* Elsevier Ltd., Oxford, UK, **2004**, vol.4, 635; (b) Yamase, T.; Pope, M. *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design* Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York, NY, **2002**; (c) *Chem. Rev.* **1998**, 98, numéro thématique sur les POMs.
- ²² Pope, M. T. *Hetero and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New-York, NY, **1983**.
- ²³ (a) Sadakane, M.; Steckhan, E. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 219; (b) Keita, B.; Belhouari, A.; Contant, R.; Nadjo, L. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série IIc: Chimie* **1998**, 1, 333; (b) Weinstock, I. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 389; (c) récemment : Protti, S.; Ravelli, D.; Fagnoni, M.; Albin, A.; *Chem. Comm.* **2009**, 7351.

- ²⁴ (a) Papaconstantinou, E. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 1; (b) Troupis, A.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, 9, 851.
- ²⁵ (a) Richardt, P.; Gable, R.; Bond, A.; Wedd, A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 703; (b) Gomez-Romero, P.; Cuentas-Gallegos, K.; Lira-Cantu, M.; Casan-Pastor, N. *J. Mat. Sci.* **2005**, 40, 1423.
- ²⁶ (a) Ioannidis, A.; Papaconstantinou, E. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 439; (b) Muradov, N.; T-Raissi, A. *J. Solar Energy Engineering* **2006**, 326; (c) Yamase, T.; Cao, X.; Yazaki, S. *J. of Mol. Cat. A: Chemical* **2007**, 262, 119.
- ²⁷ (a) Descalzo, A.; Martinez-Manez, R.; Sancenon, F.; Hoffmann, K.; Rurack, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5924; (b) Wang, M.; Xu, G.; Zhang, Z.; Guo, G. *Chem. Comm.* **2010**, 46, 361; (c) Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3559; (d) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334; (e) Horiuchi, S.; Tokura, Y. *Nature Mater.* **2008**, 7, 357; (f) Hong, M. *Cryst. Gr. & Des.* **2007**, 7, 10; (g) Fukuzumi, S.; Kojima, T. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1427.
- ²⁸ Yamase, T. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 307; (b) Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. J. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 273; (c) Casan-Pastor, N.; Gomez-Romero, P. *Frontiers in Bioscience* **2004**, 9, 1759; (d) Ernest, A.; Makowski, O.; Kowaleska, B.; Miecznikowski, K.; Kuksza, P. *Bioelectrochemistry* **2007**, 71, 23.
- ²⁹ (a) Natarajan, S.; Mandal, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4798; (b) Andres, P.; Schubert, U. *Adv. Mat.* **2004**, 16, 1043; Dobrawa, R.; Wurthner, F. *J. Polym. Sci.: Part A : Polym. Chem.* **2005**, 43, 4981; (c) Maji, T.; Kitagawa, S. *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 2155; (d) Cooke, M.; Chartrand, D.; Hanan, G. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 903.
- ³⁰ Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853.
- ³¹ (a) Keyes, T.; Gicquel, E.; Guerin, L.; Forster, R.; Hultgren, V.; Bond, A.; Wedd, A. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7897; (b) Seery, M.; Guerin, L.; Forster, R.; Gicquel, E.; Hultgren, V.; Bond, A.; Wedd, A.; Keyes, T. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 7399.
- ³² Piepenbrink, M.; Triller, M.; Gorman, N.; Krebs, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2523.
- ³³ Miras, H.; Wilson, E.; Cronin, L. *Chem. Comm.* **2009**, 1297.
- ³⁴ Proust, A.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P. *Chem. Commun.* **2008**, 1837.
- ³⁵ Numéro thématique MOFs *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38. Par exemple, Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1213.
- ³⁶ (a) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670; (b) Yaghi, O. M. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 92.
- ³⁷ Johnson, B.; Geers, S.; Brennessel, W.; Young, V.; Stein, A. *Dalton Trans* **2003**, 4678.
- ³⁸ Dolbecq, A.; Mellot-Draznieks, C.; Mialane, P.; Marrot, J.; Férey, G.; Sécheresse, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3009.
- ³⁹ Han, J.; Hardcastle, K.; Hill, C. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2598.
- ⁴⁰ Han, J.; Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15094.
- ⁴¹ Bar-Nahum, I.; Cohen, H.; Neumann, R. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3677.
- ⁴² Voir par exemple (hybride avec Fe(III)): Mirkhani, V.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Rasouli, N. *Catalysis Communications*, **2008**, 9, 2171.
- ⁴³ Bar-Nahum, I.; Neumann, R. *Chem. Comm.* **2003**, 2690.
- ⁴⁴ Par exemple : Kuhn, A.; Anson, F. *Langmuir* **1996**, 12, 5481.
- ⁴⁵ (a) Ouahab, L.; Golhen, S.; Triki, S. "Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications" Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Neth. **2001**, 205; (b) Clemente-Juan, J.; Clemente-Leon, M.; Coronado, E.; Galan-Mascaros, J.; Gimenez-Saiz, C.; Gomez-Garcia, C. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série IIc: Chimie* **1998**, 1, 305; (c) Coronado, E.; Gimenez-Saiz, C.; Gómez-García, C. J.; Capelli, S. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3022; (d)

-
- Coronado, E.; Gimenez-Saiz, C.; Gomez-Garcia, C. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, 1776.
- ⁴⁶ Stark, J.; Young, V.; Maatta, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2547.
- ⁴⁷ (a) Wei, Y.; Xu, B.; Barnes, C.; Peng, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4083; (b) Xu, L.; Lu, M.; Xu, B.; Wei, T.; Peng, Z.; Powell, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4129.
- ⁴⁸ Kang, J.; Nelson, J.; Lu, M.; Xie, B.; Peng, Z.; Powell, D. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6408.
- ⁴⁹ Xu, B.; Peng, Z.; Wei, Y.; Powell, D. *Chem. Comm.* **2003**, 2562.
- ⁵⁰ (a) Medlycott, E. A.; Hanan, G. S. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 133; (b) Medlycott, E. A.; Hanan, G. S. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1763.
- ⁵¹ (a) Lu, M.; Xie, B.; Kang, J.; Chen, F.-C.; Yang, Y.; Peng, Z. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 402; (b) Xu, B.; Lu, M.; Kang, J.; Wang, D.; Brown, J.; Peng, Z. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 2841.
- ⁵² Fay, N.; Hultgren, V.; Wedd, A.; Keyes, T.; Forster, R.; Leane, D.; Bond, A. *Dalton Trans.* **2006**, 4218.
- ⁵³ Yamase, T. *Catalysis Surveys from Asia* **2003**, 7, 203.
- ⁵⁴ Keita, B.; Kortz, U.; Roberto, L.; Holzle, B.; Brown, S.; Nadjo, L. *Langmuir* **2007**, 23, 9531.
- ⁵⁵ (a) Odobel, F.; Séverac, M.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Fosse, C.; Cannizzo, C.; Mayer, C.; Elliott, K.; Harriman, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3130; (b) Harriman, A.; Elliott, K.; Alamiry, M.; Le Pleux, L.; Séverac, M.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Fosse, C.; Cannizzo, C.; Mayer, C.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 5834; (c) Elliott, K.; Harriman, A.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Mayer, C.; Odobel, F. *Chem. Phys. Phys. Chem.* **2009**, 11, 8767.
- ⁵⁶ Yokoyama, A.; Kojima, T.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *Chem. Comm.* **2007**, 3997.
- ⁵⁷ Duffort, V.; Thouvenot, R.; Afonso, C.; Izzet, G.; Proust, A. *Chem. Comm.* **2009**, 6062.
- ⁵⁸ Agustin, D.; Dallery, J.; Coelho, C.; Proust, A.; Thouvenot, R. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 746.
- ⁵⁹ Allain, C.; Favette, S.; Chamoreau, L.-M.; Vaissermann, J.; Ruhlmann, L.; Hasenknopf, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3433.
- ⁶⁰ Schaming, D.; Allain, C.; Farha, R.; Goldmann, M.; Lobstein, S.; Giraudeau, A.; Hasenknopf, B.; Ruhlmann, L. *Langmuir* ASAP **2010**.
- ⁶¹ (a) Favette, S.; Hasenknopf, B.; Vaissermann, J.; Gouzerh, P.; Roux, C. *Chem. Comm.* **2003**, 2664; (b) Favette, S.; Hasenknopf, B. Thèse UPMC, **2006**.
- ⁶² An, H.; Xiao, D.; Wang, E.; Sun, C.; Xu, L. *J. Mol. Struct.* **2005**, 743, 117.
- ⁶³ Tecilla, P.; Dixon, R.; Slobodkin, G.; Alavi, D.; Waldeck, D.; Hamilton, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 9408.
- ⁶⁴ (a) Jiang, D.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10895; (b) Wakabayashi, Y.; Tokeshi, M.; Hibara, A.; Jiang, D.; Aida, T.; Kitamori, T. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4441.

Chapitre II

Complexes dinucléaires linéaires de Ru(II), modèles de chromophores dans les LHD

Effet du motif 1,3,5-triazine sur les propriétés électroniques et photophysiques

II.1. Complexes de Ru(II) - polypyridines : généralités et enjeux

II.1.1. Propriétés et applications dans les LHD

Les complexes de ruthénium(II) et de ligands polypyridines constituent une catégorie de composés particulièrement étudiée en tant que chromophores.¹ Ils offrent en effet des propriétés photophysiques avantageuses : une bonne absorption dans le visible, une gamme redox étendue, une bonne stabilité chimique, un temps de vie de l'état excité relativement long en conditions ambiantes (variable selon les systèmes – *vide infra*). De ce fait, de tels complexes sont utilisés dans l'approche bio-inspirée de construction de LHD visant à remplacer des chromophores naturels, tels que les chlorophylles- α et les β -caroténoïdes, situés dans le Photo-Système PSII. En effet, au sein des LHD, les chromophores doivent posséder deux spécificités essentielles, sans lesquelles le système ne saurait être efficace : (i) de bonnes propriétés d'absorption dans le visible (coefficient d'extinction molaire et rendement quantique suffisamment élevés) et de transfert d'énergie (*i.e.* capacité à entrer en interaction avec un accepteur d'énergie / d'électron) ; (ii) un temps de vie de l'état excité généré suffisamment grand, pour permettre d'effectuer ces transferts. Les facteurs de temps et d'espace ont ici une importance cruciale. Outre leur absorption dans le visible, les complexes de Ru(II)-polypyridines présentent un certain nombre d'avantages, par rapport à des complexes bio-inspirés de Mg par exemple. Bien que plus onéreux, les métaux de transition ont, au sein de complexes de coordination, des propriétés plus facilement modulables que les métaux alcalino-

terreux : dans le premier cas, une simple modification sur le ligand influence significativement les propriétés du système.

Pour un complexe de coordination en géométrie pseudo-octaédrique, plusieurs transitions sont possibles lors de l'absorption d'un photon (Figure II-1). La promotion d'un électron occupant une orbitale à caractère M, vers une orbitale à caractère L, selon un transfert de charge, est appelé transition MLCT (Metal-to-Ligand Charge Transfer). De même, une transition d'une orbitale à caractère L vers une orbitale à caractère M est qualifiée de transition LMCT (Ligand-to-Metal Charge Transfer). Une transition entre deux orbitales à caractère L est dite LC (Ligand-Centered), de même qu'une transition centrée sur le métal est qualifiée de MC (Metal-Centered).

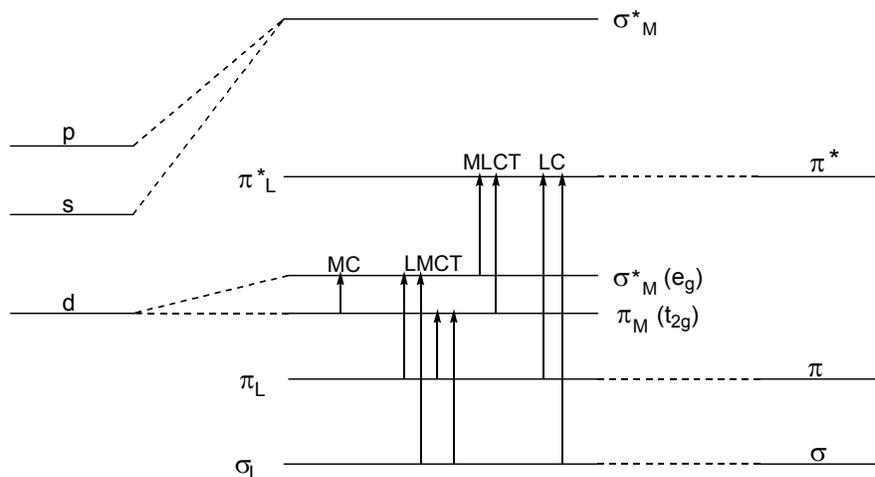


Figure II-1. Diagramme d'orbitales pour un complexe de coordination comprenant un métal de transition dans un champ de ligands de géométrie pseudo-octaédrique (cas général) (référence 2).

Dans le cas d'un complexe de Ru(II), de configuration d^6 , dans un champ pseudo-octaédrique de ligands créé par des ligands de type polypyridines, l'absorption de lumière visible entraîne une transition de type MLCT, de l'état fondamental GS (Ground-State) vers l'état excité singulet $^1\text{MLCT}$ (Figure II-2). En général, cet état excité singulet relaxe rapidement vers un état excité triplet $^3\text{MLCT}$ (*via* un processus dit « Inter-System-Crossing » (ISC)), lequel peut être émissif, selon la nature du système. En effet, les processus d'émission entrent en compétition avec des processus de désexcitation non-radiatifs. Ces derniers,

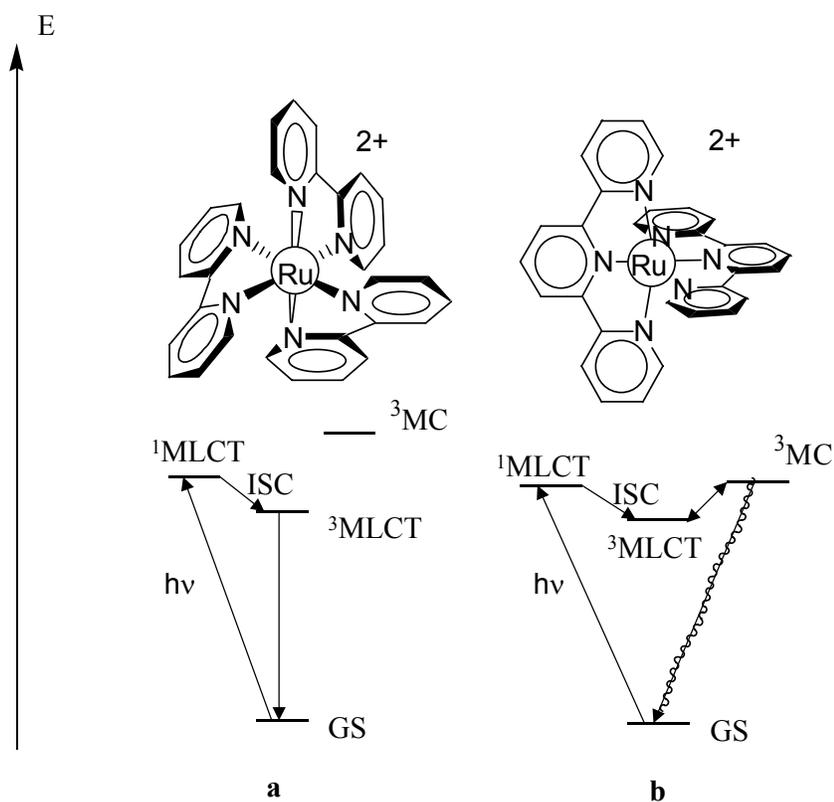
toujours présents, sont responsables de la dissipation d'énergie du système. Selon les cas (la disposition relative des courbes d'énergie potentielle des différents niveaux énergétiques est ici très importante), l'un primera sur l'autre et l'on observera, ou non, la luminescence du complexe.

Pour concurrencer efficacement les processus non-radiatifs, et ainsi permettre un transfert d'énergie (ou d'électron) vectoriel vers un accepteur adéquat, beaucoup d'efforts continuent d'être fournis quant à l'optimisation du temps de vie de l'état excité $^3\text{MLCT}$ (*vide infra* – section **II.1.2.**).

Les dyades linéaires comptent parmi les assemblages supramoléculaires structurellement les plus adaptés pour l'étude des propriétés de transfert d'énergie vectoriel intramoléculaire (*vide infra* – section **II.1.3.**). La plupart de ces systèmes contiennent des ligands tridentates de type tpy (2,2':6',2''-terpyridine) qui coordonnent un cation métallique en géométrie octaédrique. Le choix du motif tpy s'explique par la possibilité d'obtenir des espèces achirales, même dans le cas de ligands substitués (dans le cas de substitutions symétriques quand il s'agit de polysubstitutions, ou bien de substitutions en position 4' quand il s'agit de monosubstitutions). Cela facilite grandement le travail de synthèse et de caractérisation des systèmes, par rapport aux analogues de type bpy (2,2'-bipyridine) qui conduisent à des mélanges de diastéréomères difficiles à purifier. On assure ainsi une directionnalité au système, en plus d'un contrôle structural de l'édifice.³ Si le motif tpy offre des avantages sur les plans structural et synthétique, il présente cependant un désavantage sur le plan photophysique : le champ de ligands plus faible, créé par le motif tpy, réduit le gap énergétique entre les niveaux $^3\text{MLCT}$ et ^3MC .⁴ Il en résulte un « quenching » de la luminescence du complexe. En effet, dans le motif structural $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ deux atomes N, appartenant à la même tpy et situés en position *trans*, forment un angle N-Ru-N moyen de 159° (en raison des contraintes stériques imposées par le ligand tridentate). Dans le motif structural $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, les atomes N situés en position *trans* appartiennent forcément à deux ligands bidentates différents, et la géométrie obtenue se rapproche davantage d'un octaèdre parfait (angle N-Ru-N moyen de 173°).⁵ De ce fait, le champ créé par les ligands tpy est réduit (par rapport à celui

créé par les ligands bpy), et l'état à caractère $dd\ s$ en trouve stabilisé, diminuant ainsi le gap énergétique entre les états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC . L'état ^3MC devient alors thermiquement accessible à partir de l'état $^3\text{MLCT}$: la désexcitation non-radiative, de l'état ^3MC vers l'état fondamental (par conversion interne et désexcitation entre niveaux vibrationnels successifs), est dans ce cas favorisée.^{1,6} La prépondérance des processus non-radiatifs sur les processus radiatifs est donc responsable de la spectaculaire extinction de luminescence, observée en comparant les temps de vie de l'état excité triplet, avec $\tau = 850\text{ ns}^1$ pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $\tau = 0.25\text{ ns}$ pour $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, à température ambiante (t.a.) (Figure II-2).⁷

Figure II-2. Comparaison des diagrammes de Jabolonski pour les complexes : (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et (b) $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$.



II.1.2. Enjeux : optimisation du temps de vie de l'état excité et des propriétés de transfert d'énergie intramoléculaire

Pour remédier à ce problème, plusieurs stratégies ont été explorées, chacune reposant sur la stabilisation / déstabilisation des états énergétiques du complexe.⁸ Il est ainsi possible : (i) de recourir à l'*effet bichromophorique* (l'introduction d'un chromophore organique supplémentaire possédant un état triplet non-émissif et énergétiquement proche de l'état $^3\text{MLCT}$ provoque l'établissement d'un équilibre entre ces deux états voisins, lequel prolonge le temps de vie de l'état excité) ; (ii) d'incorporer sur le ligand tpy des substituants aromatiques en arrangement coplanaire (portant des substituants à caractère électro-donneur ou -accepteur), qui vont influencer les niveaux énergétiques des états $^3\text{MLCT}$ et/ou ^3MC ⁹ ; (iii) de protoner des sites de coordination vacants, modulant ainsi les niveaux énergétiques et les propriétés photophysiques;¹⁰ (iv) d'ajuster le site et l'angle de coordination du ligand sur le métal, dans le but d'approcher au plus près une géométrie de coordination octaédrique.¹¹

Des études précédentes ont montré que l'introduction d'un motif de type bis(pyridyl)-1,3,5-triazine (taz), sur l'un des ligands tridentates coordonnant le métal, permet de stabiliser l'état $^3\text{MLCT}$ en raison de son caractère électro-déficient et de sa coplanarité avec les cycles aromatiques voisins. Cette coplanarité augmente le recouvrement π entre les orbitales des anneaux aromatiques et accroît la délocalisation des électrons.¹² Le motif taz, étant meilleur π -accepteur que tpy, a donc pour effet de stabiliser les orbitales à caractère L. Il en résulte une diminution de l'énergie des transitions MLCT. La présence d'un second ligand taz sur le métal (cas d'un complexe homoleptique, vs. un complexe hétéroleptique) stabilise davantage les orbitales centrées sur le métal, conduisant à une stabilisation significative de l'état MC, ce qui entraîne un « quenching » de luminescence pour les complexes homoleptiques. Pour accroître le temps de vie de l'état excité, il faut donc privilégier une coordination de type hétéroleptique tpy/taz, plutôt qu'une coordination homoleptique.

Si, pour augmenter τ , il est nécessaire de diminuer l'accessibilité de l'état ^3MC à partir de l'état $^3\text{MLCT}$, il faut cependant prendre garde à ce que le niveau

énergétique de l'état $^3\text{MLCT}$ ne soit pas trop bas. En effet, plus l'état $^3\text{MLCT}$ se rapproche de l'énergie de l'état fondamental, et plus la transition directe de l'état $^3\text{MLCT}$ vers l'état fondamental est favorisée (selon la « loi du gap énergétique » - « Energy Gap Law »), conduisant par là même à une diminution significative de τ .^{3b,13} Meyer *et al.* ont toutefois montré qu'une délocalisation accrue du système permet de minimiser la distorsion entre état fondamental et état excité, réduisant ainsi la contribution de cette transition directe (Figure II-3).¹⁴

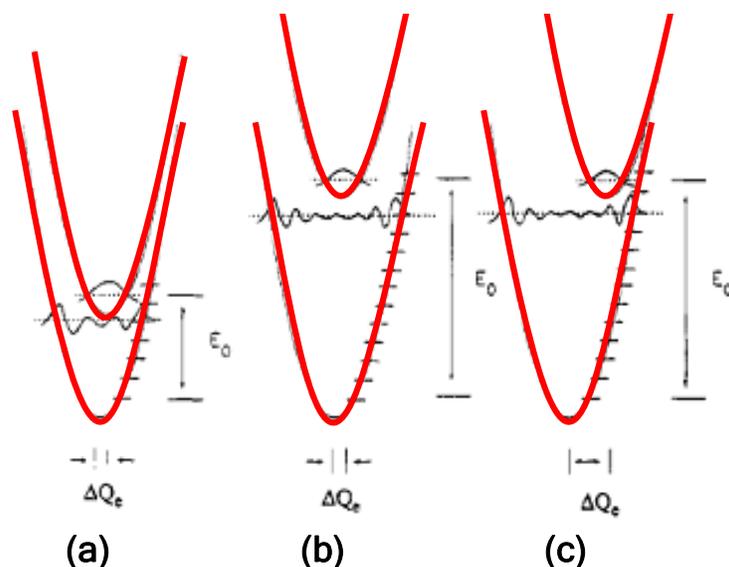


Figure II-3. Diagramme des énergies potentielles et des modes vibrationnels associés à deux états illustrant l'effet du gap énergétique (A-B) et de la distorsion par rapport à la position d'équilibre (B-C) sur le recouvrement des fonctions d'ondes (référence 14).

Bien que les ligands tridentates *tpy* permettent de contourner les problèmes structuraux des édifices, cela se fait au détriment des propriétés photophysiques. La mise en œuvre de nouvelles ruses, visant à contourner ces difficultés, est nécessaire.

II.1.3. Chromophores capables de transferts vectoriels : dyades linéaires

Dans l'optique d'étudier les transferts intramoléculaires au sein de systèmes à composants multiples, Sauvage *et al.* ont proposé de distinguer deux types de systèmes (référence 3d, Figure II-4) : les *molécules larges* (espèces

moléculaires) et les *supramolécules* (espèces supramoléculaires). Selon les auteurs, les comportements des deux types de systèmes sont à distinguer sur les plans photochimique et électrochimique, en raison de la différence de communication entre les sous-unités constituantes. Dans le cas des *molécules larges*, les propriétés sont globales (en raison d'une forte interaction entre composants), tandis que, pour les *supramolécules*, on observe la conservation des propriétés intrinsèques des sous-unités constitutives (en raison de la faible interaction entre sous-unités). Dans les espèces supramoléculaires, la localisation des phénomènes photochimiques et électrochimiques sur des sous-unités spécifiques permettrait d'assurer une certaine détermination et une directionnalité aux processus, tant sur le plan du temps et que de l'espace. Cette caractéristique est importante dans l'édification de systèmes LHD fonctionnels.

En effet, les sous-unités photoactives des assemblages polynucléaires de métaux de transition sont connectées par des ligands ditopiques dits *pontants*, souvent organiques. Le pont possède une structure modulaire issue de la séquence des sous-unités constitutives (sites de coordination et espaceurs), en interaction plus ou moins importante. En ce qui concerne le design du système, les ligands doivent donc être choisis avec soin car ceux-ci conditionnent : (i) les propriétés redox et spectroscopiques, de par leur coordination directe au métal ; (ii) la structure de l'assemblage, de par leur géométrie ; (iii) la communication électronique entre sous-unités, de par leur nature chimique. Ces paramètres sont importants pour générer des processus de transfert d'énergie/de charge photoinduits et pour les moduler.

Dans le cas des espèces supramoléculaires, les transferts entre sous-unités sont de plusieurs sortes. En accord avec l'optique d'absorption et de conversion d'énergie des LHD, on s'intéresse uniquement aux *transferts d'électron et d'énergie*.

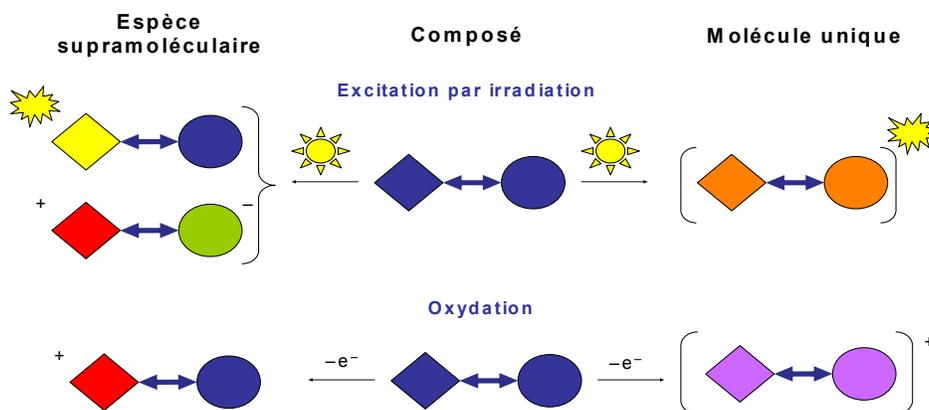


Figure II-4. Transferts d'énergie ou d'électrons au sein d'une espèce supramoléculaire vs. une molécule large, selon les définitions et concepts proposés par Sauvage *et al.* (référence 3d). Dans cette optique : au sein d'un système supramoléculaire, les processus sont considérés localisés en fonction de la nature des sous-unités ; dans le cas d'une molécule large, les processus sont considérés délocalisés sur tout le système.

Considérons une espèce supramoléculaire du type P-L-Q où P = photosensibilisateur/ chromophore (dans son état excité *P est potentiellement donneur d'électron ou d'énergie – ou bien accepteur selon les cas), L = ligand pontant assurant une connexion covalente entre sous-unités et Q = « quencher » (*i.e.* accepteur d'électron ou d'énergie – ou bien donneur selon les cas, la fonction observée de Q étant complémentaire à celle de P, en tant que « quencheur »). Lors de l'interaction de ce système avec la lumière, les processus potentiels à considérer sont les suivants (présentés en Figure II-5).

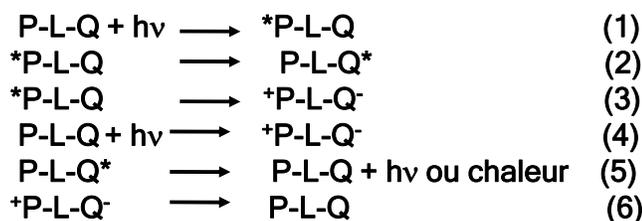


Figure II-5. Processus de transferts potentiels au sein d'une espèce supramoléculaire du type P-L-Q en interaction avec la lumière : l'excitation de P-L-Q par absorption lumineuse $h\nu$ (1) peut être suivie d'un transfert d'énergie (2) ou d'un transfert d'électron (lequel génère un état de charges séparées) (3). Le transfert d'électron dit *optique* peut intervenir directement, sans passer par l'état excité *P-L-Q (4). En l'absence d'interaction avec d'autres espèces, le transfert d'énergie est suivi de la dissipation de l'énergie absorbée, de manière radiative ($h\nu'$) ou non-radiative (chaleur) (5), tandis que le transfert d'électron est suivi de la recombinaison thermique des charges générées (6) (référence 3d).

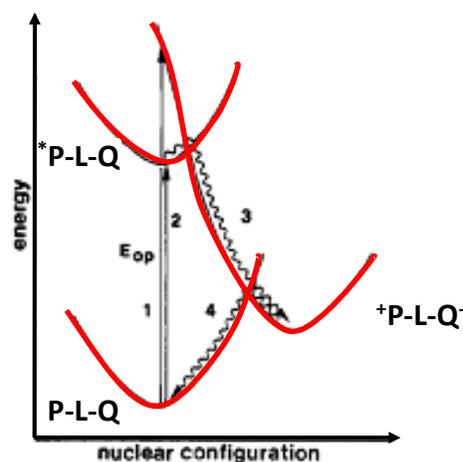


Figure II-6. Représentation illustrant les différents types de transfert d'électron possibles dans le cas de supramolécules : transfert *optique* (1), transfert *photoinduit* (2 et 3) et transfert *thermique* (4) (référence 3d).

Généralement, les processus de transfert d'énergie et d'électron sont présents simultanément dans un même système, et peuvent entrer en compétition. Selon les cas, la contribution de l'un l'emporte sur l'autre ou non. On distingue les processus radiatifs et les processus non-radiatifs. En ce qui concerne les processus au sein de systèmes supramoléculaires à composants multiples, nous nous intéresserons ici exclusivement aux processus non-radiatifs parmi lesquels se trouvent : *Electronic Energy Transfer (EEnT)* et *Photo-Induced Electron Transfer (PET)* (Figure II-6). Pour un design efficace de systèmes fonctionnels, il est non seulement important d'identifier les processus intramoléculaires ayant cours, mais également comprendre leurs mécanismes et les paramètres qui les déterminent.

PET peut s'effectuer par :

1) mécanismes d'échanges : (i) par « sphère externe », reposant sur la réorganisation de la sphère de solvation et l'accommodation des distances et angles inter-atomiques au sein d'un complexe « précurseur », selon la théorie Marcus-Hush ; (ii) par « sphère interne », qui comporte, en plus, la formation d'un complexe « précurseur » ponté, le ligand pontant assurant le lien entre les deux centres.

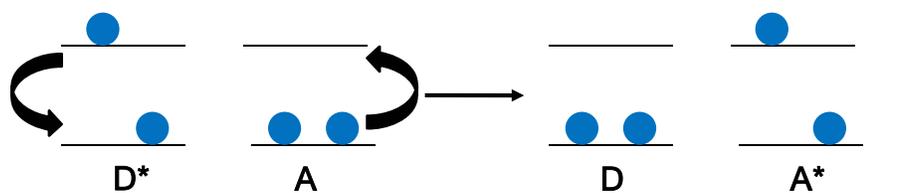
2) mécanisme de « super-échange » à travers le ligand, pour lequel le ligand pontant joue le rôle de médiateur entre le donneur et l'accepteur. Ce mécanisme présente des similitudes avec le mécanisme d'échange par « sphère

interne ». Cependant, la distance entre les centres métalliques est significativement plus importante : de ce fait, l'efficacité de ce mécanisme repose sur la capacité des orbitales du pont à assurer la médiation, sur le plan énergétique. En effet, des ponts pour lesquels les orbitales frontières ne sont pas énergétiquement accessibles depuis les orbitales du donneur et de l'accepteur, vont jouer le rôle d'isolant et le seul transfert possible se fera par « effet Tunnel ». Dans le cas des ponts phénylènes, leur fort caractère σ donneur et leur nature conjuguée en font de bons connecteurs pour le mécanisme de super-échange. Un critère de symétrie des orbitales impliquées dans les processus d'échange est également décisif.

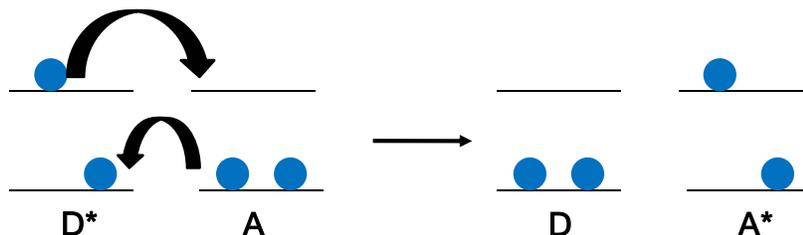
EEnT peut s'effectuer selon deux mécanismes distincts (Figure II-7) :

1) mécanisme *coulombien dit de Förster* : interaction dipôle-dipôle, à travers l'espace. L'interaction peut être efficace sur une grande distance, ce mécanisme présentant une dépendance en $1/r^6$ vis-à-vis de la distance donneur-accepteur.

2) mécanisme *d'échange d'électrons dit de Dexter* : interaction qui nécessite un recouvrement orbitalaire et dépend de la distance donneur-accepteur. Cette interaction peut être visualisée comme l'échange simultané de deux électrons entre le donneur et l'accepteur, et demeure en accord avec les règles de sélection. Cette dernière caractéristique favorise ce mécanisme dans les cas où des états de spin interdits sont impliqués. C'est le cas pour la plupart des complexes de métaux de transition impliquant un état émissif triplet. On s'attendra donc à un transfert d'énergie par mécanisme d'échange de Dexter, la vitesse du processus dépendant de la nature du pont (comme pour le mécanisme de « super-échange », l'efficacité dépend de la capacité des orbitales du pont à assurer la médiation entre sous-unités : pour des ponts modulaires et longs, l'interaction diminuera exponentiellement avec l'accroissement de la distance).



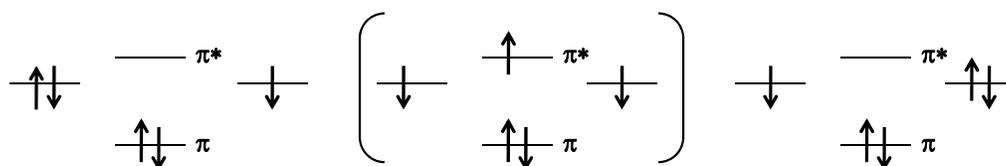
Transfert d'énergie par mécanisme de Förster (interaction dipôle-dipôle)



Transfert d'énergie par mécanisme de Dexter (transfert double d'électrons)

Figure II-7. Transfert d'énergie *via* les mécanismes de Förster et de Dexter (référence 15).

(a) Transfert d'électron par mécanisme de superéchange *via* la LUMO



(b) Transfert de trou par mécanisme de superéchange *via* la HOMO

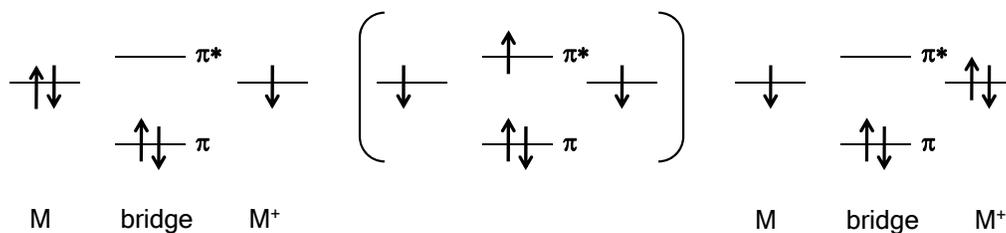


Figure II-8. Transfert d'électron *via* le mécanisme de *superéchange* procédant par transfert d'électron (a) ou par transfert de lacune (b) *via* les orbitales π/π^* du ligand (référence 15).

Des espaceurs rigides sont généralement préférables à des espaceurs flexibles, du point de vue du contrôle structural. Cela dit, un transfert à travers l'espace peut éventuellement bénéficier davantage d'un espaceur plus flexible, lequel autorise des conformations où les sous-unités sont rapprochées l'une de l'autre. Dans un ligand pontant ditopique, tel que **II.3** (Figure II-10), les propriétés de réduction (cf. section **II.2.3.**) reposent sur les deux orbitales

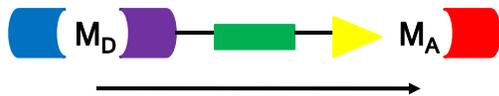
moléculaires LUMO et LUMO+1, plus ou moins proches en énergie selon les systèmes. Dans le cas de ponts fortement donneurs σ et fortement conjugués, tels que **II.3**, les orbitales HOMO et LUMO du pont sont assez proches en énergie des orbitales HOMO/LUMO des donneurs/accepteurs d'électron (énergie), permettant ainsi au pont de conduire les charges/l'énergie comme un fil moléculaire, *via* un mécanisme dit de superéchange (Figure II-8).¹⁶

Une voie alternative vers la concentration d'état photo-excités repose sur l'augmentation du nombre de centres photosensibles, ce qui permettrait d'augmenter la probabilité d'absorption. Les assemblages de type dendrimères¹⁷ en sont l'idée poussée à l'extrême, mais leur charge élevée et la difficulté de contrôle, tant sur les constituants que sur leur arrangement spatial respectif, rend difficile la mise en place de systèmes efficaces : la recombinaison de charges et la répulsion d'accepteurs d'électrons chargés positivement (tel le méthyl viologène MV^{2+} - *N,N'*-diméthyl-4,4'-bipyridinium) sont des problèmes qu'il faut soigneusement considérer. Par contre, une disposition linéaire des centres photosensibles permettrait une de type « fil moléculaire » (« on-end approach »)¹⁸ : le donneur serait en contact seulement avec un centre terminal et l'accepteur avec le centre terminal opposé, lequel recevrait l'énergie collectée le long de la structure. Une telle minimisation des répulsions électrostatiques, combinée à une augmentation de l'absorption avec la longueur de chaîne, constitue une approche intéressante dans la construction des LHD, tant que l'on parvient à assurer un transfert efficace sur de longues distances.

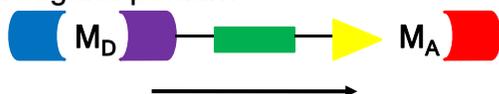
Les complexes dinucléaires constituent des modèles adaptés et relativement « simples » pour l'étude des mécanismes d'interaction entre état fondamental et état excité (Figure II-9). Dans ces systèmes supramoléculaires se posent les questions essentielles quant à la détermination de : (i) la nature des processus de transfert entre les sous-unités (transfert d'énergie *vs.* transfert d'électron), et leur modulation par divers paramètres (ligands, conditions, arrangement spatial) ; (ii) les mécanismes d'interaction entre les différents composants (Förster ou Dexter ; super-échange ou « inner/outer sphere »), d'autant plus qu'un mécanisme secondaire peut entrer en compétition avec le

mécanisme principal (par exemple, PET peut contribuer davantage, venant concurrencer EEnT).

(i) Transfert d'énergie/électron d'un métal vers un autre métal



(ii) Transfert d'énergie/électron d'un ligand pontant vers un autre ligand pontant



(iii) Transfert d'énergie/électron d'un ligand périphérique vers un autre ligand périphérique

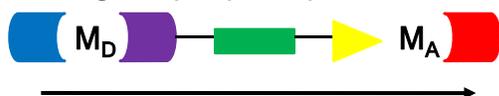


Figure II-9. Variation de la distance sur laquelle se produit le transfert d'énergie, au sein d'un système à composants multiples, selon la position des unités acceptrice et donneuse.

Les dinucléaires linéaires homométalliques de Ru(II)^{3d,19} ou hétérométalliques Ru(II)/Os(II),^{20,21,22} Ru(II)/Rh(III)²³ ont fait, de par leur nature isoélectronique (d^6), l'objet d'études détaillées visant à identifier et contrôler les processus intramoléculaires. Les effets de la nature et de la longueur du pont ont également été étudiés dans le but d'identifier et de contrôler les paramètres déterminants qui régissent les transferts d'énergie et d'électrons.

II.1.4. Influence de la position d'un motif électro-attracteur de type 1,3,5-triazine dans des dyades linéaires²⁴

Nous avons ciblé des systèmes homométalliques de Ru(II) pontés par des ligands ditopiques tridentates pour étudier leurs propriétés de transfert d'énergie et leur potentiel en tant que chromophores dans des LHD. Nous avons choisis des ligands du type L-(ph)_n-L avec n = 1 pour plusieurs raisons : (i) leur rigidité (les métaux sont séparés par une distance de 15.5 Å)¹⁹ ; (ii) leur caractère fortement σ -donneur et leur conjugaison, qui leur confère une bonne capacité à transférer

l'énergie sur de longues distances à travers les liens ; (iii) la relative isolation électronique des métaux, dans l'état fondamental. Ce dernier point est important car la conservation d'un certain degré de localisation est nécessaire au maintien d'un système supramoléculaire, *i.e.* un système à composants multiples possédant les propriétés redox des composants individuels et des états excités localisés sur chaque unité. Si les états excités sont trop fortement délocalisés (respectivement, localisés), les propriétés photophysiques de l'ensemble (des complexes mononucléaires) prédominent. Pour un système complètement délocalisé, il n'y a pas de moyens de parvenir à imposer une directionnalité dans les processus.

Le ligand **II.3** a démontré une certaine isolation électronique, grâce à un espaceur phénylène,¹⁹ ce qui a motivé notre choix de l'inclure dans la construction de chromophores modèles pour des LHD. Nous avons également envisagé le ligand **II.4** (Figure II-10) : son design repose sur des liaisons hydrogène supplémentaires entre les cycles aromatiques, visant à atteindre une planarisation du pont et une délocalisation accrue. Cette recherche de délocalisation accrue sur l'espaceur est inspirée par des travaux précédents, lesquels ont démontré l'amélioration des propriétés photophysiques de systèmes présentant une délocalisation accrue (celle-ci reste néanmoins limitée, avec conservation du caractère supramoléculaire des systèmes).^{6,9,12}

Nous nous sommes intéressés à deux types de complexes (Figure II-10 et Figure II-11) :

1) des complexes dinucléaires *symétriques* (**II.11**, **II.14**) présentant une coordination hétéroleptique tpy/taz pour prolonger le temps de vie de l'état excité (les dinucléaires symétriques **II.12** et **II.15** nous servant de références dans cette étude).

2) des complexes dinucléaires *non-symétriques* (**II.13**) présentant deux ions métalliques différents sur le plan énergétique (l'un en coordination hétéroleptique tpy/taz et l'autre en coordination homoleptique tpy). Le but est d'étudier ici la possibilité de transfert d'énergie du centre le plus haut en énergie vers celui le plus bas en énergie, en suivant le concept de LHD concentrant

l'énergie en un point et l'approche de type « fil moléculaire » (« on-end approach ») dans des systèmes linéaires.

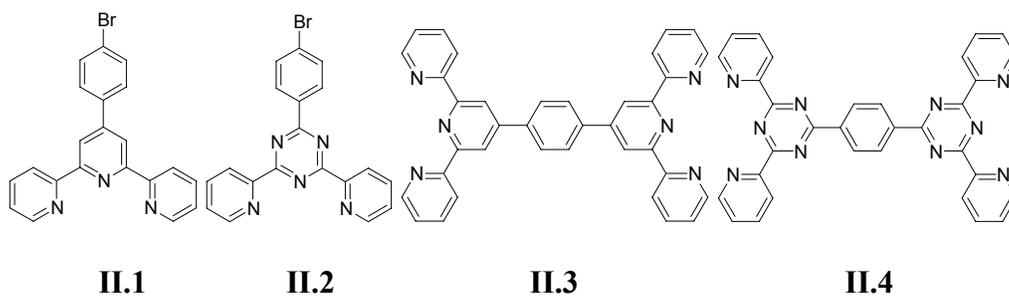
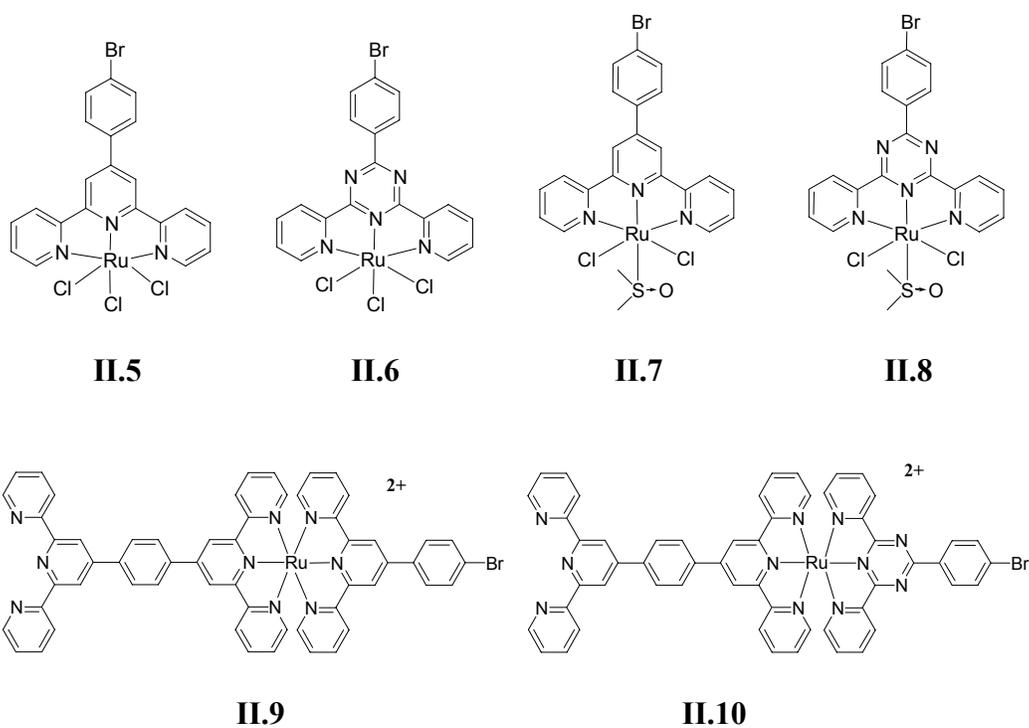


Figure II-10. Ligands terminaux et pontants utilisés. Seul II.4 est original.²⁵



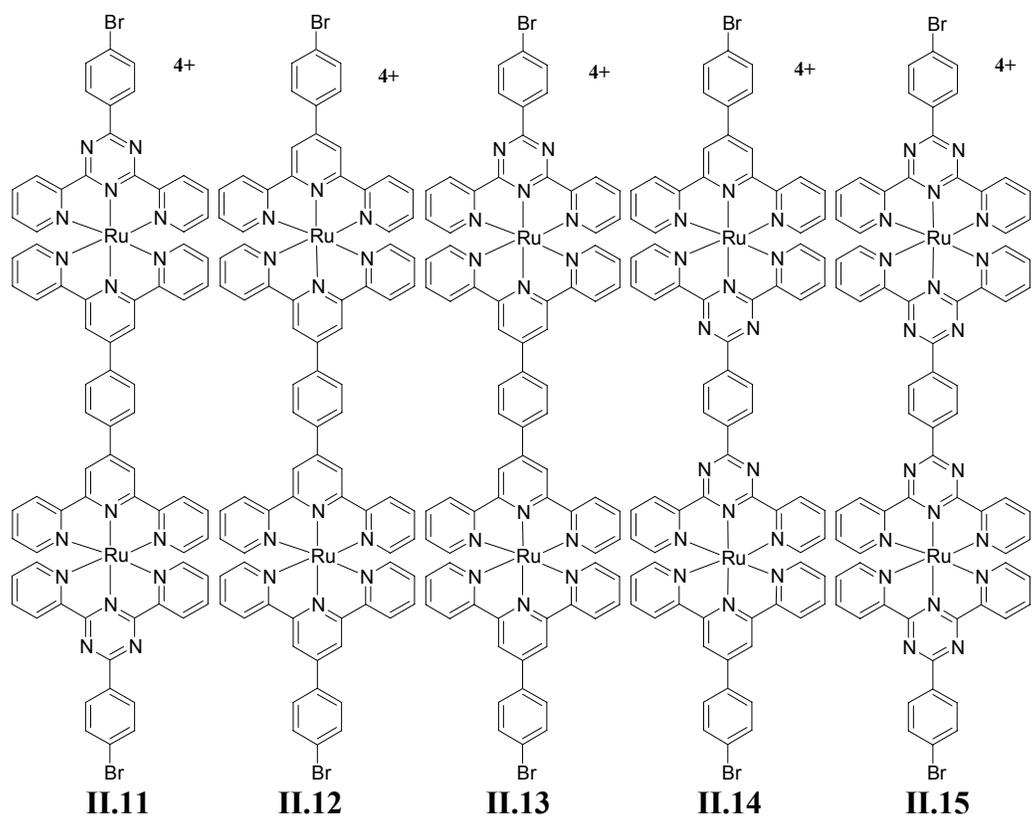


Figure II-11. Complexes mononucléaires et dinucléaires ciblés et leur numérotation, tous originaux.

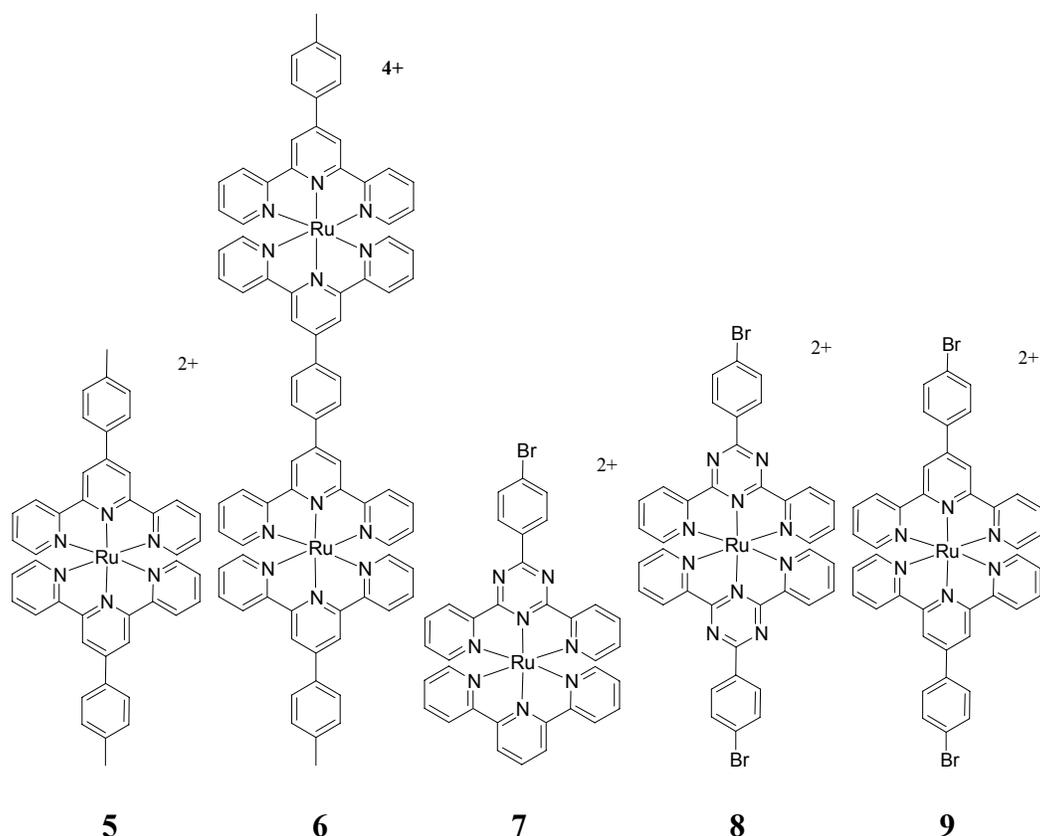


Figure II-12. Complexes de référence (études en électrochimie et en absorption UV-visible) précédemment publiés (références citées dans la section II.2.3).

Des composés de référence sont présentés en Figure II-12.

II.2. Résultats et discussion

II.2.1. Stratégies de synthèse

Le ligand pontant **II.3** a été synthétisé selon la méthode de Potvin *et al.*, utilisant les conditions de Chichibabin modifiées.²⁶ Le ligand **II.4** est une synthèse originale, adaptée de la formation de motifs triazine précédemment rapportée dans le groupe.²⁷ La synthèse repose sur la formation *in situ* d'amidines, à partir du substrat aromatique présentant la fonction cyano, suivie de la cyclisation par réaction avec deux équivalents de 2-cyanopyridine (Figure II-13). La réaction nécessite des conditions anhydres et un milieu dilué, pour limiter la polymérisation des amidines très réactifs. La formation de sels et de sous-produits rend la purification du produit délicate. La meilleure méthode reste

la recristallisation. L'optimisation des conditions réactionnelles (ratio des réactifs, T, solvants, nature de la base) a permis d'obtenir **II.4** avec 20% de rendement.

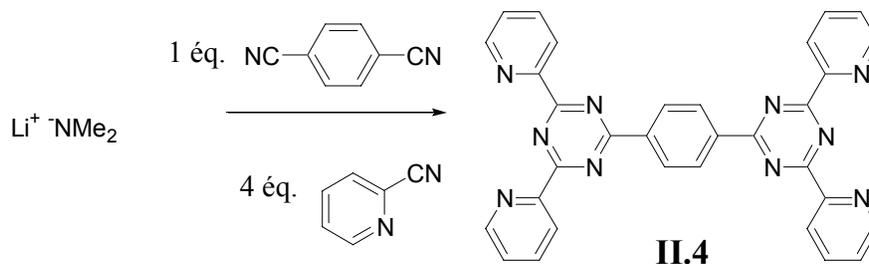


Figure II-13. Conditions de formation du motif triazine dans II.4 (trimérisation de nitriles).

Les stratégies de synthèse des complexes Ru-polypyridines sont mises en place depuis des décennies, avec des variantes. Les précurseurs de Ru(III) vs. Ru(II), de géométrie et de labilité différentes, varient selon les systèmes visés.^{28,29} Pour les tpy et autres ligands tridentates L, le précurseur le plus courant est RuCl₃.xH₂O, conduisant à la formation des complexes intermédiaires du type LRuCl₃, largement utilisés dans le design par étapes (« step-by-step »).²¹ La synthèse de complexes dinucléaires homométalliques de ruthénium(II), utilisant le ligand pontant **II.3**, a fait l'objet d'un certain nombre de travaux ces vingt dernières années.^{18,19,22} La préparation de complexes dinucléaires symétriques peut être réalisée en une seule étape à partir des précurseurs : ligand pontant (1 éq.) et L_{terminal}RuCl₃ (2 éq.) (complexes **II.5-8**). La préparation de complexes dinucléaires *non-symétriques*, quant à elle, requiert la formation intermédiaire d'un complexe mononucléaire du type [L_{terminal}RuL_{pontant}]²⁺ que l'on met ensuite à réagir avec un précurseur solvaté du type L_{terminal}RuS₃ (où S = acétone, EtOH : molécule de solvant labile).²¹ Les rendements faibles, souvent rapportés dans le cas de complexes hétéroleptiques,³⁰ s'expliquent par l'existence de processus d'échanges inter-ligands. Ces processus rentrent en compétition avec la formation du produit désiré et sont rendus d'autant plus efficaces que les conditions de synthèse utilisées sont dures (en effet, des températures élevées peuvent être nécessaires pour solubiliser le ligand et réduire le Ru(III) en Ru(II)).³¹ La formation de ces composés, stables sur gel de silice et colorés, peut être suivie par CCM, avant de séparer les produits par chromatographie.

La Figure II-14 illustre la variété synthétique qu'il est possible d'atteindre à partir d'un ligand ditopique pontant tel que **II.3** (variété similaire pour **II.4**). Ainsi, les complexes mononucléaires **II.9** et **II.10** sont obtenus en deux étapes : (i) par déshalogénéation de **II.5** et **II.6**, respectivement, avec 3.3 éq. de AgNO_3 à reflux de l'acétone ou de EtOH ; (ii) par complexation avec le ligand pontant **II.3** à reflux du DMF pendant quelques heures. Après purifications sur colonne chromatographique (SiO_2 , $\text{CH}_3\text{CN}/\text{KNO}_3$ (aq.)) et transferts de sels au contre-ion PF_6^- , les composés désirés sont obtenus (20-34%) (cf. Annexe C pour détails des procédures expérimentales et caractérisations complètes).

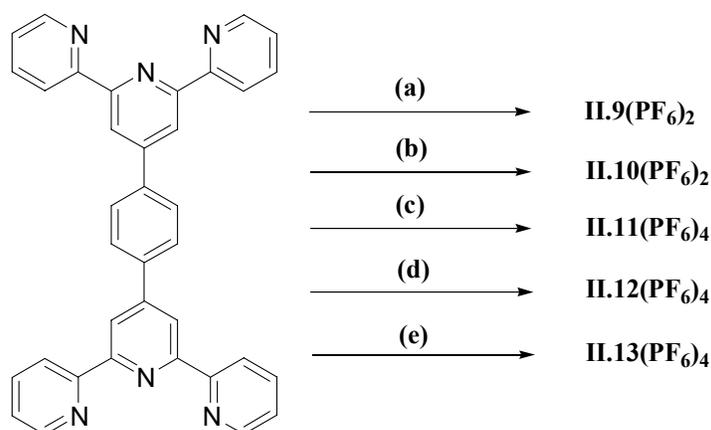


Figure II-14. Variété synthétique à partir du ligand pontant bis-tridentate (exemple avec le pont **II.3**) vers les complexes mononucléaires et dinucléaires. (a) 0.8 éq. **II.5** ; (b) 0.8 éq. **II.6** ; (c) 2.1 éq. **II.6** ; (d) 2.1 éq. **II.5** ; (e) *Première étape* : 0.8 éq. **II.5** ; *deuxième étape* : 0.8 éq. **II.6**.

Les dyades symétriques **II.11**, **II.12**, **II.14**, **II.15** ont été obtenues par déshalogénéation puis complexation (« one-pot ») des complexes mononucléaires, formant la partie terminale, avec le ligand pontant. (Figure II-14). Les rendements demeurent raisonnables (**II.11** : 50% ; **II.12** : 30% ; **II.14** : 20% ; **II.15** : 50%). Le recours à des précurseurs de Ru(II), tel $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$,²⁹ n'a pas permis d'obtenir de meilleurs résultats, en utilisant des conditions plus douces. Dans le cas du motif taz, l'utilisation du précurseur $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ est limitée par la formation du précurseur intermédiaire **II.8** (2%, contre 45% pour l'analogue tpy **II.7**). Les complexes du type $\text{LRuCl}_2(\text{DMSO})$ sont connus pour être facilement oxydés en solution. Nous avons donc privilégié les précurseurs du type LRuCl_3 .

Pour la construction des dyades non-symétriques, la stratégie de synthèse par étapes successives est la suivante : le complexe mononucléaire **II.9**,

comprenant un site de coordination vacant, est mis à réagir avec le complexe mononucléaire terminal **II.6**, préalablement déshalogéné, pour compléter la structure **II.13** (Figure II-15). Le rendement de complexation obtenu dans ce cas (85%) est en accord avec la formation de complexes mononucléaires rapportés dans la littérature, montrant que le processus de complexation est efficace lorsque que le nombre d'espèces potentielles et le temps de chauffage sont réduits (les processus d'échanges inter-ligands sont ainsi réduits). Le rendement global de complexation pour **II.13** est faible (15%). Il reste néanmoins comparable à celui d'assemblages similaires nécessitant plusieurs étapes.²¹ Il s'est avéré que l'ordre suivi dans la construction du système est important : la complexation du motif tpy est plus stable sur le Ru que celle du motif taz (plus déficient en électrons), réduisant ainsi les processus d'échange inter-ligands.

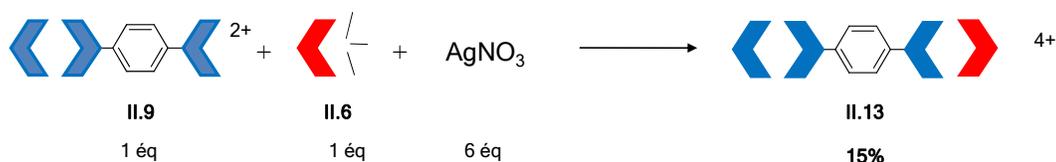


Figure II-15. Approche synthétique vers des dinucléaires non-symétriques tels II.13.

Le fait que les complexes soient formés de manière statistique et que les réactions donnent aussi bien des espèces dinucléaires, mononucléaires, homoleptiques qu'hétéroleptiques (voire oligomériques de nucléarité variable), sans sélectivité aisée, explique en grande partie les rendements faibles à modérés obtenus pour ce type de synthèses. Cependant, on n'obtient pas forcément les produits en quantités statistiques prévues. Cela est dû aux différences de solubilité entre les espèces (qui influencent les équilibres) et aux conditions de synthèse (la chaleur étant favorable aux échanges de ligands) qui favorisent certaines espèces au détriment d'autres.

II.2.2. Caractérisations RMN

Les techniques de caractérisations de ces complexes sont celles communément utilisées en chimie de coordination, en solution et à l'état solide :

RMN (*e.g.* ^1H , ^{13}C , corrélations et expériences NOE), ESI-MS, analyse élémentaire et diffraction de rayons X sur mono-cristal (détails en Annexe C). Cependant, malgré nos efforts de cristallisation (par diffusion de différents solvants, échange de contre-ions) nous n'avons pas obtenu de cristaux de qualité suffisante permettant la résolution des structures cristallines des composés de ce chapitre. Les produits ont une forte tendance à former des aiguilles cristallines en « tas de foin ». Nous avons plusieurs fois essayé de collecter ce genre d'aiguilles, sans résultat : (i) les aiguilles monocristallines sont trop fines et ne diffractent pas ; (ii) les aiguilles plus grosses sont des cristaux mâclés, dont les données d'acquisition se sont révélées inexploitable, même aux petits angles (et même en augmentant le temps de collection à trois journées).¹

En RMN ^1H , les résonances de tels complexes, comprises dans la région aromatique, présentent des différences notables d'une espèce sur l'autre, ce qui permet d'attribuer les signaux et de suivre les effets électroniques des motifs taz sur les différentes positions (dyades symétriques *vs.* non-symétriques, effet électro-attracteur du motif taz, effet électro-donneur du Ru complexé).

Outre l'identification, la RMN ^1H permet de confirmer la symétrie ou le manque de symétrie des dyades, ce caractère étant conservé en solution (Figure II-16, Figure II-17 et Figure II-18).³²

¹ Travail effectué avec et par Mme Françoise Bélanger-Gariépy, Laboratoire de Diffraction des Rayons X (Université de Montréal). Il est à noter que nous n'avons pas trouvé de structures analogues dans la base de données CCDC.

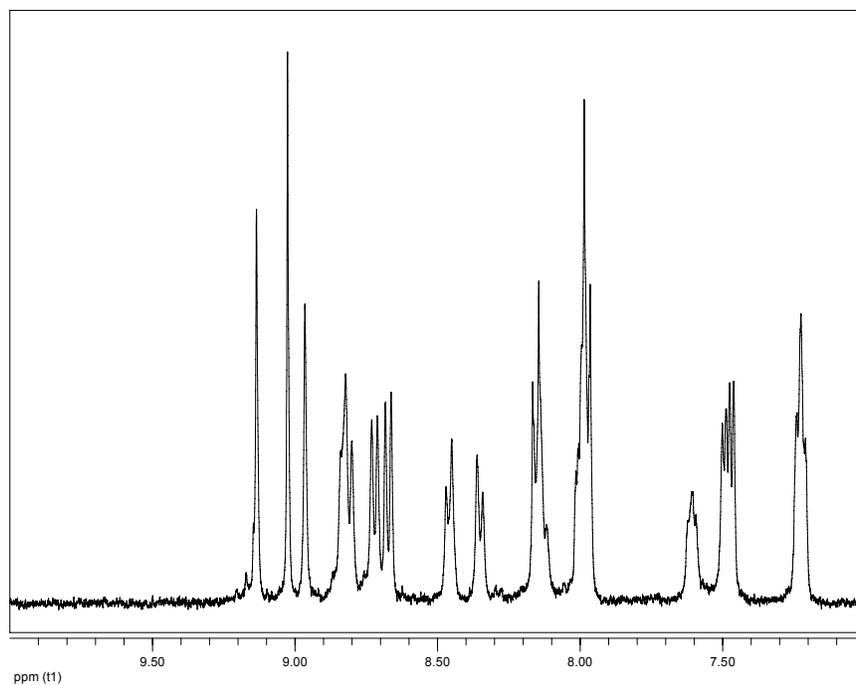


Figure II-16. Spectre RMN ^1H de II.9 (CD_3CN , 400 MHz).

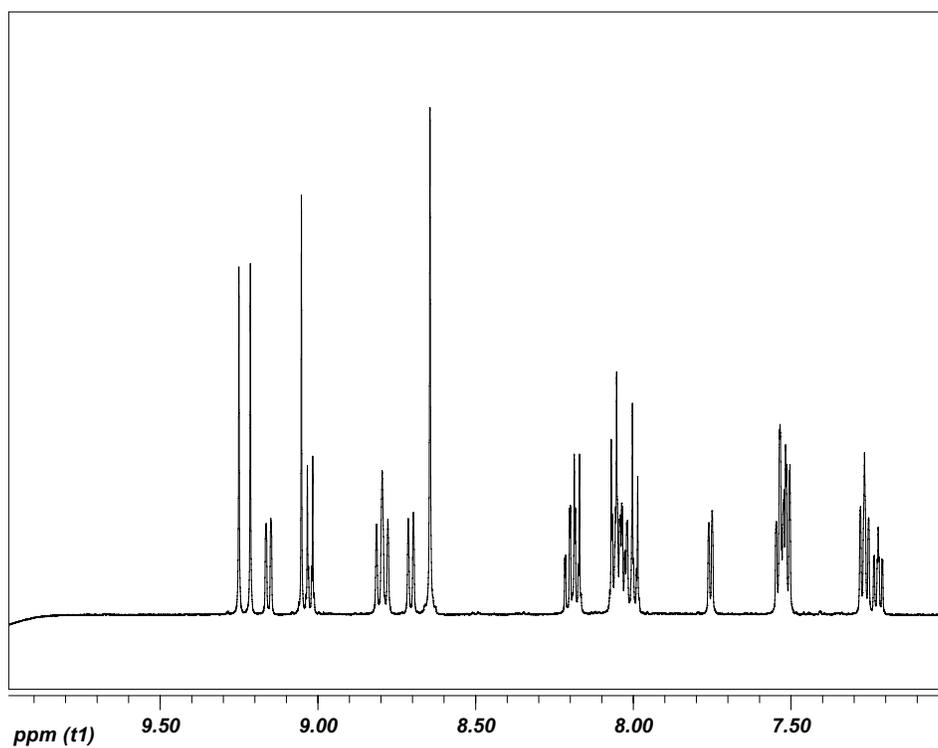


Figure II-17. Spectre RMN ^1H de II.13 (CD_3CN , 500MHz).

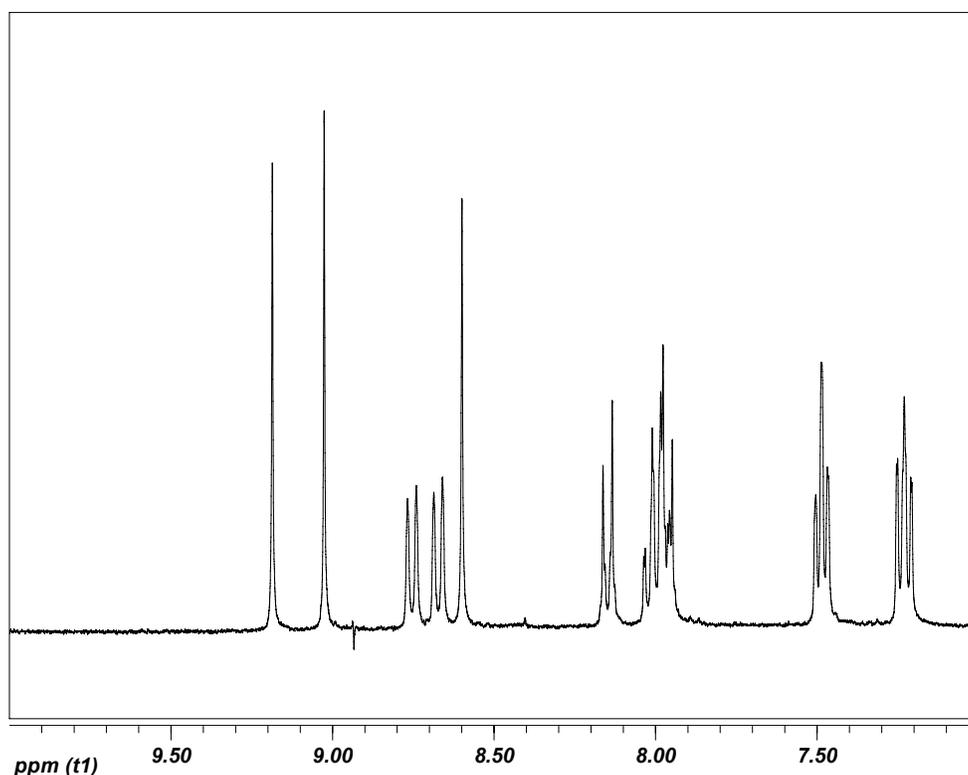


Figure II-18. Spectre II.12 (CD₃CN, 300 MHz).

Pour **II.13**, on observe effectivement la rupture de symétrie dans le complexe dinucléaire amenée par la présence du motif triazine terminal (Figure II-17). Cependant, de manière inattendue, les protons appartenant au cycle phényle du pont **II.3** apparaissent sous la forme d'un unique singulet intégrant pour 4H à $\delta = 8.64$ ppm, au lieu des deux doublets attendus, comme ceux observés pour le complexe mononucléaire **II.9**. Pour vérifier cette équivalence fortuite des protons, une expérience NOE (Nuclear Overhauser Effect) a été réaliséeⁱⁱ : l'irradiation du singulet à $\delta = 8.64$ ppm améliore le signal de deux singulets correspondants aux protons B'3 et B'3' (Figure II-19). Le singulet à $\delta = 8.64$ ppm correspond donc bien aux protons B2'' et B'2'' du cycle phényle du pont, et leur équivalence s'explique par le fait que l'effet électronique du motif triazine ne se fait pas sentir jusqu'à l'intérieur du pont. Ceci est en faveur d'une communication limitée entre centres à travers le pont **II.3**. Nous sommes ainsi parvenus à faire l'attribution complète du spectre de **II.13** (Figure II-19).

ⁱⁱ Expérience réalisée par Mme Sylvie Bilodeau et Dr. Minh Tan Phan Viet, du Laboratoire de RMN (Université de Montréal).

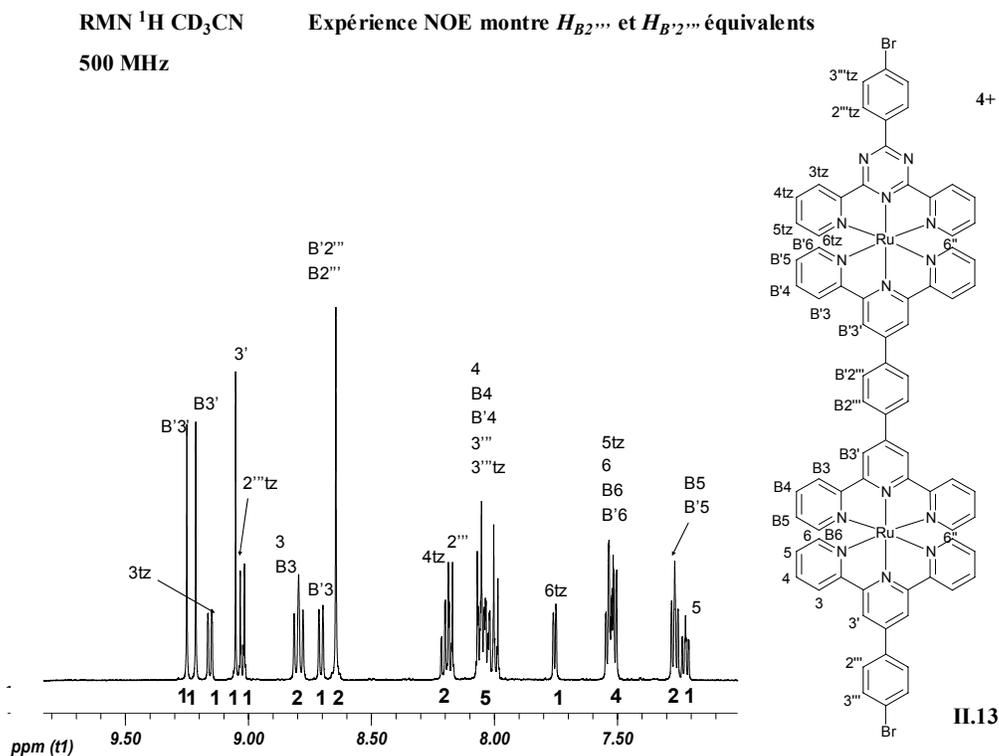


Figure II-19. Attribution du spectre RMN ^1H de II.13 (une expérience NOE montre l'équivalence des protons $H_{B2''''}$ et $H_{B'2''''}$).

II.2.3. Électrochimie

Le comportement redox des complexes II.9-II.15 et 9 est caractéristique de complexes de Ru-polypyridines. Il a été étudié dans CH_3CN , à l'exception des complexes II.14 et II.15³³ (

Tableau II-1). Les composés présentent plusieurs processus redox sur la gamme étudiée (+1.80/-2.00 V vs. ECS) : dans la gamme de potentiels positifs, les processus sont centrés sur le métal (HOMO à caractère principalement métal), tandis que ceux dans la gamme de potentiels négatifs sont attribués à la réduction des ligands (LUMO à caractère principalement ligand). Ici, il s'agit de l'oxydation du ruthénium, impliquant le couple $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$, et de la réduction des ligands tridentates en leur analogue radical anion (première réduction), voire en leur analogue anion (deuxième réduction du même motif).

Tableau II-1. Potentiels redox (Epa+Epc)/2 des complexes II.9-II.15^a

Composé	(Epa+Epc)/2 (oxydation)		(Epa+Epc)/2 (réduction)			
II.4	-	-	-	-1.21 (90) 2 × 1 e ⁻	-	-1.90 (-) 2 × 1 e ⁻
II.9	-	1.28 (70) 1 e ⁻	-	-1.19 (65) 1 e ⁻	-1.42 (irr) 1 e ⁻	-
II.10	1.41 (60) 1 e ⁻	-	-0.74 (60) 1 e ⁻	-1.30 (irr) 1 e ⁻	-1.59 (95) 1 e ⁻	-
II.11	1.43 (75) 2 × 1 e ⁻	-	-0.77 (55) 2 × 1 e ⁻	-1.31 (irr) 2 × 1 e ⁻	-	-1.74 (irr) 2 × 1 e ⁻
II.12	-	1.28 (80) 2 × 1 e ⁻	-	-1.21 (120) 1 + 1 e ⁻	-1.40 ^h (irr) 1 + 1 e ⁻	-
II.13	1.41 (70) 1 e ⁻	1.26 (70) 1 e ⁻	-0.76 (60) 1 e ⁻	-1.21 (70) 1 e ⁻	-1.36 ^h (irr) 2 × 1 e ⁻	-1.74 (irr) 1 e ⁻
II.14 ^f	1.45 (100) 1 + 1 e ⁻	-	-0.74 (45) 1 e ⁻	-0.84 (60) 1 e ⁻	-1.38 (65) 2 × 1 e ⁻	-1.72 (130) 2 × 1 e ⁻
II.15 ^f	1.50 (93) 1 + 1 e ⁻	-	-0.70 (97) 2 × 1 e ⁻	-0.87 (92) 2 × 1 e ⁻	-1.48 (102) 2 × 1 e ⁻	-1.80 (107) 2 × 1 e ⁻
5 ^b	-	1.25 1 e ⁻	-	-1.24 1 e ⁻	-	-
6 ^c	-	1.27 2 × 1 e ⁻	-	-1.18 -	-1.45 -	-
7 ^d	1.43 (79) 1 e ⁻	-	-0.75 (64) 1 e ⁻	-1.37 (68) 1 e ⁻	-1.62 (107) 1 e ⁻	-
8 ^e	1.53 (76) 1 e ⁻	-	-0.71 (50) 1 e ⁻	-0.87 (55) 1 e ⁻	-1.51 (70) 1 e ⁻	-1.71 (128) 1 e ⁻
9 ^g	-	1.30 (76) 1 e ⁻	-	-1.17 (71) 1 e ⁻	-1.41 (102) 1 e ⁻	-

^a Les potentiels redox (en Volts) sont rapportés vs. ECS pour des solutions dégazées à 1 mM en analyte et 0.1 M en électrolyte TBAPF₆ dans l'acétonitrile. Une électrode de travail au Pt a été utilisée. Les mesures ont été effectuées à t.a. et

utilisant du ferrocène comme standard interne. Entre parenthèses est rapportée la différence (en mV) entre les potentiels des vagues cathodique et anodique. Le nombre d'électrons impliqués dans le processus est rapporté lorsque possible (déterminé par SW). On distingue dans la notation les processus monoélectroniques ($1 e^-$), de deux processus monoélectroniques *concomitants* ($2 \times 1 e^-$) et de deux processus monoélectroniques *quasi-concomitants* ($1 + 1 e^-$). Lorsque le processus est irréversible, le potentiel est donné sur la base de la vague cathodique. ^b **5** = $[\text{Ru}(\text{ttpy})_2]^{2+}$, données de la référence (26). ^c **6** = $[(\text{ttpy})\text{Ru}(\text{II.3})\text{Ru}(\text{ttpy})]^{4+}$ données de la référence (26) ; ^d **7** = $[(\text{II.2})\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ données de la référence (12a) ; ^e **8** = $[(\text{II.2})_2\text{Ru}]^{2+}$ données de la référence (12a) ; ^f Mesures réalisées dans DMF dégazé à cause de la faible solubilité des espèces multi-chargées générées ; cependant, les valeurs en $(E_{pa}+E_{pc})/2$ (oxydation) rapportées sont celles mesurées dans l'acétonitrile (dans le DMF les processus sont ralentis à aussi haut potentiel) ; ^g **9** = $[(\text{II.1})_2\text{Ru}]^{2+}$ complexe modèle synthétisé pour aider à lever l'ambiguïté sur le comportement redox observé au sein de cette famille de complexes ; ^h Ces processus sont quasi-concomitants (faiblement différenciés).

Les composés présentent tous un seul processus d'oxydation réversible, excepté **II.13** qui en présente deux. Pour les systèmes dinucléaires, le comportement généralement observé est enrichi (par rapport aux complexes mononucléaires) par la présence des deux centres métalliques, démontrant une interaction métal-métal. Selon le type d'espaceur effectuant la connexion, la force de cette interaction sera plus ou moins importante, influençant les propriétés :

(i) dans le cas de complexes dinucléaires ne présentant pas de communication entre centres, on n'observe pas de différence par rapport à leurs analogues monométalliques : les centres métalliques se comportent comme des sous-unités isolées et on observe des processus monoélectroniques *concomitants*, dont la largeur est proche de 60 mV et l'intensité est double d'un processus monoélectronique ($2 \times 1 e^-$).

(ii) dans le cas de complexes dinucléaires présentant une faible communication entre centres, on n'observe quasiment pas de différence par rapport à leurs analogues monométalliques : les centres métalliques se comportent comme des sous-unités relativement isolées et on observe des processus monoélectroniques *quasi-concomitants*, dont la largeur est plus ou moins proche de 60 mV (selon leur degré de coalescence), mais dont l'intensité (en terme

d'intégration du signal) est double par rapport à un seul processus monoélectronique ($1 + 1 e^-$).

(iii) dans le cas de complexes dinucléaires symétriques présentant une forte communication entre centres, on observe une *différenciation* (« splitting ») des processus d'oxydation (au lieu d'avoir deux processus monoélectroniques concomitants).^{3d} Dans ce cas, la séparation entre processus permet de calculer la constante de comproportionation de l'espèce à valence mixte Ru^{III}/Ru^{II} , identifiant la classe du composé selon la classification établie par Robin et Day.³⁴

Le complexe dinucléaire analogue **6** ($[(ttpy)Ru(\mathbf{II.3})Ru(ttpy)]^{4+}$) présente un seul processus en oxydation, constitué de deux oxydations réversibles monoélectroniques et concomitantes des deux centres Ru. Le même comportement en oxydation est observé pour **II.11** et **II.12**, et la superposition des deux processus monoélectroniques est confirmée par voltammétrie Square-Wave (SW) et par un écart entre pics anodique et cathodique de $\Delta E = 60-80$ mV. Cela indique une communication électronique négligeable entre les deux centres métalliques à travers le pont, du moins sur le plan électrochimique (*i.e.* à l'état fondamental), conformément au comportement décrit de complexes dinucléaires supramoléculaires analogues.^{3d,19,26} **II.11** nécessite un potentiel plus élevé que **II.12** pour être oxydé, en accord avec l'effet électro-attracteur du motif taz. Il en est de même pour le complexe mononucléaire **II.10** (Figure II-21) par rapport au complexe **II.9**. Le comportement en oxydation du complexe **II.13** indique que l'oxydation de chaque métal n'est pas significativement influencée par la présence du centre voisin, confirmant la nature supramoléculaire de cette espèce non-symétrique (Figure II-20). La différence entre ces deux centres, observée sur le plan redox, traduit la différence énergétique existant entre ces métaux aux environnements de coordination distincts. Dans le cas de **II.14-15**, l'oxydation du métal devient plus difficile en raison de l'effet électro-attracteur du motif taz (**II.15** est plus difficile à oxyder que **II.14**). Pour chacun de ces deux complexes, les processus d'oxydation sont toujours considérés « biélectroniques » *concomitants* (la différenciation plus marquée ($\Delta E = 90-100$ mV) pour **II.14-15**,

que pour **II.11-13**, est due à la communication accrue à travers **II.4** entre les centres).

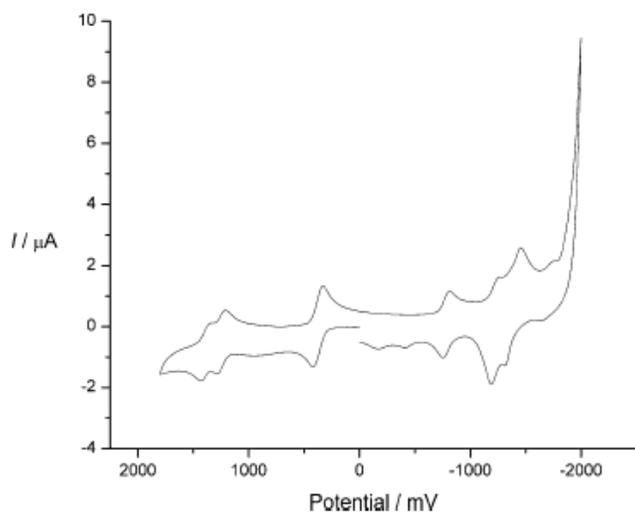


Figure II-20. Cyclovoltammogramme de **II.13** obtenu dans CH_3CN . Ferrocène a servi de référence interne.

Les composés présentent deux (**II.9**, **II.12**), trois (**II.10**, **II.11**) ou quatre (**II.13**, **II.14**, **II.15**) processus de réduction réversibles, voire quasi-réversibles (pour ceux à plus bas potentiels). L'attribution de ces processus (Figure II-22), faite par comparaison avec des composés analogues,^{9a,12a} est appuyée par les considérations générales suivantes : (i) un ligand pontant, présentant une délocalisation plus étendue que son analogue ligand terminal, possède une LUMO à plus basse énergie (-1.18 V pour **II.3** dans **6**, contre -1.24 V pour ttpy dans **5**) ; (ii) un motif taz, particulièrement déficient en électrons, est systématiquement plus facile à réduire que son analogue tpy (-0.77 V pour **II.2** dans **II.11**, contre -1.24 V pour **II.1** dans **5**). Ainsi le pont **II.4** est réduit à potentiel inférieur par rapport au pont **II.3** (-0.7 V pour **II.4** dans **II.14-15**, contre au minimum -1.2 V pour **II.3** dans **II.12-13-6**).

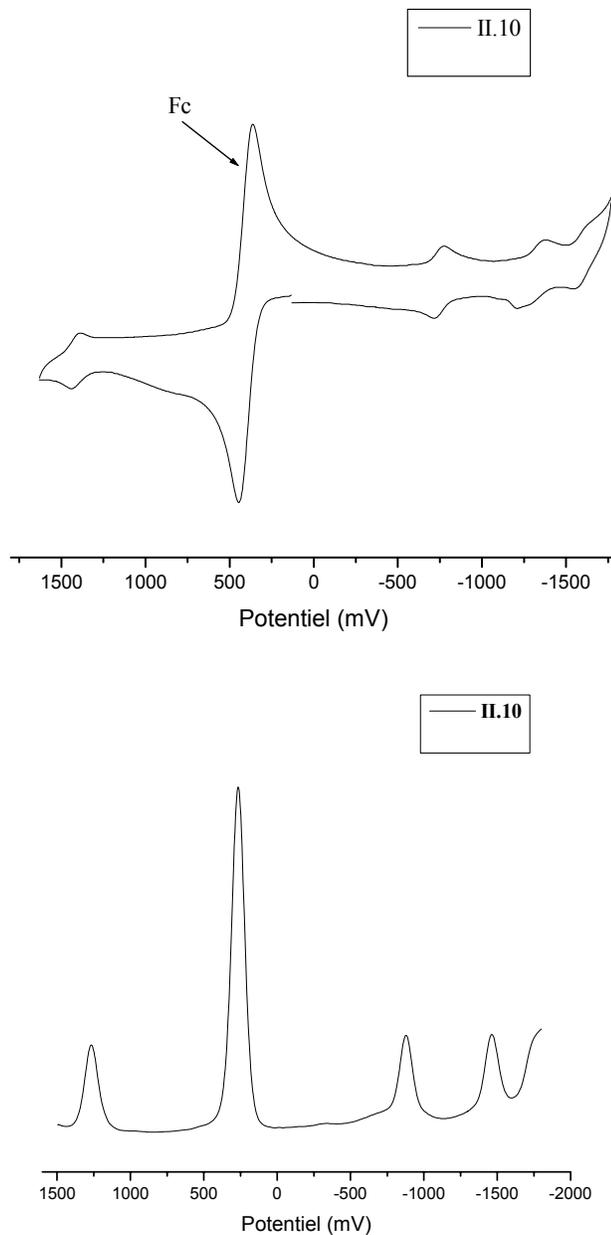


Figure II-21. (a) En haut, le cyclovoltammogramme de II.10 montrant un processus d'oxydation vers +1.5 V et trois processus de réduction entre -0.7 et -1.6 V ; (b) en bas, le Square-Wave (SW) voltammogramme de II.10 confirmant que les processus sont tous monoélectroniques (car le processus centré sur le métal n'implique qu'un seul électron et tous les processus présentent la même intensité en courant mesuré).

Ces considérations nous ont, dans un premier temps, permis d'attribuer sans difficultés les processus redox du ligand **II.4**, des complexes mononucléaires **5-9** et des complexes dinucléaires **II.10-11** (Figure II-22). Nous avons ainsi

raisonné sur un modèle (*modèle (A)*) mettant systématiquement en jeu l'ordre énergétique suivant pour les orbitales moléculaires concernées : $|E(\text{taz})| < |E(\text{pont})| < |E(\text{terminal})|$. Ce premier modèle (Figure II-23) est en accord avec ce qui est souvent rapporté dans la littérature pour les complexes dinucléaires comprenant les ponts (tpy-(ph)_n-tpy).^{19,26} Le fait que le Ru(II) soit plus difficile à oxyder dans **II.10** (+1.41 V) que dans **II.9** (+1.28 V) est en accord avec le fait que les orbitales du motif taz, meilleur accepteur π que tpy, sont plus basses en énergie (+1.25 V pour **5** contre +1.43 V pour **7**).^{26,12a} De la même façon, le premier processus de réduction dans **II.10** est centré sur le motif taz (-0.74 V). Il est suivi de la réduction du pont **II.3** (-1.30 V) et de la deuxième réduction du motif taz (-1.59 V, comparé à -1.62 V dans **7**). Pour **II.10**, comme pour **II.9**, la réduction impliquant le pont est monoélectronique (Figure II-21), car le pont coordonné sur un seul site possède deux orbitales LUMO et LUMO+1 plus différenciées que dans les cas d'un complexe dinucléaire ou d'un ligand libre, où ces deux orbitales sont très proches en énergie. Dans le cas de **II.9**, seul l'ordre énergétique (établi pour le *modèle (A)*) permet d'attribuer les processus, car le premier processus de réduction observé à -1.19 V est ambigu et peut correspondre aussi bien au pont **II.3** (-1.18 V dans **6**) qu'au ligand externe **II.1** (-1.17 V dans **9**). L'indétermination (causée par la similitude énergétique fortuite entre **II.1** et **II.3**) n'est pas plus levée ici en considérant le deuxième processus de réduction, qui intervient à -1.42 V et qui peut aussi bien être attribué au pont **II.3** (-1.45 V dans **6**) qu'au ligand externe **II.1** (-1.41 V dans **9**). Il est à noter que, dans **II.9** et **II.10**, les processus de seconde réduction du pont **II.3** interviennent à plus bas potentiels et n'ont pas pu être observés dans CH₃CN.

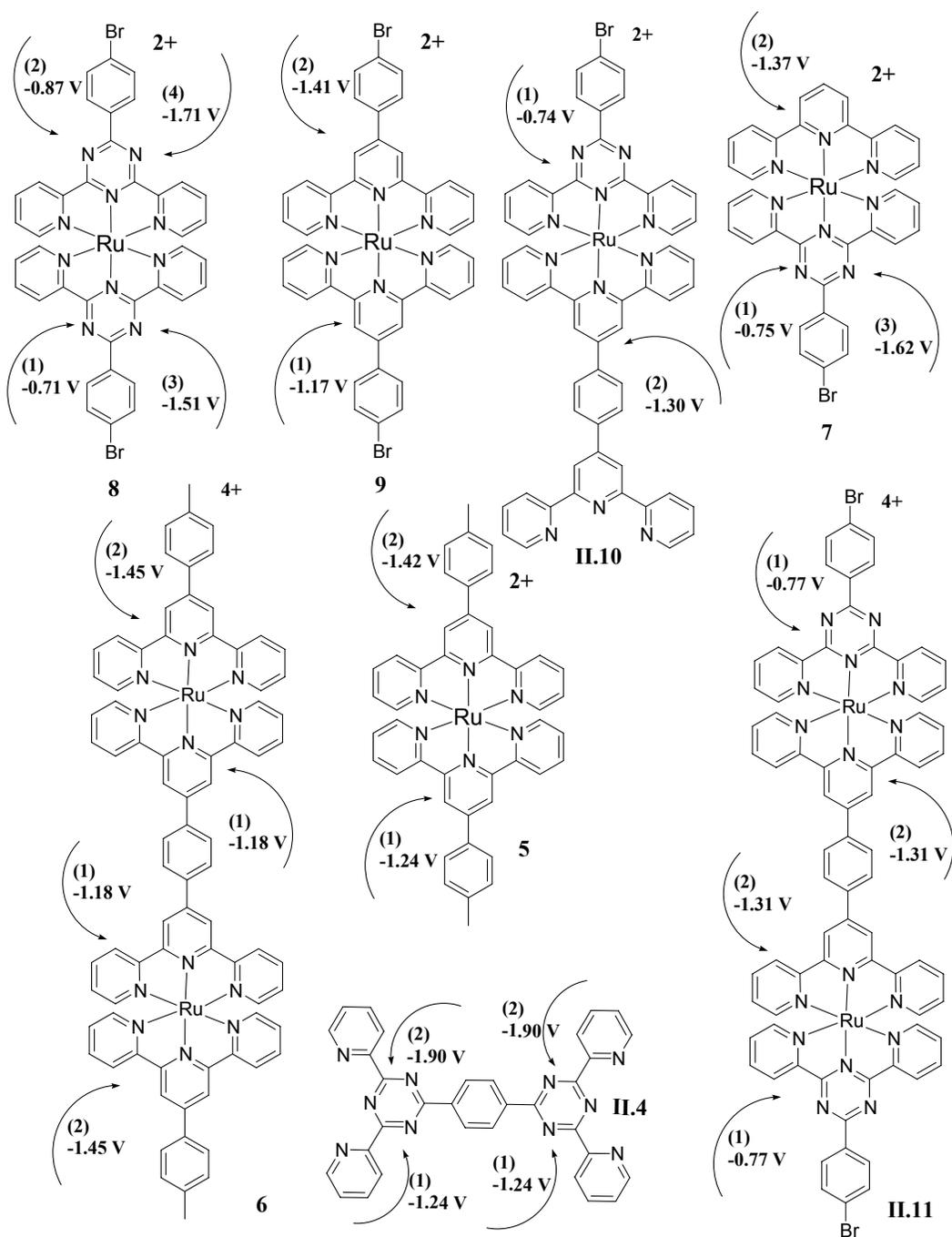


Figure II-22. Attribution des processus redox pour les composés références 5-9 et pour II.4, II.10, II.11. Cette attribution est indépendante des modèles discutés ici, car elle ne comporte aucune ambiguïté.

La première réduction de **II.11**, réversible à -0.77 V, est centrée sur le motif taz périphérique, comme le montre le potentiel de réduction du complexe mononucléaire **7** [**(II.2)**Ru(tpy)]²⁺ (-0.71 V), lequel est significativement moins

négalif que la première réduction de **5** ($[\text{Ru}(\text{ttpy})_2]^{2+}$) à -1.24 V. La nature « bi-électronique » concomitante ($2 \times 1 e^-$) du processus permet de penser que l'interaction est négligeable entre ces deux sites à travers le pont, les deux ligands périphériques se trouvent réduits à des potentiels concomitants. Le second processus de réduction, irréversible, se produit à -1.31 V et est attribué à la réduction du ligand pontant. Un troisième processus, irréversible, est observé à -1.74 V et peut être attribué à la deuxième réduction du motif taz externe. Ceci est en accord avec la deuxième réduction du ligand taz à -1.51 V dans **8**. En effet, la deuxième réduction de taz se révèle plus difficile dans **II.11** que dans **8** car elle intervient au 5^{ème} ajout d'électron dans **II.11**, au lieu d'intervenir au 3^{ème} dans le cas de **8**.

Modèle (A)

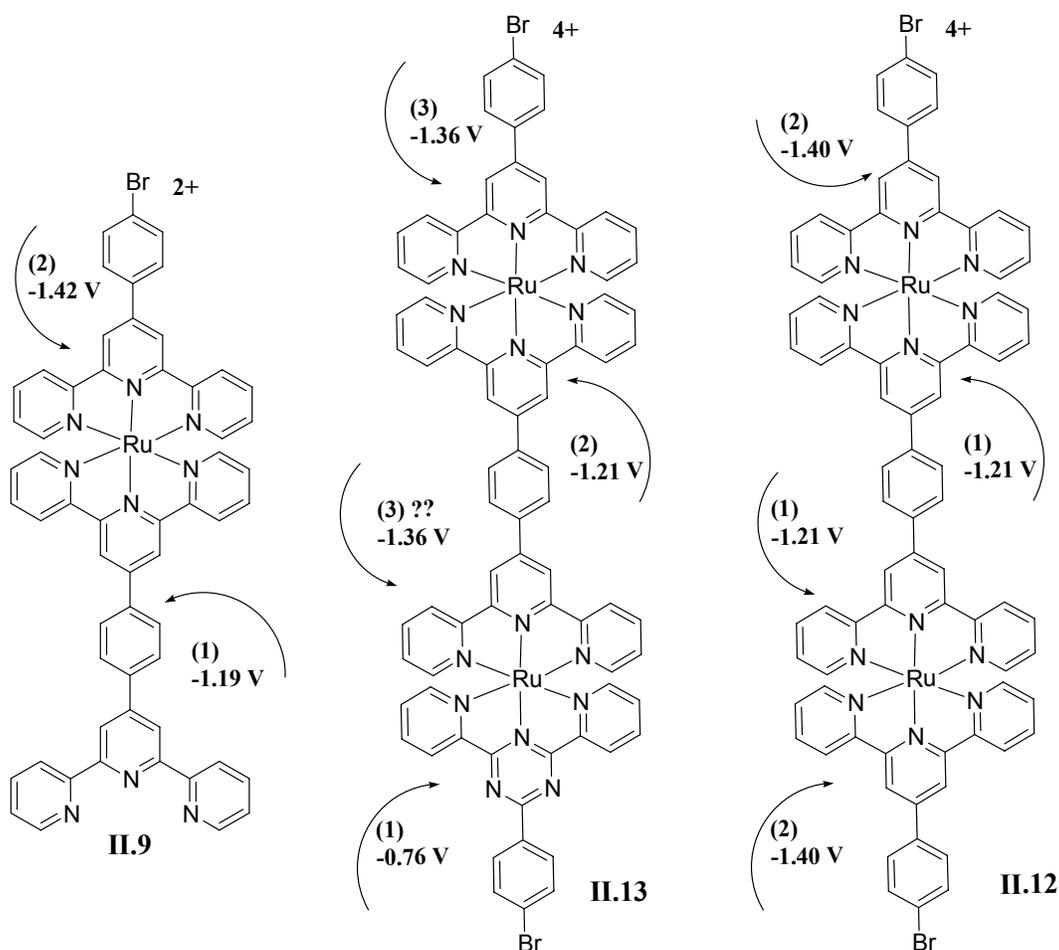


Figure II-23. Attribution des processus redox pour les composés II.9, II.12, II.13 selon le *Modèle (A)*. Cette attribution ne donne pas satisfaction en ce qui concerne le comportement de II.12 et II.13.

Jusqu'ici le *modèle (A)* rend bien compte des observations expérimentales, même s'il ne permet pas de lever l'indétermination sur II.9. Les premières difficultés arrivent avec l'examen des complexes II.12 et II.13.

Pour II.12, la première réduction n'est pas évidente à assigner. En effet, un potentiel de -1.21 V peut aussi bien correspondre au ligand pontant (-1.18 V dans 6) qu'au ligand périphérique II.1 (-1.17 V dans 9). D'autre part, une réduction centrée sur le ligand périphérique est attendue « bi-électronique » *concomitante* (2

$\times 1 e^-$), car impliquant deux ligands subissant chacun un processus monoélectronique ; tandis qu'une réduction centrée sur le ligand pontant est attendue monoélectronique. En pratique, ce dernier processus est attendu « bi-électronique » *concomitant* ($2 \times 1 e^-$) avec un électron dans chacune des orbitales LUMO et LUMO+1 du pont, lesquelles sont très proches en énergie dans le cas d'un complexe dinucléaire. Cependant, ici la nature « bi-électronique » *quasi-concomitante* ($1 + 1 e^-$) du processus observé à -1.21 V (deux réductions monoélectroniques quasi-concomitantes, faiblement espacées par $\Delta E = 120$ mV, illustrant la communication faible entre centres) suggère que si c'est bien le pont qui est impliqué, alors les deux réductions, relativement distinctes, observées à -1.40 V devraient impliquer les deux ligands périphériques. Or cette dernière assertion est difficile à croire au vu de la faible communication entre centres à travers le pont et à l'état fondamental. De plus, elle est contredite par le comportement de : (i) **II.11** pour lequel la réduction des ligands externes est *concomitante* ($2 \times 1 e^-$) à -0.77 V et -1.74 V ; (ii) **II.14** pour lequel la réduction des ligands externes est *concomitante* ($2 \times 1 e^-$) à -1.38 V (*vide infra*). De même, selon ce raisonnement, comment expliquer que les processus de réduction, observés à -0.76 V, -1.21 V, -1.36 V et -1.76 V pour **II.13**, impliquent respectivement 1, 1, 2 et 1 électron(s) ? Dans ce cas se pose encore l'ambiguïté du processus à -1.21 V, celui-ci pouvant correspondre aussi bien au ligand terminal **II.1** qu'au pont **II.3** ! Cette similarité énergétique entre ligand terminal et pontant est à l'origine de l'ambiguïté de l'attribution des processus redox. Le comportement redox observé ici n'obéit pas au schéma habituel rencontré pour des systèmes dinucléaires de ce type, dans lesquels le pont est réduit *en premier*.¹⁹

En nous basant sur le comportement de **II.13**, nous avons établi une seconde attribution des processus redox (*modèle (B)*, Figure II-24) qui repose sur l'hypothèse suivante : le ligand terminal **II.1** est réduit *avant* le pont **II.3** (fait relativement exceptionnel, mais l'effet électro-attracteur du substituant bromo est à prendre en considération). Ce comportement est rapporté seulement dans le cas des ponts chargés négativement (cycloméallation).²² Ici, ce comportement pourrait être légitime au vu du potentiel de réduction du ligand **II.1** dans **9** (-1.17

V), comparé à celui du pont **II.3** dans **6** (-1.18 V ; même potentiel rapporté dans le complexe dinucléaire d'un autre genre [(tppy)Ru(**II.3**)Rh(tppy)]^{4+ 23}). En suivant ce raisonnement, on lève l'indétermination sur **II.9** (par l'hypothèse de départ elle-même) et le comportement de **II.13** trouve une explication toute logique : le premier processus implique le motif taz (1 électron), le deuxième le motif tpy externe (1 électron) et le troisième le pont (2 électrons). **Cependant**, la *quasi-concomitance* des processus observés à -1.21 V pour **II.12** demeure en contradiction avec ce modèle ; en effet, les mêmes processus (réduction des ligands externes) dans **II.11** (qui implique le même pont que **II.12**, donc présente la même communication entre les métaux), sont observés *concomittants* ($2 \times 1 e^-$) et non pas *quasi-concomittants* ($1 + 1 e^-$).

Modèle (B)

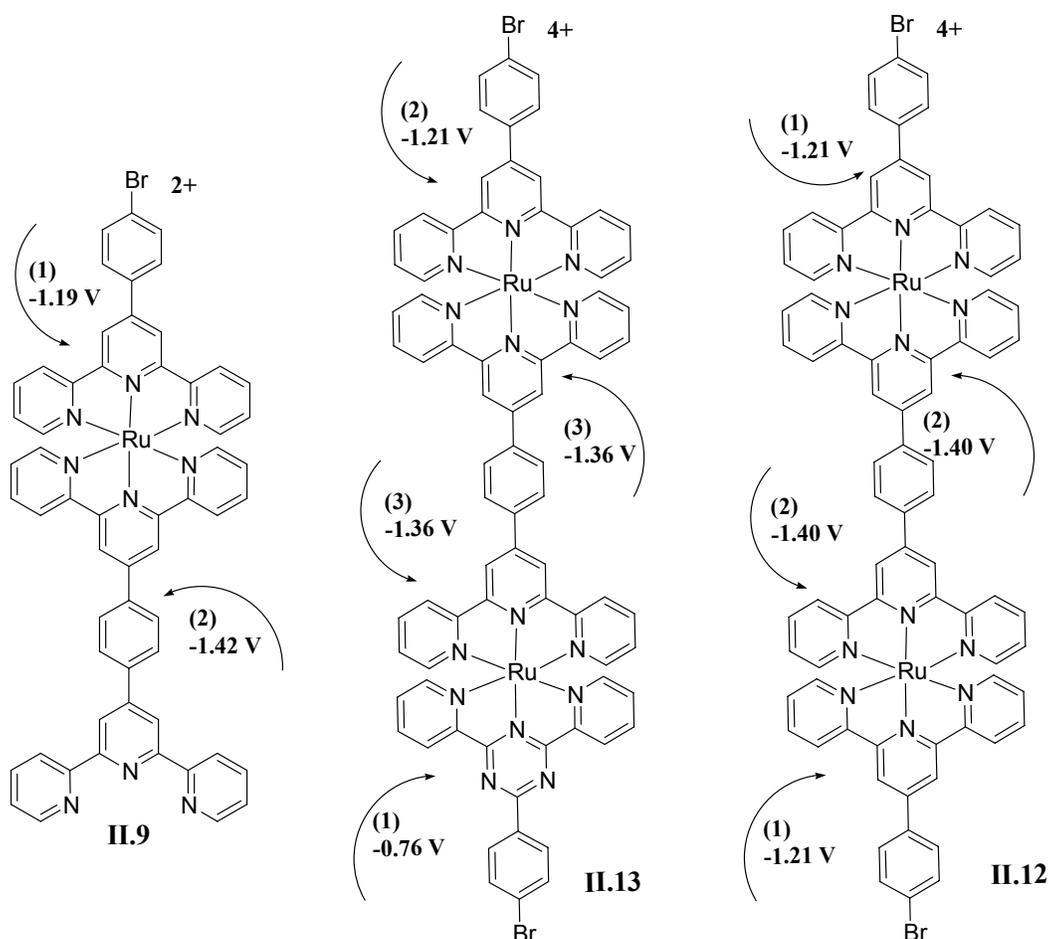


Figure II-24. Attribution des processus redox pour les composés II.9, II.12, II.13 selon le *Modèle (B)*. Cette attribution ne donne pas satisfaction en ce qui concerne le comportement de II.12.

Les *modèles (A)* et *(B)* se révélant insatisfaisants, nous proposons un troisième modèle (*modèle (C)*, Figure II-25) prenant en compte l'effet du motif triazine, qui à notre sens est ici significatif, pour expliquer le comportement redox inhabituel observé. Ainsi, le *modèle (C)* repose, premièrement, sur le fait que le motif taz est réduit *avant* les motifs tpy (pont et terminal). En effet, le motif taz, par son effet fortement π -accepteur, possède une orbitale LUMO significativement plus basse que II.3 ou II.1 (environ -0.7 V contre environ -1.2 V). Lors de la coordination hétéroleptique taz/tpy (exemple de 7), le premier

électron se place sur le ligand taz. Ceci diminue la rétrodonation du métal vers taz et augmente celle vers tpy. La deuxième réduction, qui implique le ligand tpy, a alors lieu à un potentiel plus négatif que dans un complexe homoleptique tpy : -1.37 V dans **7** au lieu de -1.24 V dans $[(\text{tpy})_2\text{Ru}]^{2+}$.^{3d} C'est ce que l'on observe également dans **II.10** et **II.11**, avec une réduction à environ -1.3 V au lieu de -1.18 V dans **6**. En suivant ce raisonnement, la coordination hétéroleptique sur un centre de **II.13** conduit à une déstabilisation des orbitales du pont (par rapport aux niveaux des orbitales du pont dans **II.12**) et à une réduction à -1.36 V impliquant deux électrons ; cette réduction est rendue plus difficile par les deux réductions antérieures à -0.76 V et -1.21 V, respectivement attribuables aux motifs taz et tpy externes. Il est à noter ici que la réduction du ligand tpy externe intervient au même potentiel que celle dans **II.12** (-1.21 V), en accord avec l'isolation électronique des centres à l'état fondamental ; la réduction du motif tpy externe ne peut être attribuée à un processus vers -1.36 V, car cela serait en désaccord avec : (i) les processus à -1.17 V et -1.41 V dans **9** ; (ii) le ratio 1 / 1 / 2 / 1 pour les réductions de **II.13** (il est difficile de concevoir une différence aussi grande que 150 mV (entre -1.21 V et -1.36 V) entre les orbitales LUMO et LUMO + 1 dans **II.13**, le pont **II.3** présentant une communication négligeable entre les métaux). La différenciation entre les orbitales LUMO et LUMO+1 du pont dans **II.13** est relativement faible et est accentuée par la coordination non-symétrique du pont : celui-ci a un effet sur la rétrodonation de Ru vers tpy(pont). Jusque là, le caractère électro-déficient de taz a permis d'expliquer le comportement observé pour **II.13**.

Pour l'espèce symétrique **II.12**, ne possédant pas de motif taz, le seul comportement rendant compte du caractère *quasi-concomitant* des réductions observées à -1.21 V, est un comportement « croisé » : dans ce cas, les processus seraient *statistiques* et rien ne serait vraiment tranché. Ainsi, le premier motif réduit, qu'il soit le ligand externe ou le pont, rendrait la réduction de l'autre plus difficile (à -1.42 V pour le motif externe (**9**) et à -1.45 V pour le pont (**6**)), en accord avec l'interaction inter-ligands dont le métal est le médiateur. Cela est effectivement en accord avec la nature *quasi-concomitante* des processus à -1.21 V et à -1.40 V pour **II.12**. Il en serait de même pour **II.9** (Figure II-25).

Modèle (C)

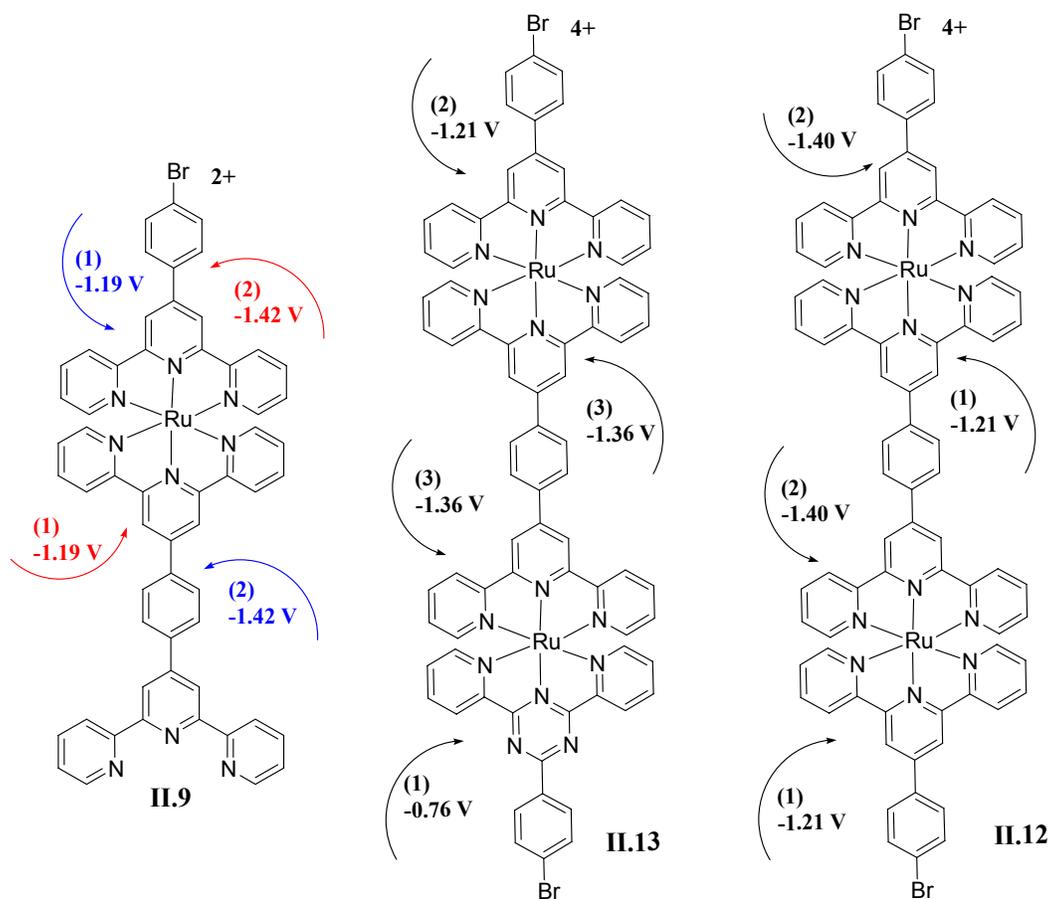


Figure II-25. Attribution des processus redox pour les composés II.9, II.12, II.13 selon le *Modèle (C)*. Cette attribution rend compte du comportement de II.12, statistique, à l'image de celui de II.9.

En conclusion, seul le *modèle (C)* permet de rendre compte du comportement redox observé pour II.11-II.13. Ce modèle « croisé » a également été évoqué par Barigelletti *et al.*²¹ pour un dinucléaire Ru(II)-Os(II) analogue à II.12 (II.1 est remplacé par ttpy).

Pour II.14 (Figure II-26), on observe deux processus réversibles et monoélectroniques très proches à -0.74 V et à -0.84 V , attribués à la réduction des deux motifs taz du pont, ceux-ci étant séparés par un espaceur phénylène. La différenciation entre ces deux processus fait état d'une différence énergétique, entre la LUMO et LUMO+1 du pont II.4 (dans II.14), plus grande que celle

observée pour le pont **II.3** (dans **II.11**). Cela démontre une meilleure communication entre les centres métalliques, résultant de la délocalisation étendue du pont **II.4** (par rapport à **II.3**). Cependant, celle-ci demeure relativement faible : nous ne sommes pas ici dans le cas de composés présentant des centres en forte interaction (pour preuve, les processus d'oxydation dans des complexes dinucléaires symétriques **II.14-15** ne sont pas significativement différenciés). Un troisième processus de réduction est observé à -1.38 V et correspond à deux réductions monoélectroniques *concomitantes* ($2 \times 1 e^-$) impliquant les ligands tpy externes. Ceci est en accord avec : (i) le comportement *concomitant* de **II.11** ; (ii) le potentiel de -1.40 V observé pour la réduction (au même nombre d'électrons, 3^{ème} et 4^{ème}) des mêmes ligands dans **II.12** ; (iii) le potentiel de -1.37 V observé pour la réduction du ligand tpy externe dans **7**. Un quatrième processus de réduction est observé à -1.72 V et correspond aux secondes réductions monoélectroniques concomitantes des motifs taz du pont, en accord avec le potentiel de -1.71 V observé pour **8** (l'écart entre potentiels s'élargit avec le nombre croissant d'électrons ajoutés sur le système^{9a}).

Pour **II.15** (Figure II-27), la réduction du pont intervient à -0.70 V sous la forme de deux vagues monoélectroniques réversibles *quasi-concomitantes* (estimées à -0.68 V et -0.78 V ; tout comme les processus d'oxydation, elles sont davantage différenciées en raison de la communication accrue permise par **II.4**), situées à plus haut potentiel que dans **II.14**. En effet, les complexes homoleptiques taz sont plus faciles à réduire (de 0.04 à 0.06 V) par rapport aux complexes hétéroleptiques, en raison du caractère électro-attracteur de taz. Cette dernière observation est en accord avec le comportement obtenu pour les paires **II.14-15** et **7-8**. Pour **II.15**, on observe à -0.87 V deux réductions monoélectroniques concomitantes réversibles concernant les motifs taz externes (en accord avec le même potentiel observé pour **8**). Les seconds processus de réduction des motifs taz interviennent ensuite à -1.48 V (pont) et -1.80 V (externe). Dans le premier cas, le potentiel est moins négatif que celui observé pour **8** (-1.51 V), en raison de la délocalisation accrue permise par le pont **II.4**. Dans le deuxième cas, le potentiel est plus négatif que celui observé pour **8**, en

raison de la répulsion électrostatique générée au sein de l'espèce, celle-ci pouvant stocker jusqu'à 8 électrons (chose assez rare sur le plan moléculaire, pour des systèmes Ru-polypyridines).

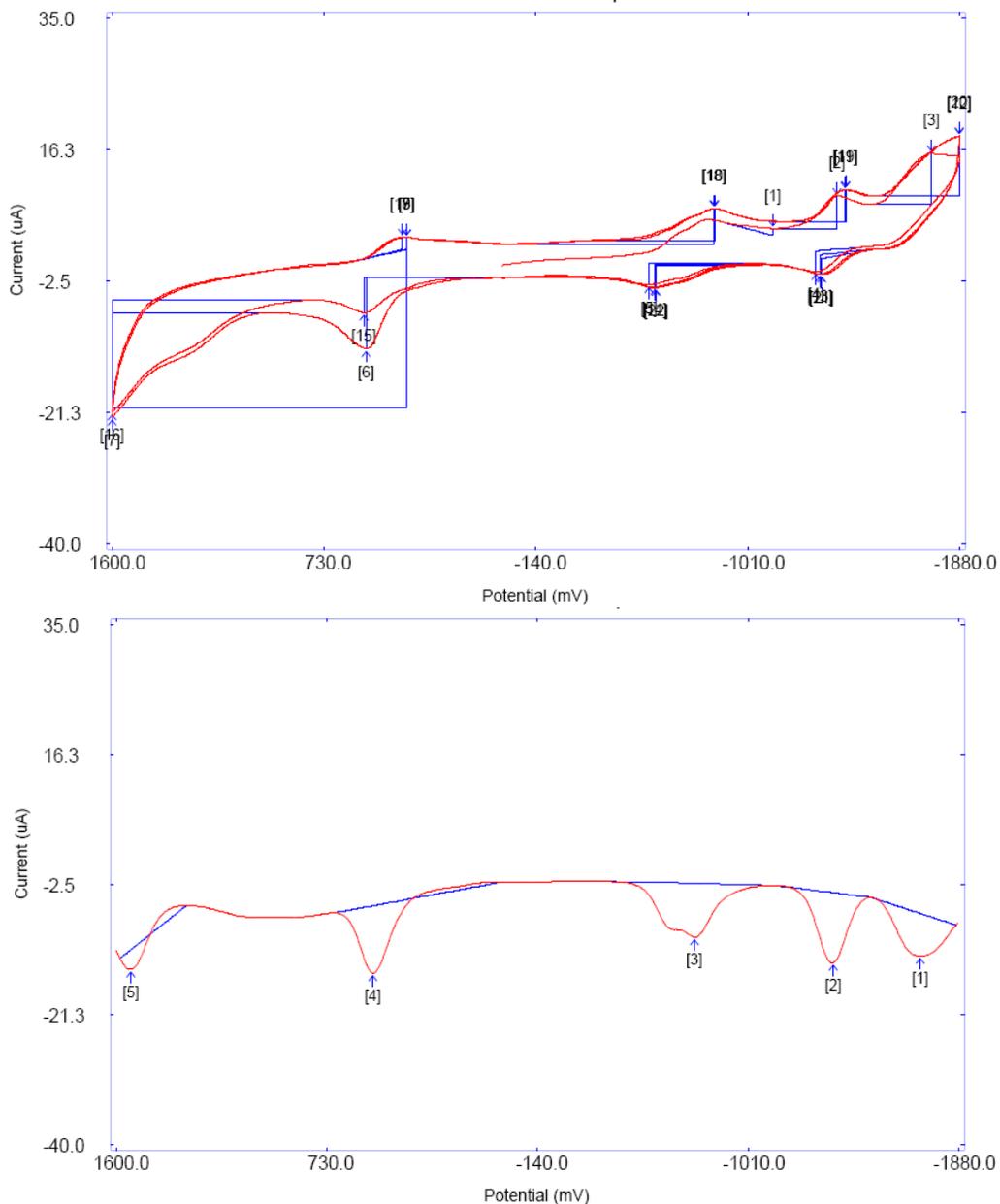


Figure II-26. Voltammogrammes enregistrés pour II.14 + Fc dans DMF, 0.1 M TBAPF₆. (a) En haut, CV entre +1.60 et -1.88 V, 100 mV.s⁻¹ ; (b) en bas, SW inverse entre +1.60 et -1.88 V.

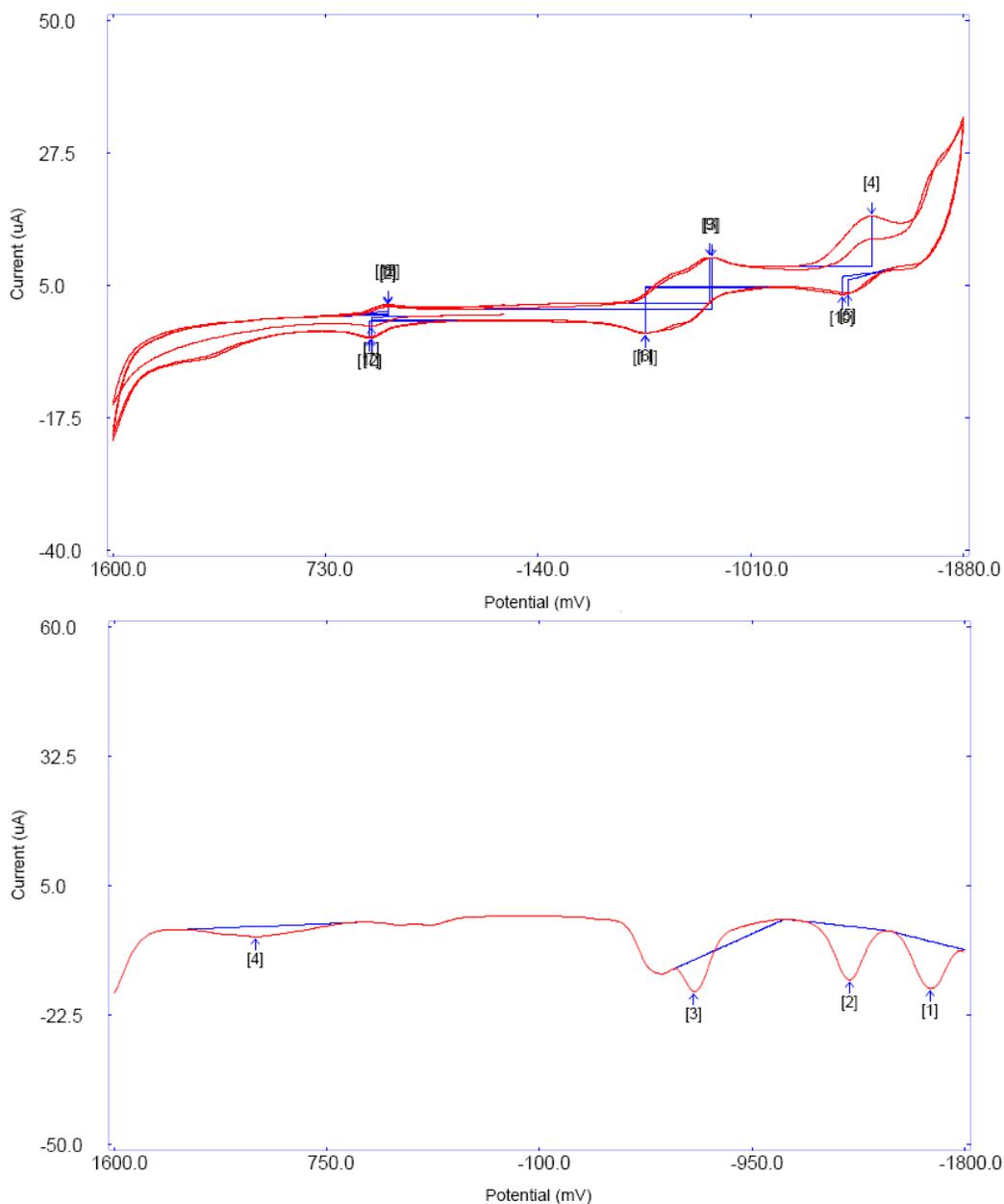


Figure II-27. Voltammogrammes enregistrés pour II.15 dans DMF, 0.1 M TBAPF₆. (a) En haut, CV entre +1.60 et -1.88 V, 100 mV.s⁻¹ ; (b) en bas, SW entre +1.60 et -2.00 V.

Pour appuyer ces conclusions, nous avons réalisé l'électrochimie du pont II.4 (Figure II-28) en solution saturée dans DMF (conc. 9.2×10^{-5} M). Nous avons observé un processus de réduction réversible à -1.21 V, attribué à deux réductions concomitantes du pont, et un second processus de deux réductions monoélectroniques concomitantes, concernant les mêmes sites, à plus bas

potentiels (-1.90 V). Le premier processus a lieu à plus bas potentiel que pour le pont complexé, en accord avec la stabilisation des orbitales centrées sur le ligand apportée par la complexation. Des mesures réalisées en milieu acide (DMF/CH₃COOH glacial 1%, électrolyte), sur le pont **II.4** ainsi que sur les complexes **II.14** et **II.15**, n'ont pas permis de mettre en évidence un mécanisme concerté de « transfert de proton-transfert d'électron » (PCET = Proton-Coupled Electron Transfer). En effet, on s'attendrait dans ce cas à ce que la réduction du pont **II.4**, dans les complexes ou sous sa forme libre, s'accompagne de la protonation d'un azote du motif taz, diminuant ainsi la charge globale et facilitant le processus. Cependant, nous n'avons pas observé d'augmentation des potentiels de réduction (diminution en valeur absolue) ; ils ont disparu, ce qui laisse penser qu'ils ont plutôt augmenté et se sont perdus dans la vague de réduction électrochimique des protons, observée à partir de -1.2 V. Le mécanisme de réduction du pont **II.4** et d'accumulation de charges/équivalents redox en un site n'est donc pas évident. Un mécanisme de type PCET ne semble toutefois pas être concerné, contrairement à des systèmes précédemment rapportés.³⁵

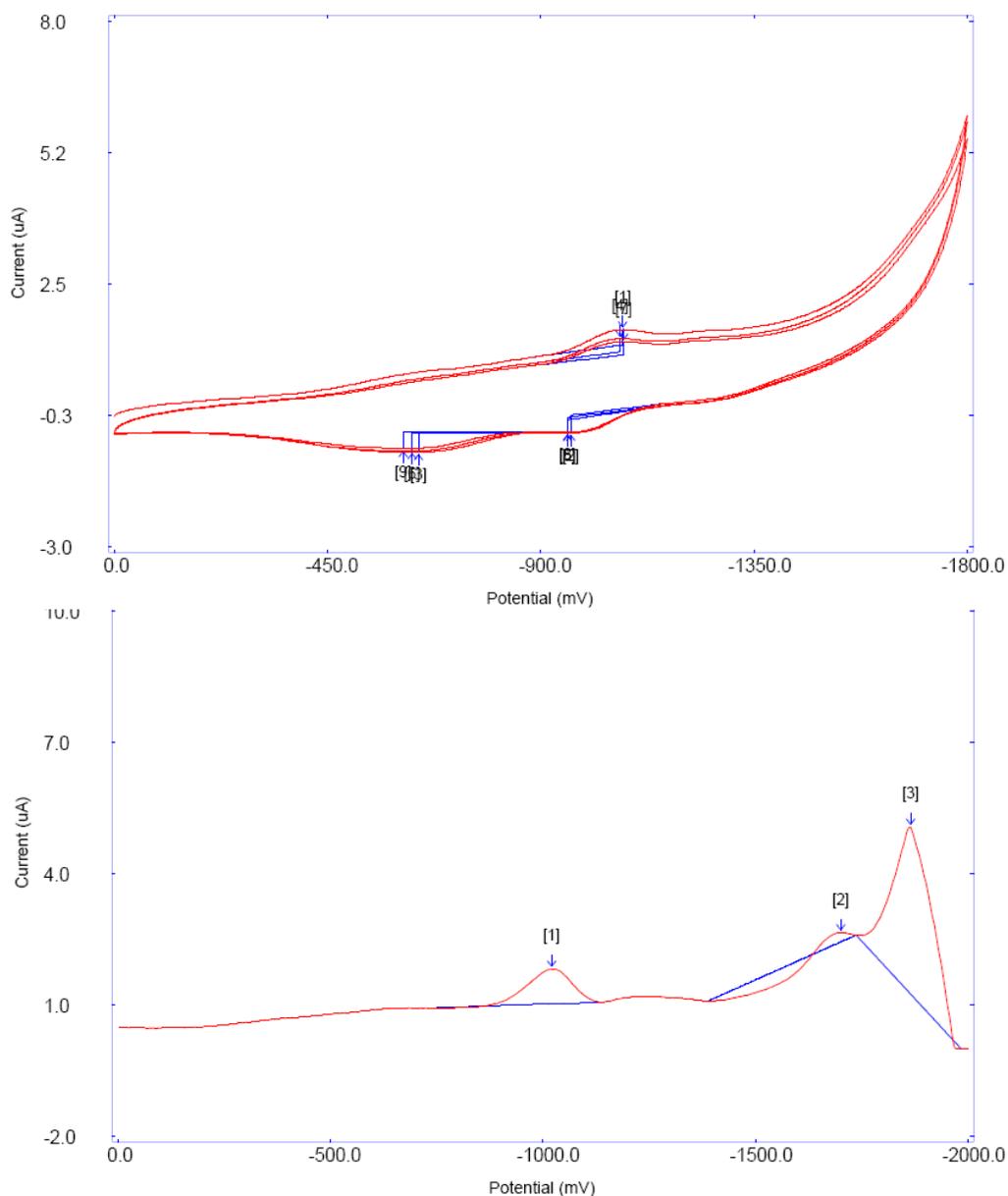


Figure II-28. Voltammogrammes enregistrés pour solution saturée de II.4 dans DMF, 0.1 M TBAPF₆. (a) En haut, CV entre 0 et -1.80 V, 50 mV.s⁻¹ ; (b) en bas, SW inverse entre 0 et -2.00 V.

En conclusion, les études électrochimiques ont révélé un comportement redox inhabituel pour les complexes dinucléaires homométalliques de Ru(II) pontés par le ligand **II.3**. Le comportement observé consiste à localiser les premiers équivalents redox tantôt sur le pont, tantôt sur le ligand extérieur, tandis que ce type de systèmes présente habituellement un stockage sur le pont. Cette

modulation est permise par la proximité énergétique fortuite des ligands externe **II.1** et pontant **II.3** (et, respectivement, **II.2** et **II.4**) et la présence du motif taz électro-attracteur (par rapport au motif tpy). Les systèmes dinucléaires étudiés conservent les propriétés intrinsèques de leurs sous-unités constituantes, caractéristique nécessaire dans l'édification de systèmes fonctionnels pour des transferts vectoriels d'énergie. Les composés possédant le pont **II.4**, peuvent stocker sur le plan moléculaire jusqu'à 8 électrons (**II.15**) de manière réversible.

II.2.4. Absorption électronique

Les complexes synthétisés présentent les caractéristiques habituelles des complexes de Ru(II)-polypyridines : une absorption intense dans l'UV, attribuée à des transitions de type LC (Ligand-Centered, $\pi-\pi^*$) permises de spin, et une absorption modérée dans le visible, attribuée à des transitions de type MLCT (Metal-to-Ligand-Charge-Transfer, $d-\pi^*$) permises de spin (Figure II-29 et Tableau II-2).^{1,36} On observe également une particularité mise en évidence dans les systèmes précédents^{9a} : les bandes d'absorption observées pour les transitions MLCT des composés comprenant un motif triazine sont plus larges que pour leur analogues tpy, et cela en raison de la plus grande distorsion des états excités MLCT du motif triazine (par rapport à la géométrie de l'état fondamental). En effet, les transitions de **II.11** et **II.13** sont plus larges que celles de **II.12**, et cette distinction spectrale peut aider à identifier le motif participant aux propriétés photophysiques transitoires observées (*vide infra*). On observe que l'absorption UV de **II.11** est significativement plus faible que celle de **II.12**. Le spectre d'absorption de **II.13** correspond globalement à une combinaison linéaire de celui de **II.11** et de **II.12**, en faveur du caractère supramoléculaire de ces complexes dinucléaires.

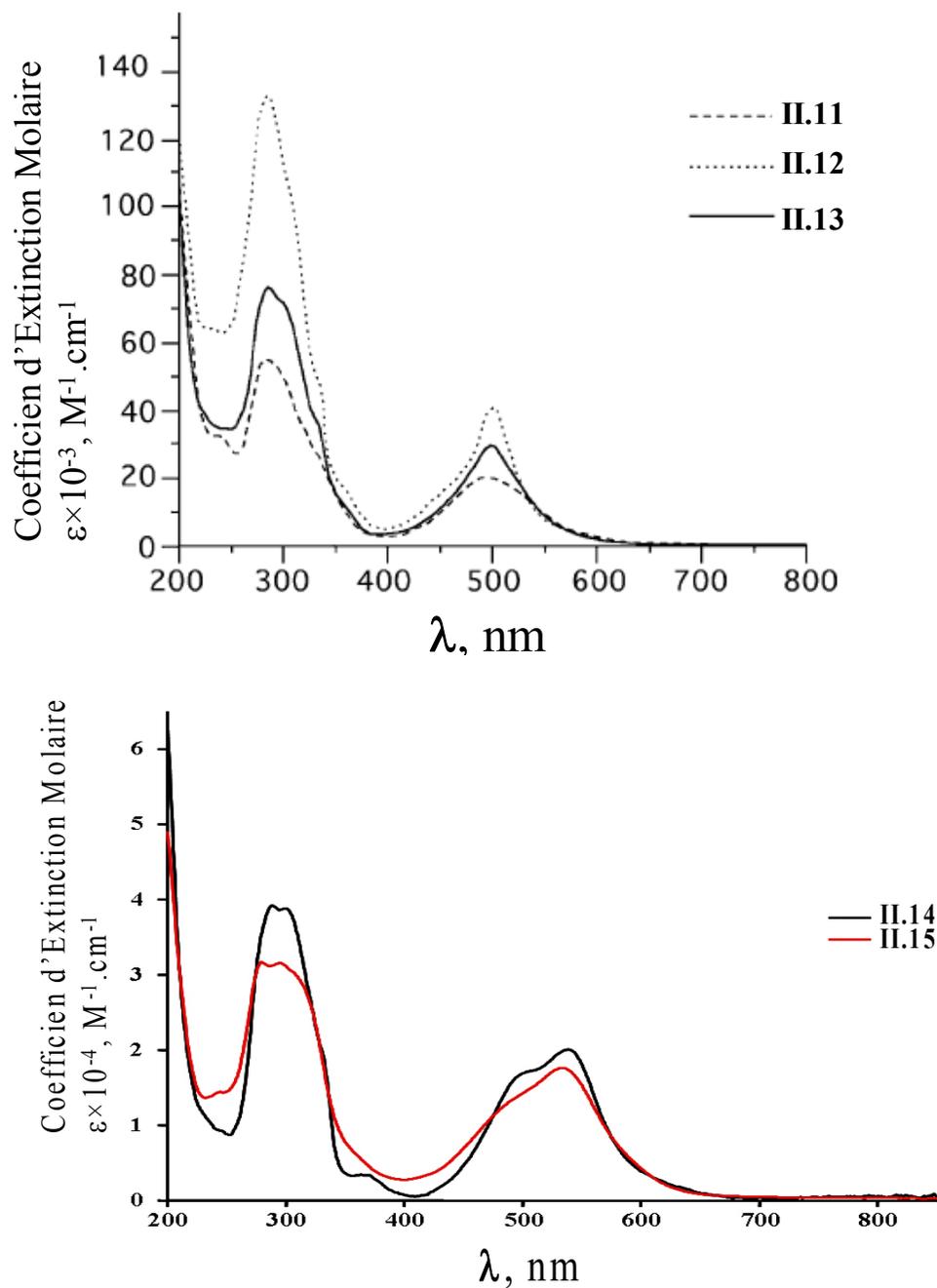


Figure II-29. Spectres d'absorption UV-visible pour : (a) II.11, II.12 et II.13 en solution dans acétonitrile à t.a. (en haut) ; (b) II.14 et II.15 en solution dans acétonitrile à t.a. (en bas).

Dans le cas des dinucléaires **II.14-II.15**, qui possèdent la particularité d'avoir un pont **II.4** où la délocalisation électronique est accrue, on distingue deux transitions $^1\text{MLCT}$ par absorption dans le visible (Figure II-30) : la transition située à plus haute énergie implique le ligand externe (indépendamment des

motifs tpy ou taz), et celle à plus basse énergie implique le ligand pontant. La gamme d'absorption spectrale des complexes dinucléaires se trouve ainsi élargie (420 nm – 600 nm).

II.2.5. Luminescence et propriétés photophysiquesⁱⁱⁱ

Tableau II-2. Données spectroscopiques et photophysiques obtenues dans CH₃CN dégazé.

Comp.	Absorption		Luminescence, 293 K			Luminescence, 77 K	
	λ_{\max} , nm ($\epsilon \times 10^{-3}$, M ⁻¹ ·cm ⁻¹)		λ_{\max} , nm	τ , ns	Φ	λ_{\max} , nm	τ , μ s
II.9	284 (56.1)	304 (49.1)	N/A*	N/A	N/A	N/A	N/A
II.10	282 (59.3)	298 (sh)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
II.11	484 (15.8)	311 (51.4)	725	8.7	<10 ⁻⁵	694	1.3
II.12	504 (20.2)	304 (132.5)	665	58	<10 ⁻⁵	645	13.5
II.13	501 (40.1)	298 (71.5)	720	8.8	<10 ⁻⁵	690	1.1
II.14 ^d	500 (29.9)	302 (38.5)	755	34	<10 ⁻⁴	710	1.7
II.15 ^d	500 (17.0)	540 (20.2)	730	8.8	<10 ⁻⁴	687	1.4
5 ^b	285 (31.0)	295 (30.8)	640	0.95	3.2 × 10 ⁻⁵	628	9.1
6 ^c	535 (18.0)	306 (72)	656	4.0	1.1 × 10 ⁻⁴	641	12.3
7 ^d	490 (28)	308 (128)	739	12	1.2 × 10 ⁻⁴	693	1.2
8 ^e	499 (63)	301 (59.6)	714	2	<10 ⁻⁵	676	2.0
	476 (21.7)	295 (50.6)					
	491 (27.5)						

ⁱⁱⁱ Études photophysiques menées par Pr. S. Campagna et son groupe (Università di Messina).

^b **5** = [Ru(tpy)₂]²⁺, données de la référence (3d). ^c **6** = [(tpy)Ru(**II.3**)Ru(tpy)]⁴⁺ données de la référence (19). ^d La luminescence a été mesurée à 77 K dans un mélange EtOH/MeOH 4:1. ^e **7** = [(**II.2**)Ru(tpy)]²⁺ données de la référence (12a). ^e **8** = [(**II.2**)₂Ru]²⁺ données de la référence (12a). * Échantillons (modèles) en cours d'analyse.

Tous les complexes présentent une luminescence relativement faible à t.a. en solution, avec des temps de vie de l'ordre de quelques nanosecondes à quelques dizaines de nanosecondes (Tableau II-2). Pour les complexes dinucléaires **II.11-II.15** les propriétés de luminescence observées sont indépendantes de la longueur d'onde d'excitation. En effet, la luminescence de ces complexes est systématiquement issue de l'état triplet émissif ³MLCT(taz), situé le plus bas en énergie, dès que le motif taz est présent dans le système : $\lambda_{\text{max(émission)}} > 720 \text{ nm}$ (caractéristique du motif de coordination {Ru(taz)(N[^]N[^]N)}) où (N[^]N[^]N) est un ligand tridentate de type polypyridines) pour **II.11** et **II.13-15**. Pour **II.12**, $\lambda_{\text{max(émission)}}$ est observé à plus haute énergie : 665 nm (caractéristique du motif de coordination {Ru(tpy)₂}²⁺). Dans le cas du complexe dinucléaire non-symétrique **II.13**, à la fois en solution à t.a. et dans une matrice rigide à 77 K, l'état émissif impliqué est le même que celui de **II.11**, et cela quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. Ces observations conduisent à deux conclusions importantes : (i) les énergies et temps de vie de **II.11** et **II.13**, très proches, permettent d'identifier l'état ³MLCT(taz) comme étant l'état émissif, dans les deux conditions expérimentales étudiées (cet état MLCT se situant à plus basse énergie que les états MLCT centrés sur le ligand pontant et sur le ligand tpy externe, comme l'ont montré les données redox et l'a confirmé la longueur d'onde d'émission de **II.12**) ; (ii) le complexe dinucléaire **II.13** présente un transfert d'énergie intramoléculaire efficace, des états MLCT(pont) et MLCT(tpy externe), plus hauts en énergie, vers l'état MLCT(taz), plus bas en énergie. Ce transfert d'énergie est plus rapide que 1 nanoseconde et le déclin de luminescence (« decay ») est strictement monoexponentiel, selon l'expérience TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting - limitée par l'appareillage à 0.5 ns). La force motrice de ce transfert d'énergie, estimée à partir des données en émission à 77 K des systèmes modèles **II.11** et **II.12**, est de 0.14 eV.

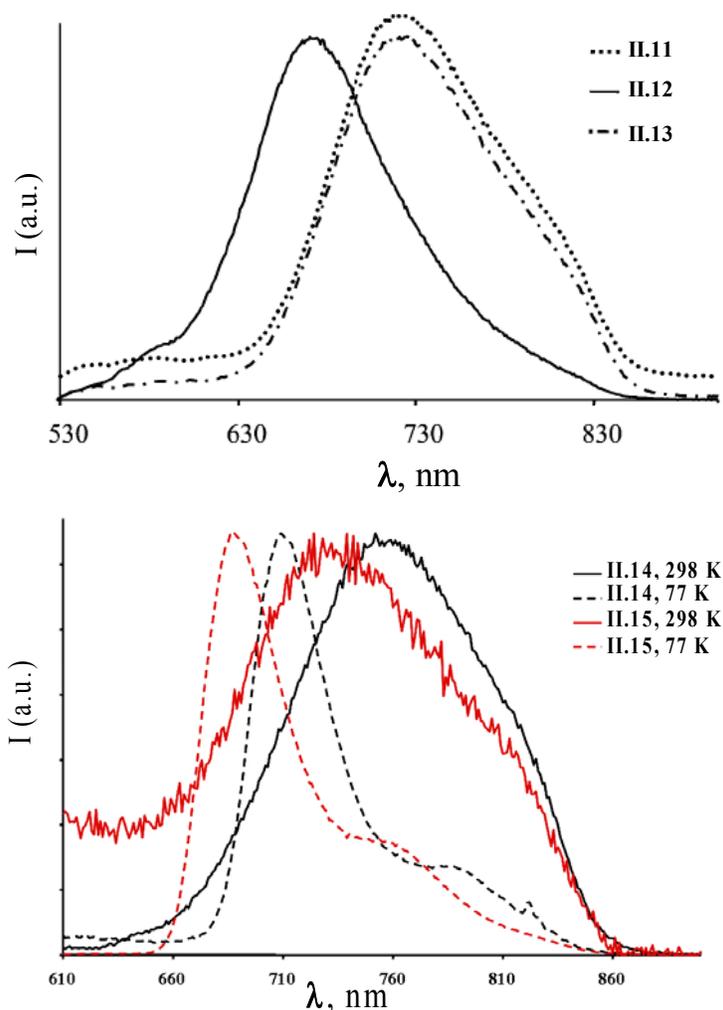


Figure II-30. Spectres de luminescence pour : (a) II.11, II.12 et II.13 en solution dans acétonitrile à t.a. (en haut - le spectre de II.11 a été légèrement décalé vers le haut pour éviter la superposition avec celui de II.13) ; (b) II.14 et II.15 en solution dans acétonitrile à t.a. et dans une matrice solide butyronitrile à 77 K (en bas).

Pour II.11-II.13, contrairement à ce qui était attendu, on n'observe pas d'augmentation du temps de vie de l'état excité pour un complexe dinucléaire par rapport à son homologue mononucléaire. En effet, la stabilisation des orbitales du pont (responsables de l'émission) dans **6**, par rapport aux orbitales de **5**, fait passer τ de 0.95 à 4.0 ns. Pour II.11 et II.13 τ (environ 9 ns) est même inférieur à celui observé pour **7** (12 ns). Cela est dû à la stabilisation des orbitales centrées sur le motif tpy pontant, laquelle affaiblit la stabilisation du motif taz par rétrodonation. Le motif taz, étant moins stabilisé, (comme le montre l'absorption

à $\lambda_{\max(\text{absorption})} = 720\text{-}725$ nm pour **II.11**, **II.13** contre $\lambda_{\max(\text{absorption})} = 739$ nm pour **7**), entraîne un temps de vie de l'état excité du complexe réduit (la contribution de la désactivation non-radiative à travers l'état MC étant de ce fait plus importante).

D'autre part, de manière également inattendue, on observe un temps de vie de l'état excité particulièrement long pour **II.12** : $\tau = 58$ ns, contre $\tau = 4.0$ ns pour son analogue dinucléaire **6**). La faible différence entre leurs états émissifs respectifs ($\lambda_{\max(\text{émission})} = 665$ nm pour **II.12** contre $\lambda_{\max(\text{émission})} = 656$ nm pour **6**) et entre les LUMO centrées sur les ligands **II.1** et **II.3** dans ces complexes (cf. section **II.2.3**), laisse penser qu'on atteint ici une limite significative de la contribution par désexcitation non-radiative à travers l'état ^3MC à t.a. La proximité de ces deux niveaux d'énergie est à l'origine de cette observation inattendue.

Le complexe dinucléaire **II.14** présente effectivement une augmentation significative du temps de vie de l'état excité ($\tau = 34$ ns pour **II.14**, par rapport à $\tau = 12$ ns pour **7** et $\tau = 8.7$ ns pour **II.11**), en raison de la délocalisation étendue de l'électron dans l'orbitale du pont, qui diminue la distorsion de l'état excité par rapport à l'état fondamental.¹⁴ Cette similarité entre états fondamental et excité soustrait le système à la loi du Gap Énergétique, en réduisant la contribution de la désactivation non-radiative, permettant ainsi l'augmentation du temps de vie de l'état excité. **II.14** constitue un bon modèle dinucléaire vers l'augmentation du temps de vie de l'état excité, par extension de la délocalisation sur le système.

II.15, quant à lui, présente une émission à plus haute énergie ($\lambda_{\max(\text{émission})} = 730$ nm) que **II.14**, en raison de la coordination hétéroleptique des centres Ru. Le temps de vie de l'état excité de **II.15** est comparable aux dinucléaires **II.11- II.13**. Cependant, son émission est plus difficilement attribuable à un état MLCT impliquant un ligand précis : en effet, comme l'a montré l'électrochimie (section **II.2.3**), les ligands pontant et terminaux sont proches en énergie. L'état responsable de l'émission provient probablement de contributions des niveaux MLCT des ligands **II.4** et **II.2**.

En conclusion, l'absorption électronique et la luminescence des composés montrent que le motif *taz* influence significativement les propriétés du système dans son ensemble, en accord avec ce qui avait pu être observé en électrochimie. Ce motif permet notamment de déplacer l'émission à plus basse énergie, et d'augmenter τ lorsque situé sur le pont.

II.2.6. Comportement transitoire

Les spectres d'absorption transitoire (Figure II-31) enregistrés à $t = 0$ (*i.e.* au maximum de l'excitation laser pulsée) par photolyse flash dans le régime nanoseconde (en solution dans l'acétonitrile, avec une excitation pulsée de 8 ns, à 532 nm) montrent que, dans les cas de **II.11** et **II.13** le déclin du spectre transitoire ne peut pas être distingué du pulse d'excitation, tandis que pour **II.12** le déclin suit une loi cinétique du premier ordre avec un temps de vie d'environ 50 ns. Ce comportement cinétique est comparable à ce que l'on a pu observer en émission (Tableau II-2), montrant ainsi que ce sont les mêmes états excités qui sont impliqués dans ces deux processus. La comparaison des spectres transitoires montre que la différence entre les états MLCT des systèmes symétriques **II.11** et **II.12**³⁷ réside principalement dans la forme du blanchiment (« bleaching ») centré à environ 500 nm : plus étroit pour les états MLCT impliquant des ligands *tpy* que pour ceux impliquant des ligands *taz*. Le fait que le spectre transitoire de **II.13** est parfaitement superposable à celui de **II.11** confirme que, dans le complexe dinucléaire non-symétrique **II.13**, l'état excité MLCT, responsable à la fois du comportement en absorption transitoire et de l'émission, est bien localisé sur le motif triazine.

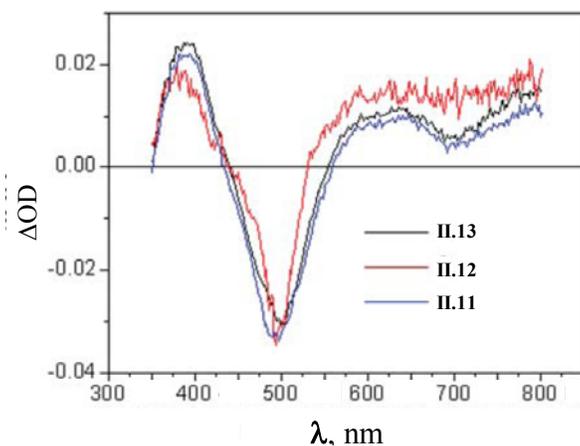


Figure II-31. Spectre transitoire observé par photolyse flash dans le régime nanoseconde (acétonitrile, excitation à 532 nm par des pulses de 8 ns) immédiatement après le flash laser.

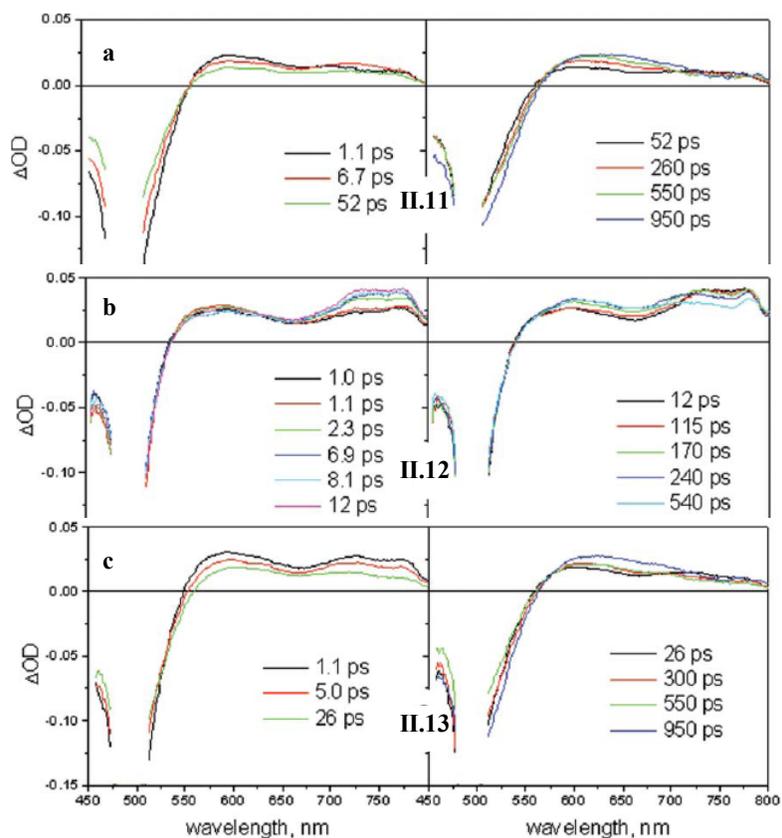


Figure II-32. Changements spectraux en régime transitoire mesurés pour II.11, II.12 et II.13 par spectroscopie résolue dans le temps (acétonitrile, excitation à 500 nm par des pulsations laser de 130 fs).

En principe, des expériences ultrarapides (à haute résolution dans le temps) pourraient nous donner de plus amples informations sur ces systèmes, et en particulier sur le transfert d'énergie intramoléculaire qui conduit, dans le cas de

II.13, à peupler l'état émissif à partir des états peuplés par absorption de lumière (action de pompe, qui si elle est efficace peut se révéler très intéressante pour collecter un maximum d'énergie dans un système LHD). Cependant, en pratique, ces études se sont avérées difficiles. Les résultats de ces expériences, réalisées pour **II.11-II.13** (en solution dans l'acétonitrile, avec une excitation à 532 nm pulsée aux 130 fs), sont présentés dans la Figure II-32. Les complexes dinucléaires de ruthénium sont connus pour présenter une multiplicité complexe d'états MLCT.³⁸ Dans notre étude, même dans le cas le plus simple des complexes dinucléaires symétriques, plusieurs états MLCT doivent être pris en compte (selon que l'excitation électronique réside sur le ligand terminal ou sur le ligand pontant, qu'elle soit localisée sur les motifs tpy individuels ou, au contraire, délocalisée sur l'ensemble du pont). On observe ainsi pour **II.11** et **II.12** des changements complexes du comportement transitoire au cours du temps (Figure II-32). Ces changements sont absents dans de simples complexes mononucléaires Ru(II)-tpy. Ce comportement semble être lié à des processus d'interconversion entre des états excités de localisations différentes. Pour le complexe dinucléaire **II.13**, on attend une multiplicité d'états MLCT légèrement différents par rapport aux systèmes symétriques **II.11** et **II.12**.³⁹ Cependant, les systèmes symétriques et non-symétriques présentent des changements spectraux dans la même échelle de temps (Figure II-32), entre 1 et 950 ps, empêchant toute analyse détaillée. Il nous est donc difficile d'identifier des étapes spécifiques concernant le transfert d'énergie entre sous-unités. Cela dit, la similarité des changements spectraux (en particulier après 300 ps) de **II.11** et **II.13** confirme, une nouvelle fois, le fait que l'énergie d'excitation est entièrement convoyée à l'état MLCT centré sur le motif taz. La rapidité du transfert d'énergie laisse penser que le mécanisme n'implique pas de contribution à travers l'espace, mais plutôt à travers les liens du pont **II.3** (Dexter), en accord avec ce qui a pu être observé pour des systèmes similaires.¹⁹

II.3. Conclusions et Perspectives

Cette étude a permis de mettre en lumière l'effet du motif taz dans des complexes dinucléaires linéaires homométalliques de Ru(II). Le motif taz, électro-attracteur, permet d'inverser le comportement habituel de ces systèmes et de « diriger » les électrons sur les ligands externes (cas de **II.13**). Cette approche est particulièrement intéressante dans la lignée du concept de LHD de type fil moléculaire, avec l'unité acceptrice située en « bout de système ».

Un certain contrôle des propriétés électroniques à l'état fondamental et à l'état excité a pu être obtenu :

1) **II.14** présente un temps de vie de l'état excité prolongé, grâce à la délocalisation de son pont, laquelle lui permet de lutter contre la désexcitation non-radiative directe vers l'état fondamental (Loi du Gap Énergétique). Pour améliorer davantage le temps de vie de l'état excité, nous envisageons la synthèse de complexes dinucléaires présentant un champ de ligands plus fort.⁴⁰

2) **II.13** présente un transfert d'énergie vectoriel quantitatif et rapide (en dessous du régime des nanosecondes). Le recouvrement dans le temps des processus transitoires pour **II.11-II.13** nous a jusqu'à présent empêché d'identifier les étapes des transferts d'énergie intramoléculaires. Cependant, des études photophysiques supplémentaires sont envisagées en s'appuyant sur l'étude des complexes modèles mononucléaires **II.9** et **II.10**. Le design de complexes dinucléaires présentant une différence accrue entre centres est également envisageable pour mieux distinguer les processus (complexes dinucléaires hétérométalliques, par exemple).

3) Les composés possédant le pont **II.4**, peuvent stocker, sur le plan moléculaire, jusqu'à huit électrons (**II.15**) de manière réversible. Cette caractéristique peu commune peut être avantageusement utilisée pour des applications en photocatalyse et en électronique moléculaire (capacitances moléculaires). Elle mérite de plus amples investigations. En ce qui concerne les processus de transferts intramoléculaires, le mécanisme impliqué reste encore à

élucider et des études supplémentaires sont envisagées. La gamme d'absorption spectrale des complexes dinucléaires **II.14-II.15** se trouve élargie (420nm – 600 nm), par rapport aux complexes dinucléaires pontés par **II.3 (II.11-13)** et, bien qu'elle ne soit pas aussi large que celle des « Black Absorbers »⁴¹ classiques, elle a l'avantage de provenir d'un complexe dinucléaire linéaire en coordination bis-tridentate (complexation en une seule étape).

En conclusion de ce chapitre, les systèmes rapportés ici présentent (de par leur capacité à convoyer l'énergie absorbée) des avantages à exploiter en tant que chromophore (ou photocatalyseur ?) dans la construction d'un système LHD supramoléculaire à composants multiples. La prochaine étape de construction serait leur mise en interaction covalente avec un accepteur d'électrons/réservoir d'électrons/catalyseur : par exemple, avec un polyoxométallate.

Références du chapitre II

- ¹ Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85.
- ² Selon l'hypothèse simplificatrice dans laquelle les orbitales moléculaires sont localisées, pour l'état fondamental et pour l'état excité. Cf aussi ref 3 (e).
- ³ (a) See, for example: Meyer, T. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163; (b) Wasielewski, M. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435; (c) Gust, D.; Moore, T.; Moore, A. *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 198; (d) Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.-C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. *Chem. Rev.* 1994, **94**, 993; (e) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759; (f) Ziessel, R.; Hissler, M.; El-ghayoury, A.; Harriman, A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 1251; (g) Huynh, M.; Dattelbaum, D.; Meyer, T. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 457; (h) Scandola, F.; Chiorboli, C.; Indelli, M.; Rampi, M. in *Electron Transfer in Chemistry*, ed. V. Balzani, VCH-Wiley, Weinheim, 2001, vol. 3, p. 337, and ref. therein.
- ⁴ Durham, B.; Caspar, J. V.; Nagle, J. K.; Meyer, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4803.
- ⁵ (a) Rillema, D.; Jones, D.; Woods, C.; Levy, H. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2935; (b) Pyo, S.; Perez-Cordero, E.; Bott, S.; Echegoyen, L. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3337.
- ⁶ Calvert, J.; Caspar, J.; Binstaed, R.; Westmoreland, T.; Meyer, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6220.
- ⁷ Winkler, J.; Netzel, T.; Creutz, C.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2381.
- ⁸ Medlycott, E.; Hanan, G. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 133.
- ⁹ (a) Polson, M.; Medlycott, E.; Hanan, G.; Mikelsons, L.; Taylor, N.; Watanabe, M.; Tanaka, Y.; Loiseau, F.; Passalacqua, R.; Campagna, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3640; (b) Passalacqua, R.; Loiseau, F.; Campagna, S.; Fang, Y.-Q.; Hanan, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1608; (c) Fang, Y.-Q.; Taylor, N.; Hanan, G.; Loiseau, F.; Passalacqua, R.; Campagna, S.; Nierengarten, H.; Van Dorsselaer, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7912.
- ¹⁰ Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Guardigli, M.; Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Sour, A. *Chem. Comm.* **1996**, 1329.
- ¹¹ (a) Hammarström, L.; Johansson, O. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2546 et références citées ; (b) Schramm, F.; Meded, V.; Fliegl, H.; Fink, K.; Fuhr, O.; Qu, Z.; Klopper, W.; Finn, S.; Keyes, T. E.; Ruben, M. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5677.
- ¹² (a) Medlycott, E.; Hanan, G.; Loiseau, F.; Campagna, S. *Chem.-Eur. J.* **2007**, 13, 2837; (b) Medlycott, E.; Hanan, G. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, 10, 229; (c) Polson, M.; Taylor, N.; Hanan, G. *Chem. Commun.* **2002**, 1356.
- ¹³ (a) Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Flamigni, L.; Sauvage, J.-P. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 147; (b) Treadway, J.; Loeb, B.; Lopez, R.; Anderson, P.; Keene, F.; Meyer, T. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2242; (c) Xian, X.-Y.; Del Guerzo, A.; Schmehl, R. *J. Photochem. Photobio. C* **2004**, 5, 55 and references therein.
- ¹⁴ Strouse, G. F.; Schoonover, J. R.; Duesing, R.; Boyde, R.; Jones, Jr., W. E.; Meyer, T. *J. Inorg. Chem.* **1995**, 34, 413.
- ¹⁵ Browne, W. R.; O'Boyle, N. M.; McGarvey, J. J.; Vos, J. G. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 641.
- ¹⁶ Scandola, F.; Chiorboli, C.; Indelli, M.-T.; Rampi, M.-A. *Electron Transfer in Chemistry*, ed. V. Balzani, VCH-Wiley, Weinheim, **2001**, Vol. III, Chap. 3, 337.
- ¹⁷ Juris, A. *Electron Transfer in Chemistry*, ed. V. Balzani, VCH-Wiley, Weinheim, **2001**, Vol. III, Chap. 9, 337.
- ¹⁸ Vaduvescu, S.; Potvin, P. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4081.

- ¹⁹ Hammarström, L.; Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Indelli, M.; Armaroli, N.; Calogero, G.; Guardigli, M.; Sour, A.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 9061.
- ²⁰ Hammarström, L.; Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Armaroli, N.; Sour, A.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11972.
- ²¹ Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Balzani, V.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Sour, A.; Constable, E.; Cargill Thompson A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7692.
- ²² Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Chem. Comm.* **1997**, 333.
- ²³ Indelli, M. T.; Scandola, F.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Sour, A. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 303.
- ²⁴ Santoni, M.-P.; Medlycott, E.; Hanan, G.; Hasenknopf, B.; Proust, A.; Nastasi, F.; Campagna, S.; Chiorboli, C.; Argazzi, R.; Scandola, F. *Dalton Trans.* **2009**, 3964.
- ²⁵ Santoni, M.-P.; Hanan, G.; Hasenknopf, B.; Proust, A.; Nastasi, F.; Campagna, S. *manuscrit en préparation* 2010.
- ²⁶ Vaduvescu, S.; Potvin, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1763.
- ²⁷ Medlycott, E. A.; Theobald, I.; Hanan, G. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 7, 1223.
- ²⁸ Sullivan, B.P.; Clavert, J.M.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1404.
- ²⁹ Ziessel, R.; Grosshenny, V.; Hissler, M.; Stroh, C. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4262.
- ³⁰ On définit un complexe hétéroleptique comme un complexe pour lequel le métal comporte deux ligands différents (ou de type différent ; ex : taz vs. tpy) dans sa sphère de coordination, par opposition aux complexes homoleptiques pour lequel le métal ne comprend que des ligands identiques (ou de même type ; ex : tpy) dans sa sphère de coordination.
- ³¹ (a) Constable, E. C.; Cargill Thompson, E. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3467; (b) Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 434.
- ³² À propos de la RMN des précurseurs de Ru(III), cf. chapitre IV de ce manuscrit.
- ³³ Ils ont été étudiés dans CH₃CN et DMF, en raison de la plus faible solubilité de leurs espèces réduites respectives (seules les données dans DMF sont exploitables pour les processus de réduction et sont rapportées ici ; les processus d'oxydation, eux, sont rapportés mesurés dans CH₃CN). Il est à noter que les processus irréversibles dans CH₃CN apparaissent parfois réversibles dans DMF, l'irréversibilité n'étant due qu'à la faible solubilité des espèces plusieurs fois réduites dans CH₃CN.
- ³⁴ Robin, M.B.; Day, P. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* **1967**, 10, 247.
- ³⁵ Konduri, R.; Ye, H.; MacDonnell, F.; Serroni, S.; Campagna, S.; Rajeshwar, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3185.
- ³⁶ (a) Meyer, T. *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1193; (b) Balzani, V.; Bergamini, G.; Campagna, S.; Puntoriero, F. *Top. Curr. Chem.* **2007**, 280, 1 et références citées.
- ³⁷ La différence entre les deux spectres à plus basses énergies est due à l'instrumentation. Le minimum apparent dans le spectre de **II.11** se trouve à environ 700 nm (l'intensité dépend de la puissance du laser) et est dû à l'émission.
- ³⁸ (a) Chiorboli, C.; Indelli, M.; Scandola, F. *Top. Curr. Chem.* **2005**, 257, 63; (b) Polson, M.; Chiorboli, C.; Fracasso, S.; Scandola, F. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, 6, 438.
- ³⁹ En comparaison avec **II.11**, le complexe dinucléaire **II.13** possède des états MLCT localisés sur le ligand terminal tpy. Comme discuté précédemment la différence entre ces états excités et ceux localisés sur le pont est faible.
- ⁴⁰ Wolpher, H.; Johansson, O.; Abrahamsson, M.; Kritikos, M.; Sun, L.; Akermark, B. *Inorg. Chem.* **2004**, 7, 737.
- ⁴¹ Cf. par exemple, Anderson, P.A.; Strouse, G. F.; Treadway, J. A.; Keene, R.; Meyer, T. *J. Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3863.

Chapitre III

Fonctionnalisation des POMs : vers des plateformes présentant des sites de coordination de denticité modulable

POMs hybrides covalents pour la coordination de divers métaux de transition par introduction de motifs 3-py, bpy et tpy

III.1. Polyoxométallates : une grande famille

III.1.1. Présentation et généralités

Les Polyoxométallates (POMs) constituent une grande famille de composés inorganiques. Ces oxo-clusters anioniques de métaux de transition de début de série ($M = V, Nb, Ta, Mo, W$), dans leur plus haut degré d'oxydation, sont des espèces discrètes dont la taille peut varier de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres (cas des POMs géants).¹

Les polyoxométallates sont issus de réactions d'olation et d'oxolation en solution qui, en procédant par auto-assemblage² (avec ou sans motif template), conduisent à une grande variété de structures, s'ajoutant à une grande diversité de compositions.³ Les paramètres tels que le pH, la température, la force ionique du milieu, le ratio des réactifs, la concentration, influencent la formation des POMs et la nature de la structure finale. Les POMs constituent également de bons modèles solubles pour l'étude de la réactivité de surface d'oxydes, car ils présentent des réactivités comparables.⁴

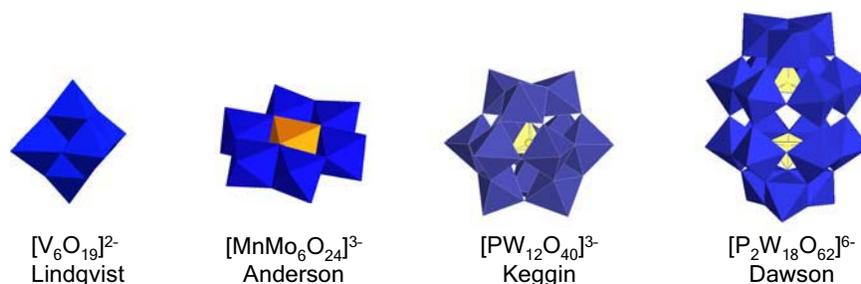


Figure III-1. Structures des POMs utilisés dans cette étude.

Les structures des polyoxométallates résultent d'assemblage de sous-unités octaédriques $\{MO_6\}$, partageant des arêtes ou des sommets. Dans le cas des hétéropolyoxométallates, l'assemblage se fait autour d'une unité centrale $\{XO_n\}$ jouant le rôle de template et conférant aux POMs certaines propriétés.

Plusieurs autres types de structures sont rapportés (icosaèdres, métavanadates entre autres⁵), mais nous nous limiterons ici à une description simple et qualitative des structures qui ont fait l'objet de notre étude (Figure III-1) :

- dans la structure de type Lindqvist, il n'y a pas d'hétéroatome (homopolyoxométallate ou isopolyoxométallate) : les octaèdres sont assemblés par mise en commun d'arêtes et forment une structure compacte, présentant un ligand oxo en position centrale.
- dans les structures de type Keggin et Dawson, il y a, respectivement, une et deux unité(s) centrale(s) tétraédrique(s) $\{XO_4\}$, X étant un hétéroatome⁶ (on recense jusqu'à 70 éléments différents pouvant jouer ce rôle; les plus communs sont P, Si – cf. référence (5)).
- dans la structure de type Anderson, l'unité centrale octaédrique est formulée $\{M'O_6\}$, M' pouvant être un métal ou un élément non métallique. Pour les structures Anderson organofonctionnalisées, les cations les plus couramment utilisés sont Mn(III), Fe(III), Ni(II), Zn(II) (cf. références (26)).

Les POMs sont généralement formulés ainsi $Q_a[X_bM_cM'_dM''_eO_f]$, où M, M', M'' sont des métaux constitutifs du cluster et où Q est un contre-ion positif. Il est à noter que ce dernier a une grande influence sur la solubilité de l'anion : les cations alcalins permettent une solubilisation en milieu aqueux, tandis que les sels d'alkylammonium permettent une solubilisation en milieu organique.

Une approche particulièrement étudiée dans la chimie des POMs consiste à remplacer un ou plusieurs métaux M par M' ou M'' pour moduler finement les propriétés de l'ensemble et conduire à de nouveaux systèmes aux propriétés originales.

Une autre approche, au contraire, consiste à remplacer les ligands constituant le cluster. On a ainsi vu l'émergence d'une nouvelle classe, dérivée

des POMs : la classe des polyoxothiométallates (POTMs),⁷ qui comportent aussi des ligands S^{2-} , conduisant à de nouvelles réactivités et propriétés. Par exemple, une famille de POMTs a récemment démontré une activité électrocatalytique de réduction des protons en H_2 .⁸ Nous nous sommes ici limités à l'étude des POMs.

III.1.2. Les propriétés modulables des POMs et de leurs dérivés organiques

Les POMs ont des propriétés acides, magnétiques et redox. Ils présentent de ce fait des applications en catalyse, en science des matériaux et en médecine.^{2b,9} De par leur diversité de composition et de structures, ces propriétés sont finement modulables conférant ainsi une certaine sélectivité recherchée dans leurs applications. Pour étendre davantage le champ d'applications, les POMs ont été incorporés dans des systèmes hybrides organiques-inorganiques (cf. Chapitre I) permettant de réunir les propriétés intrinsèques des sous-unités, auxquelles peuvent s'ajouter de nouvelles propriétés issues de leur combinaison.

III.2 Fonctionnalisation des POMs

III.2.1. Remarques générales

La fonctionnalisation des POMs est un moyen efficace d'introduire de nouveaux groupes organiques dans le squelette inorganique initial du cluster, entraînant ainsi une modification de la réactivité et des propriétés.¹⁰ Plusieurs approches ont été explorées et continuent de produire de nouveaux systèmes. Nous nous sommes intéressés à deux types de fonctionnalisation (Figure III-2) : (i) l'insertion d'un fragment organométallique électrophile, portant une fonctionnalité spécifique, dans un POM lacunaire ; (ii) la substitution de ligands oxo pontants, à la surface du POM, visant à introduire une nouvelle fonctionnalité.

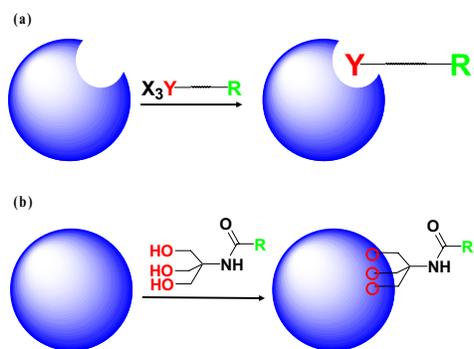


Figure III-2. (a) Greffage par insertion d'un fragment électrophile (approche (i)) : exemple d'insertion de trichlorostannanes ; (b) greffage par substitution des ligands oxo de surface (approche (ii)) : exemple du greffage par des ligands de type trialkoxo.

Dans la synthèse et la purification de telles plateformes hybrides, la perte du fragment organique/de la fonctionnalité par hydrolyse demeure un risque. Les conditions acido-basiques de synthèse, les conditions de purification « supportées » (colonnes SiO₂) ou de cristallisation en sont généralement à l'origine. En effet, les ligands oxo impliqués dans la fonctionnalisation sont ceux qui sont les plus fragiles vis-à-vis de l'hydrolyse (cf. Chapitre IV).

Quelle que soit la fonctionnalisation choisie, deux types d'approches sont possibles pour la construction d'hybrides : (i) une approche divergente : l'édification « étape-par-étape », avec le POM comme brique de construction élémentaire progressivement développée (« chimie sur le POM ») ; (ii) une approche convergente : l'édification en parallèle des composants organiques/organométalliques et du POM, puis leur assemblage dans l'étape finale. La deuxième approche est plus modulable et moins limitée par la sensibilité des POMs à certaines conditions de réaction. Nous avons adapté les approches synthétiques selon la réactivité des espèces, utilisant tantôt une approche convergente, tantôt une approche divergente.

III.2.2. Plateformes fonctionnalisées par des trichlorostannanes : approche divergente par insertion de fragments électrophiles

III.2.2.a. Présentation et réactivité

Parmi les applications multiples des phosphotungstates, l'utilisation de leur densité électronique importante, pour aider à la détermination structurale de larges biomolécules et pour des applications en imagerie médicale, a retenu notre attention.¹¹ Cependant, la plupart des applications reposent sur des interactions électrostatiques. Des études ont été menées pour développer une fonctionnalisation stable en milieu aqueux neutre, permettant une interaction covalente entre sous-unités. Il y a plus de vingt ans, Keana *et al.* ont ainsi rapporté un dérivé incorporant un fragment $\{\text{TiCp}\}^{3+}$ dans une structure lacunaire $\alpha_2\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ pour des applications en tant que marqueurs de molécules biologiques en microscopie électronique à transmission conventionnelle.¹² Cette approche organométallique, initialement développée par Klemperer¹³ (le premier POM comprenant un fragment organométallique rapporté a été $\alpha\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})]^{4-}$), et Knoth¹⁴ (dérivés silicotungstates, phosphotungstates et silicomolybdates), a ensuite été reprise par Hainfield *et al.*¹⁵

Pope,¹⁶ Knoth¹⁷ puis l'équipe à l'UPMC¹⁸ se sont intéressés à l'insertion de trichlorostannanes ou trichlorogermanes (RMCl_3 ; $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$) dans des POMs mono-lacunaires : un octaèdre $\{(\text{O})_5\text{WO}\}^{4-}$ est alors formellement remplacé par une espèce $\{(\text{O})_5\text{MR}\}^{3-}$, permettant l'incorporation de fragments organiques portant la fonctionnalité R choisie ($\text{R} = \text{Me}, n\text{-Bu}, \text{Ph}, \text{COOH}, \text{COOCH}_3$). Cette fonctionnalisation est relativement stable envers l'hydrolyse.¹⁹ La fonctionnalité R introduite permet de continuer la dérivatisation des plateformes ainsi obtenues, et ainsi de cibler des applications plus spécifiques.^{18,19}

Ainsi Hasenknopf *et al.* ont utilisé un trichlorostannane pour introduire une fonction acide carboxylique réactive dans des phosphotungstates de type Dawson (isomères α_1 et α_2) et Keggin, et y attacher divers fragments organiques par couplage peptidique.

III.2.2.b. Généralités sur la formation du lien amide

Nota Bene : Ceci est un récapitulatif indispensable des notions de chimie organique et, plus spécifiquement de synthèse peptidique, destiné à faciliter la compréhension du lecteur. Comme lui, je ne suis pas spécialiste de

ce type de synthèses, mais devant nos difficultés (cf. section III.1.2.c), il m'a fallu étudier ces points pour essayer de comprendre.²⁰

La formation d'un lien ester ou d'un lien amide est une réaction de condensation entre un acide et, respectivement, un alcool ou une amine. Les réactions d'estérification conduisent généralement à un équilibre. Au contraire, la formation d'un lien amide est thermodynamiquement défavorable, car le mélange d'une amine avec un acide carboxylique conduit d'abord à la formation d'un sel stable par réaction acido-basique. Dans ce cas, l'hydrolyse est favorisée sur la synthèse (cf. Figure III-3). Bien que la condensation directe du sel peut être réalisée à haute température (160–180°C), cette approche n'est pas envisageable dans de nombreux cas où les substrats sont multifonctionnels et sensibles à la décomposition thermique. Pour surmonter cette difficulté, une activation préalable de l'acide est nécessaire (cf. Figure III-3) : on remplace ainsi le mauvais groupe partant HO⁻ par un meilleur groupe partant. Cependant, il arrive que la faible réactivité ou les contraintes stériques empêchent toute formation du lien amide.

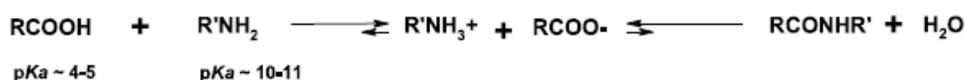
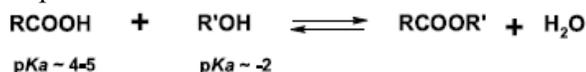


Figure III-3. En haut, comparaison de la formation d'un ester et d'une amide ; en bas, la formation d'une amide par une étape intermédiaire d'activation de l'acide.²⁰

Les vingt dernières années ont vu la mise en place de diverses stratégies synthétiques, ainsi que le développement d'agents de couplage, permettant de contourner ces problèmes, auxquels se sont rajoutés d'autres exigences sur le plan synthétique (éviter la racémisation, optimiser le rendement, réduire la formation de sous-produits, améliorer la sélectivité, faciliter la purification finale).

Les acides carboxyliques peuvent être activés sous la forme d'halogénures d'acyle (RC(O)X), d'azides d'acyle (R(O)CN₃),

d'acylimidazoles (RC(O)(imidazole)), d'anhydrides (RC(O)OC(O)R'), d'esters (RC(O)(O)R'). Les agents activants et agents de couplage sont variés.²⁰ La procédure adoptée est également importante car plusieurs manières de procéder sont possibles, conduisant à des résultats différents : (i) un agent d'acylation intermédiaire est formé et isolé, puis soumis à l'aminolyse ; (ii) un agent acylant réactif est formé à partir de l'acide, au cours d'une étape séparée, puis est immédiatement traité avec l'amine ; (iii) l'agent acylant est généré *in situ* à partir de l'acide en présence de l'amine, par addition de l'agent de couplage ou de l'agent activant.

III.2.3. Plateformes fonctionnalisées par des ligands triol : approche convergente par la modification terminale du POMs

III.2.3.a. Présentation et réactivité

Ce type de fonctionnalisation a été introduite par Zubieta²¹ (en milieu organique) et Müller²² (en milieu aqueux), et correspond formellement à la substitution de ligands oxo pontants de polyvanadates par les atomes d'oxygène de ligands chélates du type (HOCH₂)₃CR, (R = NO₂, CH₂OH, et CH₃). En effet, la réaction de [TBA]₃[H₃V₁₀O₂₈] avec un tel ligand conduit à une structure de Lindqvist hybride inorganique-organique formulée [TBA]₂[V₆O₁₃{(OCH₂)₃CR}₂], dans laquelle les côtés opposés du cluster sont coiffés par les ligands organiques (disposition *trans*). En raison de ses caractéristiques électroniques et structurales, cette fonctionnalisation est relativement stable à l'hydrolyse,²³ permettant de poursuivre la dérivatisation. Des exemples récents montrent l'utilisation de cette fonctionnalisation dans l'introduction de sites de coordination pour des métaux de transition.²⁴ Le greffage de triols a été étendu avec succès aux structures de Dawson tri-substituées par des vanadates (« mixed-addenda »)²⁵ et d'Anderson (molybdates).^{26,27} Le greffage de diols, impliquant également l'oxygène de la fonction amide, a également été rapporté sur des structures de Dawson tri-substituées (Figure III-4).²⁸

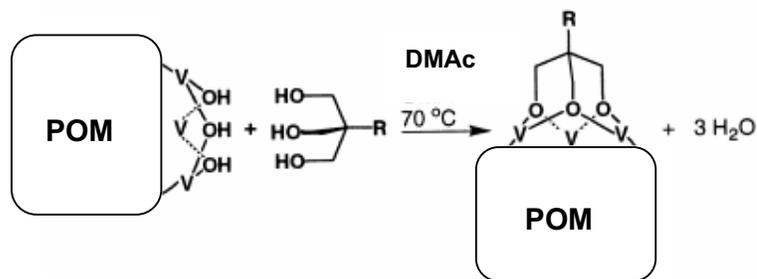


Figure III-4. Greffage d'un ligand trialkoxo sur une structure $TBA_5[H_4P_2V_3W_{15}O_{62}]$ de type Dawson, conduisant à l'espèce triester désirée $TBA_5H[P_2V_3W_{15}O_{59}(\text{tris-R})]$.²⁵

À notre connaissance, l'introduction sur le POM de sites de coordination qui soient distincts du squelette oxo du cluster (tels des sites de coordination de type pyridyl) a d'abord été rapportée par Hasenknopf *et al.* sur des hétéropolymolybdates.^{26b} Les auteurs se sont servis d'un Anderson-trialkoxo portant une fonction amine, mise à réagir avec la 3-pyridine carboxaldéhyde pour former ainsi un lien imine. Dans l'optimisation du design de ce type de systèmes, le lien imine, fragile vis-à-vis de l'hydrolyse, a ensuite été remplacé par un lien amide.²⁹

Pour le design de tels ligands, la stratégie mise en place par Favette et Hasenknopf a suivi avec succès les conditions de *transestérification* puis *amidification* (ou aminolyse) décrites par Newkome³⁰ pour la formation de liens amide à partir du trishydroxyméthylaminométhane (tris). Ces conditions sont les suivantes : DMSO sec, RCOOR' (1 éq.), tris (1 éq.), K_2CO_3 (1 éq.), t.a., 1 nuit. Le mécanisme général, décrit par Newkome, fait état de la transestérification, suivie de l'aminolyse intramoléculaire conduisant à l'amide stable (Figure III-5).

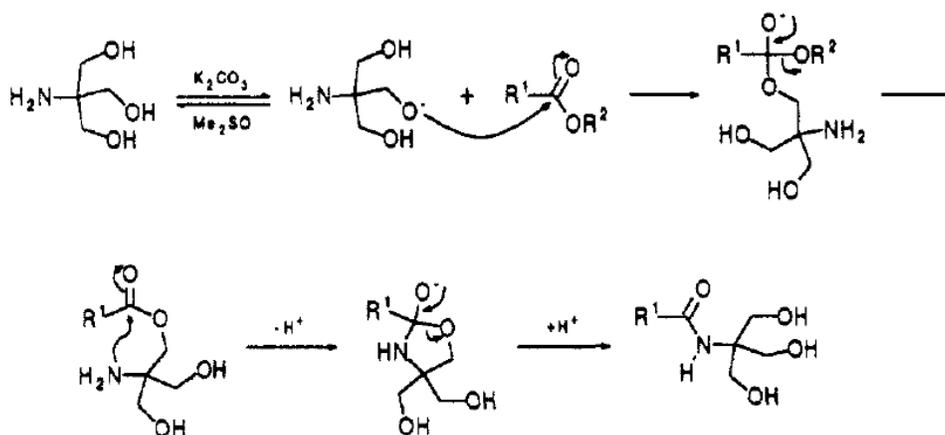


Figure III-5. Mécanisme réactionnel général de la formation de l'amide à partir du triol et d'un ester, par transestérification.

Newkome rapporte que si l'on chauffe trop le mélange réactionnel, on risque de former une oxazoline (issue de la réaction de déshydratation de l'ester intermédiaire - Figure III-6). Un excès de tris conduit à l'obtention d'esters intermédiaires. Le greffage a ensuite été réalisé en suivant les conditions précédemment publiées par Hasenknopf *et al.*^{26a}, donnant accès à des briques moléculaires à base de POMs et présentant une géométrie de coordination analogue au motif 4,4'-bipyridine. Par exemple, le polyanion fonctionnalisé à structure d'Anderson $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHCO}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\}_2]^{3-}$ a été complexé avec $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ pour donner des polymères linéaires de coordination comprenant des POMs dans la chaîne principale.²⁹

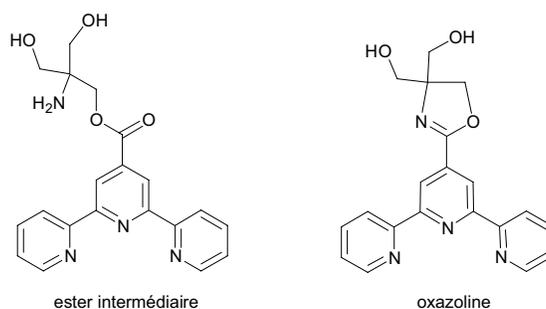


Figure III-6. Structures de l'ester intermédiaire et de l'oxazoline, sous-produits éventuels de la transestérification.

III.2.3.b. Autres fonctionnalisations développées pour l'introduction de ligands polypyridines tridentates

D'autres fonctionnalisations que celle utilisant les ligands de type trialkoxo ont été rapportées pour l'introduction de sites polydentates. En 2003, Neumann a rapporté l'introduction d'un motif salen (fonctionnalisation par greffage d'un alkylsilane sur un POM lacunaire)³¹ et Peng celle d'un motif tpy (fonctionnalisation de type imido M=NR).³² Proust a récemment rapporté l'introduction du motif tpy par greffage d'un fragment organosilyl.³³

III.3. Dérivés de l'Étain : introduction du motif tridentate bis-pyridyl-1,3,5-triazine

III.3.1. Nos tentatives

Pour assurer l'interaction covalente entre un POM et un complexe de métal de transition, le lien amide présente plusieurs avantages : (i) une grande stabilité thermodynamique ; (ii) une faible réactivité chimique ; (iii) une « neutralité » vis-à-vis des processus de transfert d'énergie/électrons.³⁴

En s'inspirant des protocoles précédemment rapportés,¹⁸ concernant le couplage peptidique d'amines primaires³⁵ sur les POMs TBA₆K[P₂W₁₇O₆₁{SnCH₂CH₂COOH}] et TBA₄[PW₁₁O₃₉{SnCH₂CH₂COOH}], nous avons cherché à coupler le motif tridentate triazine **III.T1** (Figure III-7) par la formation d'un lien amide (Figure III-8).

Le ligand **III.T1** présente plusieurs attraits : (i) ligand tridentate ; (ii) synthèse aisée en une seule étape, à l'échelle multi-grammes, à partir de composés peu onéreux et de purification facile³⁶ ; (iii) propriétés photophysiques attrayantes des motifs triazines. Des dérivés de la même famille avec un espaceur entre la fonction amine et taz sont plus difficiles à synthétiser (il faut d'abord synthétiser l'analogue nitro, le réduire et le purifier).

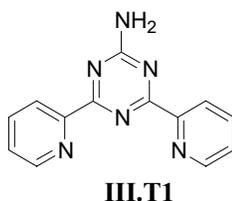


Figure III-7. Structure de ligand **III.T1**.

Deux séries de conditions expérimentales pour les couplages peptidiques ont été établies, dans le cadre de réactions à température ambiante (t.a.) et à températures plus élevées (Figure III-9) : (i) CH₃CN ou DMF (secs), POM-acide (1 éq.), EEDQ (2-Ethoxy-1-Ethoxycarbonyl-1,2-Dihydroquinoline) (2 éq.), amine (2 éq.), t.a.<T<80°C; (ii) CH₃CN ou DMF (secs), POM-acide (1 éq.), ClCO₂*i*Bu (1.2 éq.), NEt₃ (1.2 éq.), amine (2 éq.), t.a. (NEt₃ sert à piéger les protons lors de la formation du lien amide, limitant ainsi les échanges de sels et la précipitation du POM). Ces conditions ont été établies après avoir essayé les agents de couplage peptidique les plus courants ((COCl)₂, DMF cat. ; PyBop ; EDCI, HOBT ; DIC, NHS ; DCC, NHS ; EEDQ ; ClCO₂*i*Bu, NEt₃).³⁷

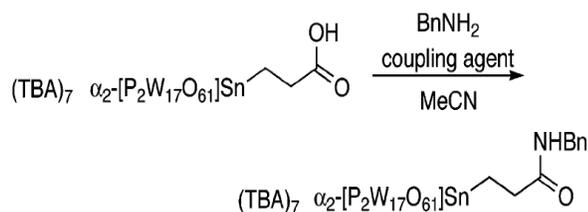


Figure III-8. Conditions optimisées de couplage peptidiques entre le POM-Sn-acide et des amines primaires/secondaires (référence 18b).

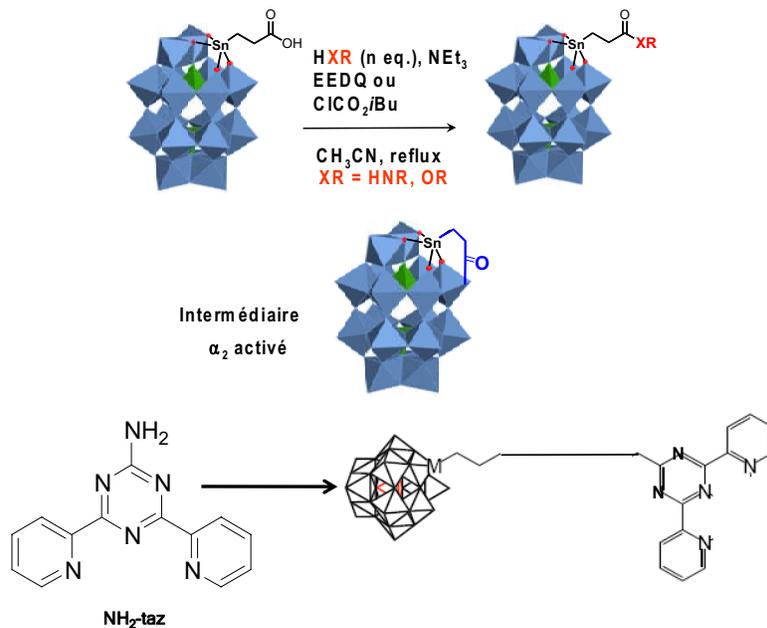


Figure III-9. (a) En haut, conditions standard de couplages peptidiques établies pour des amines primaires sur les POMs phosphotungstates de Dawson (et de Keggin). (b) En bas,

illustration du couplage peptidique entre POM-acide et III.T1, menant à un hybride covalent, ligand potentiel pour la complexation d'un métal.

Les mêmes conditions – Tableau III-1, entrées **1** et **2** – de couplages peptidiques ont donc été tentées avec **III.T1** : aucun produit de couplage n'a été observé par RMN ^1H et ^{31}P , les produits de départ étant restés intacts. Ces premiers échecs, au prime abord surprenants, nous ont amené à utiliser le POM cyclisé intermédiaire, dit « activé » (Figure III-9).^{18c} L'utilisation directe de cet intermédiaire isolable permet d'éliminer les sous-produits issus de l'activation du POM-acide. Cependant, la forme cyclique est néanmoins stable vis-à-vis de mauvais nucléophiles (entrée **4**). Même en présence de DMAP (action catalytique aidant le couplage d'une amine), **III.T1** s'est avéré un plus mauvais nucléophile que HO^- , ce dernier réalisant malgré tout l'attaque (dès que l'on chauffe suffisamment le mélange réactionnel), pour reformer le POM-acide de départ (entrées **5-8**). La présence de HO^- est inévitable à cause des molécules de cristallisation résiduelles des POMs et des conditions basiques de réactions.

Devant ces échecs répétés de couplage, nous avons cherché à reproduire les conditions de couplage rapportées non pas pour le POM mais pour l'amine **III.T1**³⁸. Une seule référence rapportait, à ce jour,³⁹ la formation de lien amide sur **III.T1**. Les conditions employées sont dures : le chlorure d'acide de type alkyl est ajouté, pur et en une fois, à une suspension de **III.T1** dans la pyridine à 115°C . La réaction est laissée à cette température pendant 2h. Ces conditions réactionnelles ne sont pas applicables au POM-acide, en raison de sa sensibilité thermique (dégradation au-delà de 100°C) et chimique (réduction et dégradation en conditions basiques relativement fortes). Nous avons tout de même cherché à former un chlorure d'acide sur le POM en espérant que, vu la réactivité importante de cette espèce, des conditions plus douces de couplage seraient ensuite envisageables. Malheureusement, il s'est avéré impossible de former de manière classique un chlorure d'acide directement sur le POM (entrée **9**) : SOCl_2 conduit à la dégradation du cluster en espèces MO_xCl_y .⁴⁰ Faire un chlorure d'acide sur $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ n'a pas été tenté en raison de la fragilité et de la similarité de ces deux fonctions (il faut ensuite penser à l'étape de greffage sur la structure lacunaire du POM).

Nous avons alors envisagé deux approches pour contourner les problèmes du manque de réactivité de **III.T1** et de la fragilité du POM-acide :

(a) coupler **III.T1** sur l'acide acrylique (*via* le chlorure d'acryloyl), avant l'hydrostannation et l'insertion dans le POM (entrées **10-11**). Les conditions de couplage de **10** proviennent de conditions rapportées par Boubals *et al.* Cependant, nous n'avons pas pu réaliser l'ajout du chlorure d'acryloyle à 115°C, en raison de sa faible température de vaporisation (comparé aux chlorures d'alkyle utilisés par Boubals) ; à t.a. il se forme un sel qui ne réagit plus. Les conditions de couplage de **11** proviennent de conditions rapportées pour le couplage de diamino-pyrimidines avec le chlorure d'acryloyle⁴¹ : l'absence de réaction peut s'expliquer par la faible solubilité de **III.T1** à 0°C dans le THF et par une réactivité moindre pour la triazine que pour la pyrimidine. Il est à noter que la faible solubilité de **III.T1** à t.a., même dans les solvants polaires comme le DMSO et les alcools, ne facilite pas les réactions. Il faut chauffer au-delà de 60°C dans EtOH pour parvenir à rompre les liaisons hydrogène.

(b) coupler **III.T1** sur un *espaceur* ditopique acide/amine. Nous avons choisi l'acide aminocaproïque NH₂-(CH₂)₅-COOH = NH₂-Cpr-COOH pour sa chaîne alkyle. En raison de la présence d'un groupe amine primaire alkyle réactif, il nous faut protéger au préalable cette dernière fonction, pour éviter toute polymérisation : nous avons ainsi entrepris la synthèse de Boc-Cpr-COOH.⁴² Nous avons alors essayé des agents de couplage classiques en synthèse peptidique : DCC/HOBt (différents solvants et conditions thermiques) et HOBt/HBTU (entrées **12-16**). Ces agents de couplage permettent de travailler en conditions douces et de maintenir le groupe protecteur intact. Dans ces cas, on observe effectivement la formation de l'urée et de l'espèce activée de la forme Boc-Cpr-CO-OBt (CCM et RMN ¹H). L'absence d'amide indique donc que la mauvaise réactivité de **III.T1**, dans ces conditions, est le seul facteur en cause.

Tableau III-1. Conditions de couplage tentées pour former une liaison amide entre III.T1 et le POM-Sn. * = Les solvants ont été fraîchement distillés ou séchés puis conservés en Schlenks sous Ar ; toutes les réactions ont été effectuées sous Ar. ^a Suivant le protocole de la référence (41).

En-trée	Substrat de départ	Conditions*	Ratio des Réactifs Subs. / Coupl. / L.	Résultat
1	TBA ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ {SnCH ₂ CH ₂ CO OH}]	CH ₃ CN, reflux, 1 nuit, EEDQ, III.T1	1/2/2	III.T1 intact
2	TBA ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ {SnCH ₂ CH ₂ CO OH}]	DMAc, t.a., 1 nuit, NEt ₃ , ClCO ₂ tBu, III.T1	1/1.2/1 .2/2	III.T1 intact
3	TBA ₆ [α ₂ -P ₂ W ₁₇ O ₆₁ {SnC H ₂ CH ₂ CO}]	DMSO, t.a., 1 nuit, III.T1	1/2	POM de départ intact
4	TBA ₆ [α ₂ -P ₂ W ₁₇ O ₆₁ {SnC H ₂ CH ₂ CO}]	DMSO, t.a., 1 nuit, NEt ₃ , III.T1	1/4/2	POM de départ intact
5	TBA ₆ [α ₂ -P ₂ W ₁₇ O ₆₁ {SnC H ₂ CH ₂ CO}]	DMSO, 80°C, 1 nuit, NEt ₃ , III.T1	1/4/2	POM de départ + POM-acide reformé
6	TBA ₆ [α ₂ -P ₂ W ₁₇ O ₆₁ {SnC H ₂ CH ₂ CO}]	DMSO, 80°C, plusieurs jours, NEt ₃ , III.T1	1/4/2	POM de départ + POM-acide reformé
7	TBA ₆ [α ₂ -P ₂ W ₁₇ O ₆₁ {SnC H ₂ CH ₂ CO}]	DMSO, 80°C, plusieurs jours, NEt ₃ , III.T1 + 1 grain DMAP	1/4/2/0 .1	POM de départ + POM-acide reformé
8	TBA ₆ [α ₂ -P ₂ W ₁₇ O ₆₁ {SnC H ₂ CH ₂ CO}]	DMSO, 100°C, plusieurs jours, NEt ₃ , III.T1 + 1 grain DMAP	1/6/3/0 .3	POM de départ + POM-acide reformé
9	TBA ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ {SnCH ₂ CH ₂ CO OH}]	(i) SOCl ₂ ; (ii) III.T1	-	Décomposition MO _x Cl _y
10	Acryloyl Chloride	NEt ₃ pur (puis DMAc), t.a., 1 nuit, III.T1	Excès /Excès /1	Sels, pas de réaction
11 ^a	Acryloyl Chloride	THF(addition du substrat à 0°C), reflux, 3h, NEt ₃ , III.T1	1.2/1.5 /1	III.T1 intact
12	Boc-Cpr-COOH	DCM, t.a., plusieurs jours, NEt ₃ , DCC, HOBt, III.T1	1/10/1/1/1	Signaux DCC disparaissent et signaux HOBt modifiés : formation espèce activée
13	Boc-Cpr-	DMSO, t.a., plusieurs	1/10/1/	Formation urée,

	COOH	jours, NEt ₃ , DCC, HOBt, III.T1	1/1	précipite. Signaux DCC disparaissent et signaux HOBt modifiés : formation espèce activée (CCM).
14	Boc-Cpr-COOH	DMF, 100°C, 1 nuit, DCC, HOBt, III.T1	1/1/1/1	III.T1 intact
15	Boc-Cpr-COOH	NMP, 100°C, 5 heures, HOBt, HBTU, III.T1	1/1/1/1	III.T1 protonée
16	Boc-Cpr-COOH	NMP, 100°C, 1 nuit, NEt ₃ , HOBt, HBTU, III.T1	1/3/1/1 /1	III.T1 intact

Cette faible nucléophilie de **III.T1** est due à l'importante délocalisation du doublet libre de l'amine sur le cycle aromatique du motif taz, fortement électro-attracteur. Nos observations et conclusions ont été corroborées par :

1) des études menées sur le couplage peptidique entre des acides aminés et des amines hétéroaromatiques⁴³ : “At first, it seems that introduction of such heterocycles in a peptide sequence should be quite straightforward using conventional standard coupling methods, but we discovered soon that the coupling between such weakly nucleophilic heterocyclic amines and amino acids was not trifling with standard coupling reagents.” Les auteurs ont démontré que seules des conditions drastiques impliquant POCl₃/pyridine permettaient d'obtenir les amides (Figure III-10).

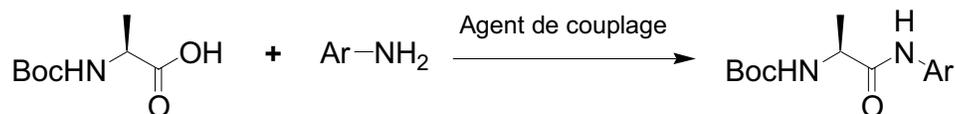


Figure III-10. Conditions de couplage étudiées dans le cas des amines hétéroaromatiques faiblement nucléophiles (référence 43). Les agents de couplage BOP, DCC/HOBt, HBTU restent ici sans effet. Seules des conditions plus drastiques (POCl₃/pyridine) permettaient de former dans ce cas l'amide.

2) des études menées sur la complexation de Ln(III) par des ligands tridentates tels que **III.T1** et d'autres du même type.⁴⁴ Des calculs (Figure III-11), ont montré que l'amine de **III.T1** est effectivement très peu nucléophile (charge partielle négative, proche de 0), et que la complexation d'un métal va même jusqu'à changer le signe de la charge partielle (!), excluant toute possibilité de réaliser un couplage peptique entre un espaceur et

un complexe préformé, dans la recherche de conditions réactionnelles plus douces (sachant que le complexe aurait été ici plus soluble que le ligand libre).

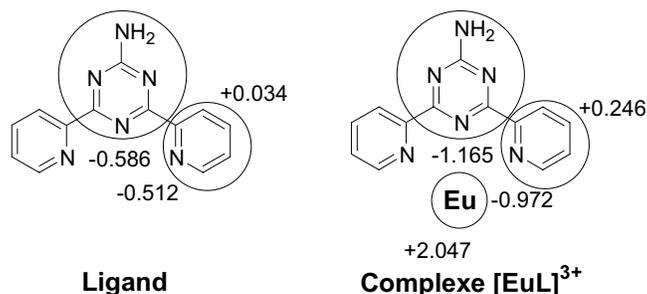


Figure III-11. Calculs modélisant la répartition des charges partielles dans **III.T1** et son complexe formel $[\text{Eu}(\text{III.T1})]^{3+}$ (référence 44).

III.3.2. Perspectives

Nous avons persévéré dans la recherche de conditions permettant le couplage du motif taz (*via* **III.T1**), cela dans l'idée d'introduire le motif électro-attracteur au plus près du POM, dans un système du type D-P-A-CAT (avec D = donneur d'électron, P = photosensibilisateur, A = accepteur d'électron et CAT = catalyseur), et non pas en position terminale dans la sphère de coordination du métal. En effet, le transfert d'électron est généralement facilité lorsque le motif électro-attracteur est situé de manière à directionnaliser les processus de transfert.⁴⁵

Malgré nos efforts, nous n'avons pas réussi à introduire le motif triazine sur le POM. Cependant deux aspects, que nous n'avons pas eu le temps de développer, restent à explorer pour peut-être y parvenir :

(1) le couplage de **III.T1**, sur un espaceur tel que Boc-Cpr-COOH, en utilisant les conditions de Maniesotis *et al.* (1.2 éq. chlorure d'acryloyle ; 1.5 éq. NEt_3 ; 1 éq. amine ; addition à 0°C dans THF puis réaction à t.a.).

(2) accroître la nucléophilie de **III.T1** (lithiation de l'amine avec une base).

Nous avons envisagé un troisième aspect, qui nous semble cependant moins prometteur, en raison des difficultés synthétiques : rigidifier l'espaceur $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ en *trans*- CH=CH pour empêcher la formation de l'intermédiaire cyclique, lequel « piège » la réactivité du POM vis-à-vis des nucléophiles les plus pauvres. Cela est envisageable et requiert de réaliser l'hydrostannation de

l'acide propynoïque au lieu de l'acide acrylique. Ceci est possible mais néanmoins plus difficile, comme l'a montré Hutton.⁴⁶

III.4. Dérivés alkoxy : introduction de motifs polypyridines

III.4.1. Les ligands ditopiques

Nous avons cherché à étendre la famille des ligands bi-fonctionnels de type trialkoxo pour permettre d'introduire des sites de coordination de denticité variée, allant de monodentate à tridentate, et ainsi accommoder divers cations métalliques (Figure III-12).

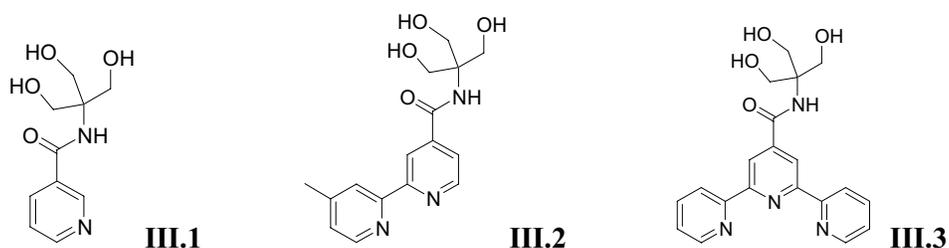
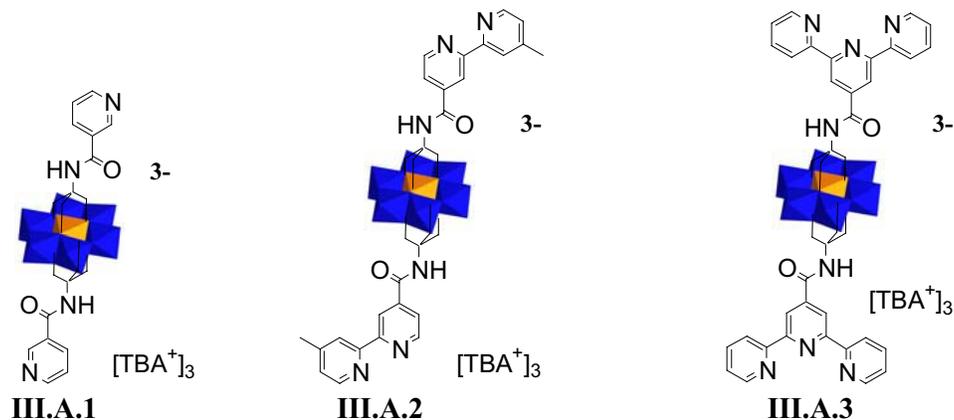


Figure III-12. Famille de ligands polypyridines ditopiques : fonction triol pour le greffage sur le cluster et fonction polypyridyl pour la complexation de métaux de transition.

Les POMs hybrides ciblés sont présentés en Figure III-13.



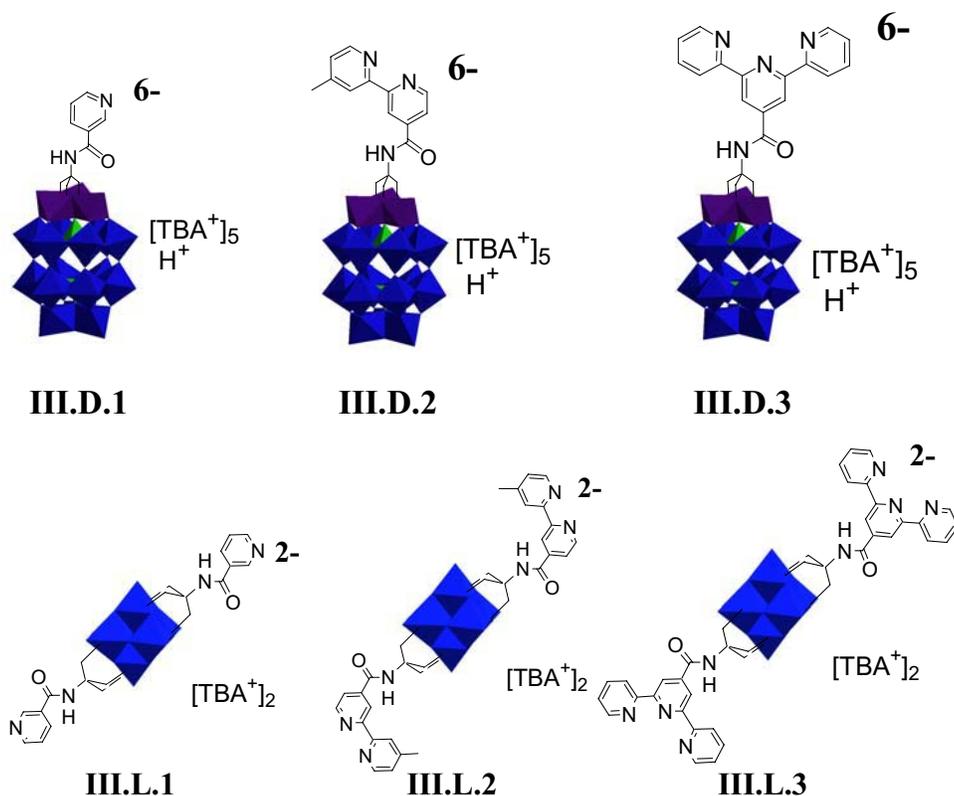


Figure III-13. POMs hybrides ciblés dans cette étude.

En suivant les conditions rapportées par Favette, nous avons ainsi synthétisé le ligand **III.1** qui présenterait, une fois greffé sur un POM en position *trans*, une géométrie de coordination analogue au motif 3,3'-bipyridine, *i.e.* un angle de 60° entre les vecteurs de coordination du ligand (cf. Chapitre V). Ce ligand a été conçu dans l'idée de réaliser des auto-assemblages de POMs dirigés par la coordination du métal, donnant lieu à de nouveaux systèmes hybrides discrets (cf. Chapitre V). Ce ligand **III.1**, ainsi que les analogues **III.2** et **III.3** ont été synthétisés selon les stratégies exposées dans la Figure III-14.

La différence des rendements observés ne provient pas d'une différence de réactivité, entre substrats monopyridine à terpyridine, mais plutôt de la purification, la conversion de l'ester à l'amide étant totale comme le montre la RMN ¹H. Les ligands polypyridyl-triol sont plus difficiles à purifier, l'usage de chromatographie sur gels étant exclu.

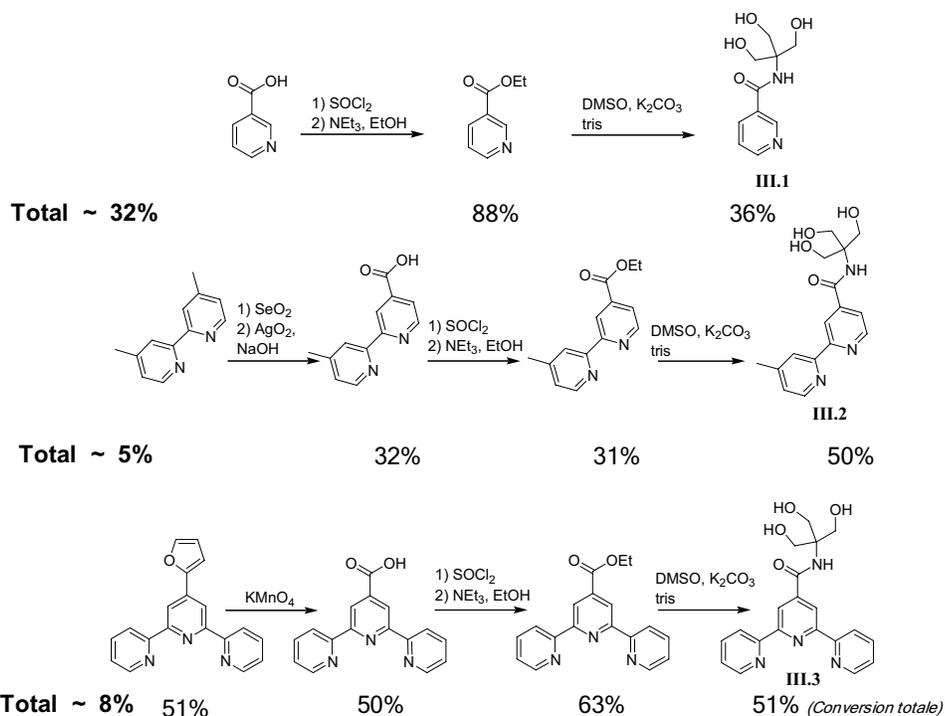


Figure III-14. Chemins synthétiques mis en place pour la synthèse des ligands III.1-3.

Nous avons essayé d'optimiser séparément les étapes de formation des esters et des amides, qui sont des étapes (pour la plupart originales) à relativement faibles rendements. Après des essais relativement infructueux concernant les amides (Tableau III-2), la protection des fonctions alcools semble être une voie relativement prometteuse (entrée 4). Bien qu'elle rajoute des étapes de protection/déprotection dans une séquence synthétique déjà « longue » (4 étapes), il s'agit là d'une approche convergente. Nous n'avons néanmoins pas poursuivi cette voie, au vu des difficultés rencontrées, du manque de temps et des exemples de la littérature : en effet, les seules conditions utilisées, en dépit de leurs mauvais rendements,^{30,47} sont celles utilisant la transestérification. Nous avons finalement admis que si ces conditions sont aussi largement et communément employées, c'est qu'il doit y avoir une bonne raison (n'oublions pas que seule la synthèse qui marche est publiée...).

Tableau III-2. Autres conditions tentées pour la formation du lien amide, entre RCOOH et tris, et pour son optimisation (et les références dont ont été adaptées les conditions expérimentales).

Entrée	Idée	Conditions	Résultats et Conclusions
1	Formation du lien amide <i>via</i> RCOCl, plus réactif, au lieu de procéder par activation <i>via</i> l'ester	1) acide isonicotinique (1 éq.), SOCl ₂ (excès), reflux quelques heures. 2) tris (1 éq.), DCM sec (ajout à différentes T : -15°C, 0°C, t.a.)	CCM (Al ₂ O ₃ , DCM/CH ₃ OH 9/1) montre 4 tâches en UV. La T influence seulement l'intensité des tâches et non pas leur nombre. Le rendement en est diminué.
2	Formation du lien amide <i>via</i> les anhydrides mixtes et ClCO ₂ <i>i</i> Bu ⁴⁸	Acide isonicotinique (1 éq.), NEt ₃ (1.05 éq.), ClCO ₂ <i>i</i> Bu (1.05 éq.), tris (1éq.), DMF sec, addition à -5°C puis agitation 1 nuit à t.a.	Encore une fois plusieurs produits sont obtenus.
3	Formation du lien amide <i>via</i> les anhydrides mixtes et EEDQ	Acide isonicotinique (1 éq.), NEt ₃ (3 éq.), EEDQ (2 éq.), tris (1éq.), DMF sec, addition à -5°C puis agitation plusieurs heures à t.a.	Encore une fois plusieurs produits sont obtenus. Il semblerait que les fonctions alcools soient la raison de cette perte de sélectivité lors de la réaction.
4	Protéger les fonctions alcools qui sont plus réactives que l'amine et gênent la formation de l'amide ⁴⁹	Tris (1 éq.), APTS (1.55 éq.), acide propanoïque (4.2 éq.), toluène (100°C), Dean-Stark	RMN ¹ H montre plusieurs produits et IR montre la formation de l'ester avec $\nu_{C=O} = 1745 \text{ cm}^{-1}$. ESI-MS montre [M+H] ⁺ calc pour C ₁₃ H ₂₄ NO ₆ 290.1598 ; exp 290.1597. D'autres pics correspondent aux espèces où les OH sont remplacés par des OCOH (acide formique en MS ; x = 1, 2) montrant que la protection n'est pas totale. Colonne Al ₂ O ₃ ; EtOAc a permis de purifier partiellement le produit.

Les ligands **III.1-3** ont été caractérisés par RMN (^1H , ^{13}C), ESI-TOF MS haute résolution et analyse élémentaire (cf. Annexe C). Pour ces ligands, les paramètres du spectre obtenu en RMN ^1H (déplacement chimique, multiplicité) peuvent dépendre légèrement de conditions telles que le pH, la concentration et la teneur en eau de l'échantillon.

III.4.2. Synthèse des POMs fonctionnalisés

Le greffage de ces ligands a été réalisé en suivant ou en adaptant les conditions connues pour les structures POMs.

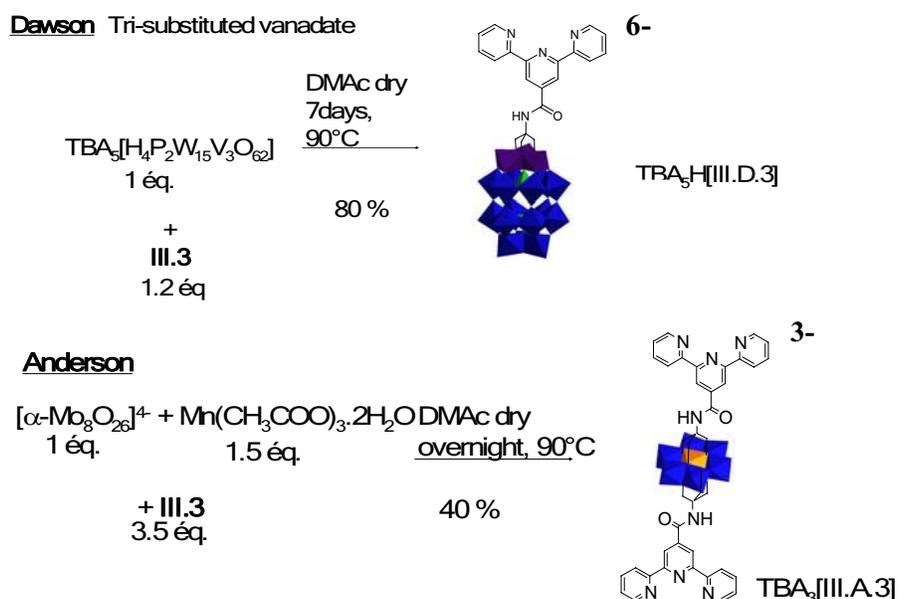


Figure III-15. Exemples de conditions de greffage employées sur les structures Dawson et Anderson. On utilise systématiquement DMAc comme solvant, en raison de la faible solubilité de III.2-3. Les conditions détaillées pour chaque structure sont en Annexe C.

A la fin de la réaction, les hybrides sont récupérés par précipitations à l' Et_2O . La réaction de greffage peut être vérifiée en suivant le déplacement des signaux méthylène du ligand en RMN ^1H (Figure III-17):

- pour une structure de Dawson (*diamagnétique*, V(+V) et W(+VI)), DMAc sec, 80°C , 1-2 semaines, $\text{TBA}_5[\text{H}_4\text{P}_2\text{V}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}]$ (1 éq.), **III.x** (0.99 éq.). La formation de l'espèce triester souhaitée (Figure III-17) montre la disparition des signaux du ligand libre et l'apparition d'un seul singulet

vers 5-6 ppm (par opposition multiplets correspondant aux espèces intermédiaires monoester et diester – Figure III-16).²³

- pour une structure d'Anderson (*paramagnétique*, Mo(+VI) mais Mn(+III)), DMAc sec, 80°C, environ 48h, TBA₄[α -Mo₈O₂₆] (1 éq.), **III.x** (3.5 éq.), Mn(CH₃COO)₃.2H₂O (1.5 éq.). La formation de l'espèce bis-greffée souhaitée est démontrée par l'absence des signaux du ligand libre et la présence d'un singulet très élargi vers +64 ppm (en raison de l'effet paramagnétique de Mn(III)).
- pour une structure de Lindqvist (*diamagnétique*, V(+V)), DMAc sec, 80°C, environ 60h, TBA₃[H₃V₁₀O₂₈] (1 éq.), **III.x** (3 éq.) La formation de l'espèce bis-greffée souhaitée est démontrée par l'absence des signaux du ligand libre et la présence d'un singulet vers 5-6 ppm (en accord avec la nature électroattracteur du POM).

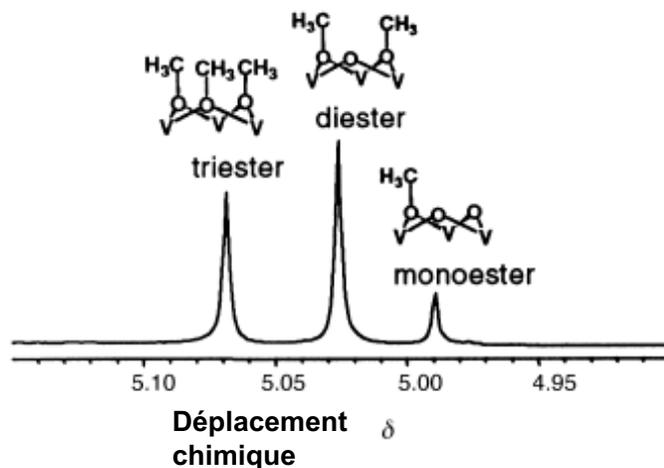


Figure III-16. Spectre RMN ¹H d'une solution équilibrée de CH₃OH et TBA₅[H₄P₂V₃W₁₅O₆₂] dans CH₃CN (20°C, 120h), montrant la formation de trois espèces : monoester, diester et triester. Ces POMs sont distingués par la résonance des protons appartenant au fragment organique greffé.²³

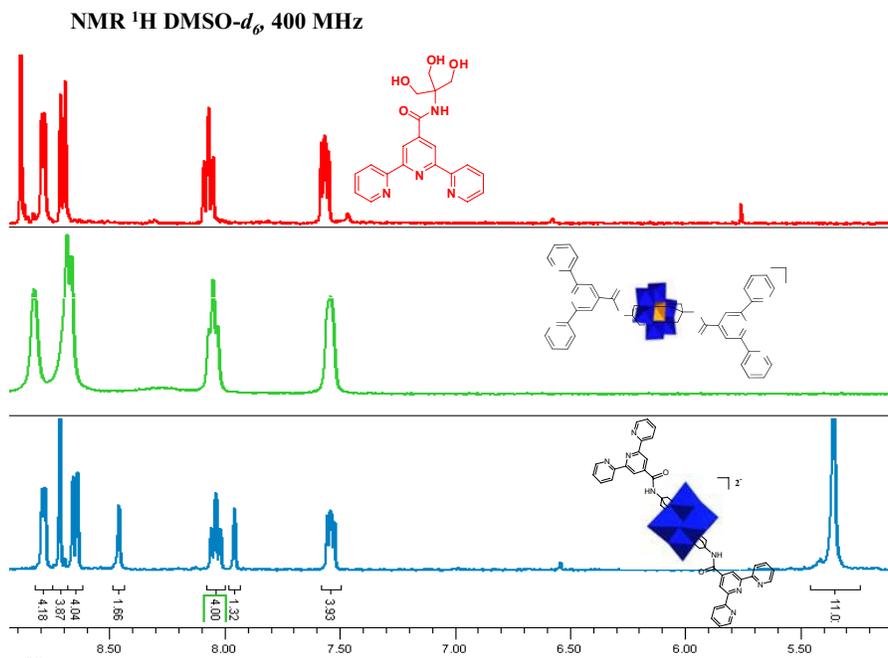


Figure III-17. Comparaison de la région aromatique des spectres RMN ^1H pour **III.3**, **III.A.3**, **III.L.3** montrant que : (i) les déplacements chimiques des protons aromatiques sont similaires, indiquant que les fragments pyridyls ne sont pas électriquement affectés par le greffage sur le POM ; (ii) les déplacements chimiques des protons méthylène (s, 12H) sont affectés par le greffage sur le POM en fonction du type de POM (observé à 3.8 ppm dans **3**, à 5.4 ppm dans **L.3**, mais à 6.4 ppm dans **A.3** en raison du paramagnétisme du Mn(III)). Dans le spectre de **L.3**, DMF est observé à 7.9 ppm (singulet) et le proton de l'amide est visible à 8.4 ppm (singulet; non observé sur les autres spectres en raison du rapide échange avec les protons issus de l'eau contenue dans d_6 -DMSO).

Les déplacements chimiques observés en RMN ^1H sont assez peu différents d'une structure à l'autre, en ce qui concerne la partie aromatique organique (Figure III-17 ; également observé dans le cas de **III.D.3**). Cela semble indiquer une faible communication entre les parties organique et inorganique de l'hybride dans l'état fondamental.

Si la RMN permet de caractériser la partie organique de l'hybride, l'IR (réalisé sur pastilles de KBr) permet de caractériser la partie inorganique et de vérifier l'existence des bandes caractéristiques de chaque structure (cf. Annexe C) :

- pour une structure de Dawson, on observe les fréquences des bandes caractéristiques suivantes (environ $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$) : 950 (v $\text{V}=\text{O}$, vs), 910 (v $\text{W}=\text{O}$, vs), 815 (v $\text{M}-\text{O}-\text{M}$, vs), 733 (v $\text{M}-\text{O}-\text{M}$, s) et dans une telle

structure la fréquence caractéristique de l'amide est observée à environ 1637 (ν C=O, m/s).

- pour une structure de Lindqvist, on observe les fréquences des bandes caractéristiques suivantes (environ $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$) : 953 (ν V=O, vs), 810 (ν V-O-V, s), 797 (ν V-O-V, s), 720 (ν V-O-V, vs) et dans une telle structure la fréquence caractéristique de l'amide est observée à environ 1665 (ν C=O, m/s).
- pour une structure d'Anderson, on observe les fréquences des bandes caractéristiques suivantes (environ) : 940 (ν Mo=O, vs), 920 (ν Mo=O, vs), 900 (ν Mo=O, s), 665 (ν Mo-O-Mo, vs), et dans une telle structure la fréquence caractéristique de l'amide est observée à environ 1680 (ν C=O, m/s).

L'identité des espèces hybrides a été confirmée par ESI-TOF haute résolution (par superposition des distributions (patrons) isotopiques théorique et expérimentale, et par calcul de masse exacte) et leur pureté a été vérifiée par analyse élémentaire (cf. Annexe C). On confirme ainsi la mono-fonctionnalisation des structures Dawson et la bis-fonctionnalisation des structures Anderson et Lindqvist. Dans le cas de la bis-fonctionnalisation se pose la question de la configuration : *cis* ou *trans*.

III.4.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les structures cristallographiques ont été résolues pour les structures d'Anderson et de Lindqvist (Figure III-18 à Figure III-21). Elles présentent effectivement une bis-fonctionnalisation en configuration *trans*. Des monocristaux des hybrides **III.A.1**, **III.A.3**, **III.L.1** et **III.L.3** ont pu être obtenus par diffusion de Et₂O dans des solutions de DMF, sauf pour **III.A.3** (CH₃CN). Malgré tous nos efforts (diffusion lente, échange d'ions sur résines chargées en H⁺), les essais de cristallisation des structures de Dawson n'ont mené qu'à la formation de solides amorphes (certains « cristaux » obtenus ont montré un aspect externe cristallin, mais n'ont présenté aucune tâche de diffraction en présence de rayons X). Pour les structures de Lindqvist et d'Anderson, la couleur des cristaux obtenus est orange et les morphologies obtenues sont variées au sein du même échantillon. Le choix des cristaux ne

s'est pas seulement porté sur la morphologie mais plutôt sur la réponse à la lumière polarisée et sur les dimensions « idéales » pour la collection de données.

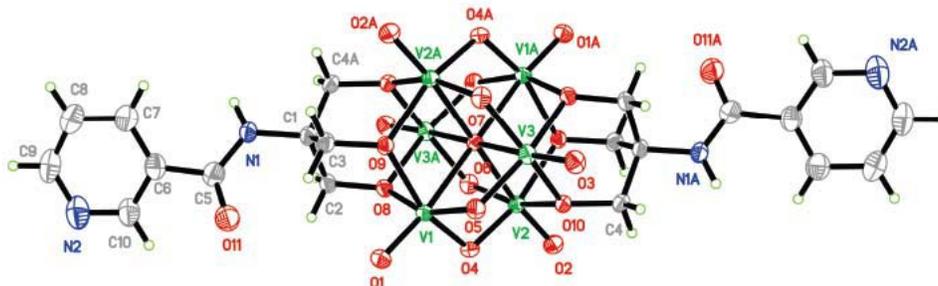


Figure III-18. Diagramme ORTEP (ellipsoïdes thermiques représentées à 50%) de III.L.1.

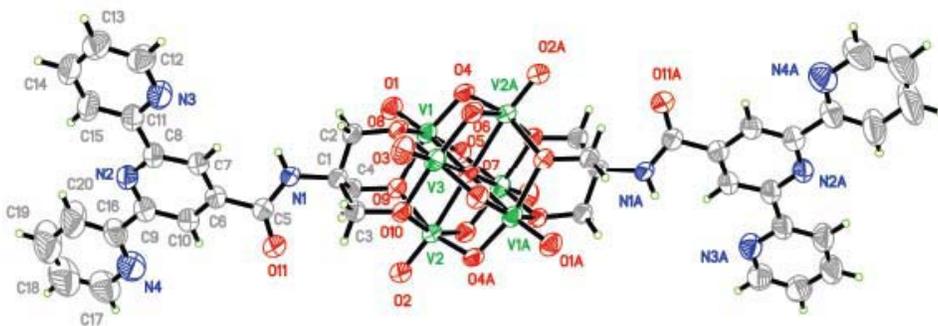


Figure III-19. Diagramme ORTEP (ellipsoïdes thermiques représentées à 50%) de III.L.3.

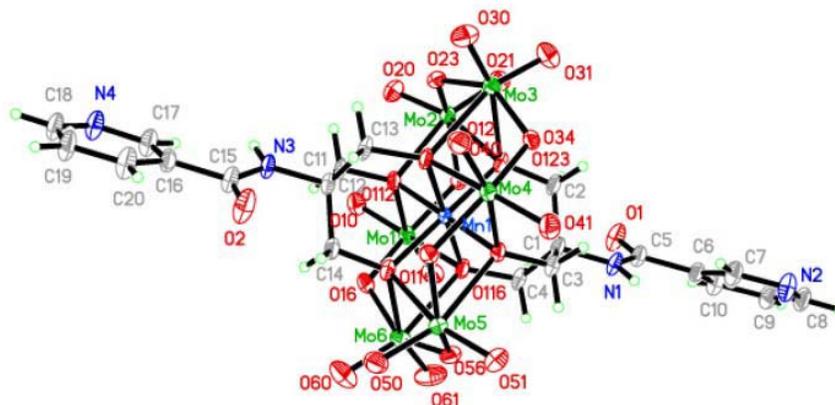


Figure III-20. Diagramme ORTEP (ellipsoïdes thermiques représentées à 50%) de III.A.1.

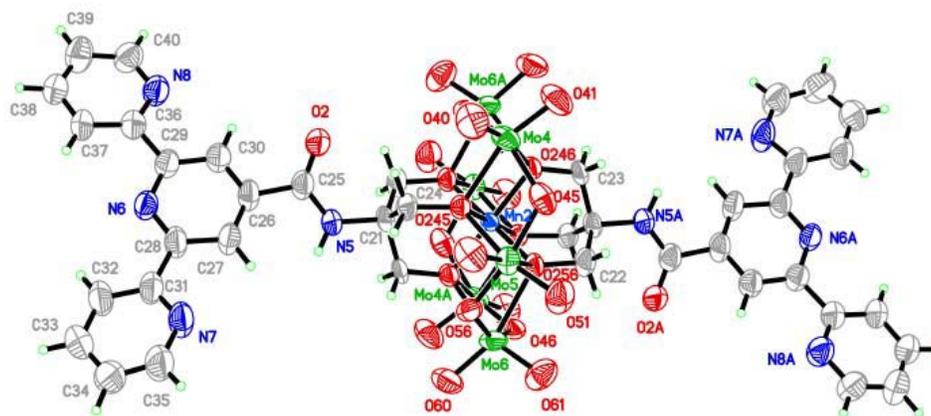


Figure III-21. . Diagramme ORTEP (ellipsoïdes thermiques représentées à 50%) de III.A.3.

Tableau III-3. Détails des résolutions de structures cristallographiques et des collections de données pour III.L.1, III.L.3, III.A.1, III.A.3.

Compound	III.L.1	III.L.3 <i>squeeze</i>	III.A.1	III.A.3
Formula	[C ₁₆ H ₃₆ N] ₂ [C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₂₁ V ₆]·2C ₃ H ₇ NO	[C ₁₆ H ₃₆ N] ₂ [C ₄₀ H ₃₄ N ₈ O ₂₁ V ₆]	[C ₁₆ H ₃₆ N] ₃ [C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₂₆ MnMo ₆]·CH ₃ CN	[C ₁₆ H ₃₆ N] ₃ [C ₄₀ H ₃₄ N ₈ O ₂₆ MnMo ₆]·C ₃ H ₇ NO·C ₄ H ₉ NO
<i>M_w</i> (g/mol); F(000)	1591.16 ; 1668	1753.31 ; 3656	2133.42 ; 4376	2560.92 ; 5280
<i>T</i> (K); wavelength (Å)	150 ; 0.71073	200 ; 1.54178	150 ; 1.54178	200 ; 0.71073
Crystal System	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space Group	P21/c	C2/c	P21/c	P21/n
Unit Cell: <i>a</i> (Å)	13.5535(17)	43.2834(12)	22.4215(4)	17.4447(18)
<i>b</i> (Å)	13.2675(17)	16.4677(5)	14.3926(2)	23.121(2)
<i>c</i> (Å)	20.489(3)	16.4447(5)	27.8959(5)	28.984(3)
β (°)	103.456(2)	110.398(1)	99.209(1)	106.268(2)
<i>V</i> (Å ³); <i>Z</i> ; ; <i>d</i> _{calcd.} (g/cm ³)	3583.2(8) ; 2 ; 1.475	10986.4(6) ; 4 ; 1.060	8886.1(3) ; 4 ; 1.595	11222(2) ; 4 ; 1.516
θ range (°); completeness	1.54 to 27.61 ; 0.984	2.90 to 72.75 ; 0.991	2.00 to 72.65 ; 0.989	1.15 to 26.26 ; 1.000
collected reflections; <i>R_c</i>	72395 ; 0.0403	72898 ; 0.0261	116867 ; 0.0283	283678 ; 0.0805
unique reflections; <i>R</i> _{int}	8192 ; 0.073	10854 ; 0.043	17470 ; 0.044	22654 ; 0.110
μ (mm ⁻¹); Abs. Corr.	0.828 ; Semi-empirical from equivalents	4.575 ; Semi-empirical from equivalents	8.457 ; Semi-empirical from equivalents	0.833 ; Semi-empirical from equivalents
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>); <i>wR</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0413 ; 0.1055	0.0529 ; 0.1535	0.0314 ; 0.0881	0.0661 ; 0.1926
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>); <i>wR</i> (<i>F</i> ²) (all data)	0.0605 ; 0.1160	0.0610 ; 0.1580	0.0406 ; 0.0911	0.1040 ; 0.2134
GoF(<i>F</i> ²)	1.037	1.025	1.040	0.991
Residual electron density (e ⁻ /Å ³)	0.871 and -0.451	1.022 and -0.523	1.388 and -0.929	3.781 and -1.337

Dans les structures de Lindqvist **III.L.1** et **III.L.3**, l'anion repose sur un centre d'inversion ; l'unité asymétrique est constituée d'un demi-anion et d'un contre-ion TBA⁺, éventuellement accompagnés de molécules de solvants co-cristallisées. Les six atomes de V sont disposés en géométrie octaédrique autour de l'atome oxygène central. Cette géométrie est déformée de manière caractéristique, en raison des différents types de ligands oxo : central, pontant, terminal. Chaque atome V se trouve lui-même au centre d'un octaèdre déformé, pour les mêmes raisons. Ces observations sont en accord avec ce qui est généralement obtenu pour des structures de Lindqvist.^{24b} Les deux ligands polypyridines sont effectivement greffés en position *trans* avec une distance respective de 20 et 21 Å, et un angle de 180° (centre d'inversion) entre sites de coordination. Le groupe de symétrie ponctuel du cluster de type Lindqvist est O_h mais le manque de symétrie de la partie organique brise cette symétrie (l'axe d'ordre 3 passant par l'oxygène central et les deux carbones quaternaires des ligands n'a plus lieu d'être au-delà de N1). Il en est de même pour les structures de type Dawson tri-substituées par des vanadates : la symétrie originelle C_{3v} du cluster est brisée par la partie organique.

Il est à mentionner que nous avons eu recours à *Squeeze (Platon)* pour terminer la résolution de **III.L.3**. En effet, après avoir modélisé l'ensemble des molécules constituant l'unité asymétrique, il nous était impossible de diminuer davantage les facteurs d'accord ($R_1 = 10\%$ et $wR_2 = 34\%$). *Platon* n'a pas permis d'identifier de cas de maclage ou de cas de symétrie supérieure manquée. Après avoir calculé le vide accessible au solvant et la densité électronique résiduelle (*Platon* ; 70 e⁻/unité asymétrique), nous avons pu estimer qu'il restait 1 à 2 molécule(s) de DMF, co-cristallisé et désordonné, à modéliser. Nous avons alors travaillé à modéliser ce désordre, sans hésiter à contraindre le modèle. Nous avons identifié des motifs de désordre du DMF mais leur modélisation a seulement abouti à des distances inter-atomiques et des facteurs thermiques farfelus. Nous avons finalement été contraints d'utiliser *Squeeze* pour terminer la structure ; dans le processus, nous avons également enlevé une molécule de DMF dont le désordre avait été modélisé : en effet, dans ce cas les facteurs thermiques demeuraient élevés sans que nous puissions modéliser ce désordre résiduel (pas de pics supplémentaires). *Squeeze* nous a permis de passer de $R_1 = 10\%$, $wR_2 = 34\%$ et densité

électronique résiduelle de 4.26 e-, à $R_1 = 5.29\%$, $wR_2 = 15.80\%$ et densité électronique résiduelle de 1.01 e-. L'affinement du désordre a été réalisé avec un facteur DAMP = 100, en raison de la pauvre convergence du modèle. Celui-ci a finalement été réduit à 10 pour terminer la structure.

Dans les structures de type Anderson **III.A.1** et **III.A.3**, le mode de greffage de type δ est confirmé, *i.e.* tous les ligands alkoxy sont directement liés au cation Mn(III), en accord avec des systèmes analogues rapportés.²⁶ Dans toutes les structures, les parties organiques sont disposées telles que les fonctions amides (et les sites de coordination, dans le cas des sites monodentates) pointent dans des directions opposées ; de même, les sites de coordination polydentates adoptent une conformation *transoïde* : ce sont les conformations les plus stables que l'on observe ainsi à l'état solide. Dans **III.A.3**, l'anion repose sur un centre d'inversion, au contraire de **III.A.1**, où il est en position générale. Chaque unité asymétrique contient un anion accompagné de ses trois contre-ions TBA⁺ et de molécules de solvants co-cristallisées (CH₃CN ou DMF). Les six atomes de Mo, en coordinence octaédrique, sont disposés en hexagone autour d'un octaèdre {MnO₆} central. Les métaux sont tous disposés dans le même plan. Cette géométrie est déformée de manière caractéristique, en raison encore une fois des différents types de ligands oxo : central, pontant, terminal. Ces observations sont en accord avec ce qui est généralement observé pour des structures d'Anderson.²⁶ Les deux ligands sont effectivement greffés en position *trans* avec une distance respective de 17 et 19 Å entre les deux sites de coordination, et un angle respectif de 177.4° et 180° (centre d'inversion) formé par les vecteurs de coordination. Le groupe de symétrie ponctuel du cluster de type Anderson est D_{3d} en raison d'un axe d'ordre 3, passant par l'atome de Mn central et les deux carbones quaternaires, et d'un plan de symétrie, passant par le plan que forment les six atomes de Mo. Nous avons rencontré des difficultés lors de l'affinement de **III.A.3** : des pics de densité électronique résiduels conséquents ($Q_1 = 3.80$) et un manque de convergence de la structure, en dépit de nombreux cycles d'affinement (la divergence est limitée aux paramètres thermiques de C(147)). Le set de données collectées est de qualité moindre, avec peu de réflexions (très faibles) aux grands angles. Pour améliorer les

données de travail, nous avons conservé 66% des réflexions dont 90% $> 2\sigma$ (« cut-off » à 0.803 Å).ⁱ Bien que *Platon* ait mis en évidence un certain volume accessible au solvant (calculé : 219.8 Å³), la densité résiduelle a été localisée sur le polyanion. Cette densité électronique contribue grandement à la description du modèle, car l'assignation des 20 premiers pics (en tant que C) fait diminuer les facteurs d'accord de manière importante ($R_1 = 6.5$ à 5.1% ; $wR_2 = 21$ à 17%). Cependant, les facteurs d'occupation de ces atomes restent relativement faibles. Il est à noter que ce désordre n'est observé que sur un des deux POMs de l'unité asymétrique. Le désordre reste d'autant plus difficile à modéliser que le facteur d'occupation 1.0 du polyanion masque son « fantôme » désordonné (lequel aurait un facteur d'occupation estimé à 10% maximum). Nos essais de modélisation du POMs « fantôme », par attribution des pics résiduels, n'ont pas été concluants : les distances interatomiques et les angles obtenus sont farfelus. Dans l'attente de cristaux de meilleure qualité pour une acquisition au Cu, nous avons décidé de terminer provisoirement cette structure ainsi.

Les distances et les angles dans **III.A.1** et **III.A.3** sont comparables à ceux rapportés dans des structures analogues²⁶ : **III.A.1** présente une différence significative pour deux distances Mn-O sur six, comme attendu pour la distorsion Jahn-Teller, qui est communément observée dans le cas de Mn(III).⁵⁰ Il en résulte une légère compression de l'octaèdre selon la direction Mn1-O112. La tendance observée pour cette distorsion est la suivante : amino > nitro > 3-py > 4-py. Il y a une différence significative entre les longueurs de liaisons Mn-Ox dans **III.A.1** et dans la structure analogue [C₁₆H₃₆N]₃[4-C₂₀H₂₂N₄O₂₆MnMo₆] (Tableau III-4). La structure **III.A.1** montre aussi une répulsion stérique du motif amide (en interaction avec les méthylènes C13 et C14) qui s'ajoute à l'effet Jahn-Teller communément observé : le ligand présente un greffage distordu avec des angles plus fermés (O134-C13-C11 et O156-C14-C11 ; C12-C11-N3) et d'autres plus ouverts (C11-N3-C15 ; C11-C12-O112), ainsi que des liaisons plus courtes (Mn1-O112 et Mn1-O145) et d'autres plus longues (Mn1-O116, Mn1-O123, Mn1-O156 et Mn1-O134). Cette distorsion est illustrée en Figure III-22. L'origine n'est pas évidente ici,

ⁱ Travail effectué avec Dr. Michel Simard, Laboratoire de Diffraction des Rayons X, Université de Montréal.

car la seule différence *a priori* entre ces deux structures est la position de l'azote dans le cycle aromatique du ligand (position 3 vs. 4). Or l'azote est trop éloigné pour avoir une influence électronique ou stérique sur l'atome de Mn au centre du cluster. Cependant, l'empilement (qui tient compte des interactions intermoléculaires et des conditions de cristallisation) peut faire partie des paramètres qui régissent ce genre de phénomènes. Nous n'avons pas poussé plus loin nos investigations sur ce sujet, d'autant plus qu'aucune différence significative n'a pu être observée sur la partie organique plus éloignée du cluster (corroborant nos observations précédentes en terme de communication : celle-ci demeure limitée entre les sous-unités de l'hybride, à l'état fondamental).

Tableau III-4. Distances interatomiques Mn-O_x en Å (x = a-f, en raison des conventions différentes de numérotation entre les structures comparées), montrant des différences significatives dans les liaisons Mn-O dans III.A.1 et III.A.3 (Figure III-22).

Composé	III.A.1	Limites [d1 ; d2] (Å)	[C ₁₆ H ₃₆ N] ₃ [4- C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₂₆ MnMo ₆] ²⁹ <i>centrosym.</i>	Limites [d1 ; d2] (Å)
Mn-Oa*	1.957 (2)	1.951 ; 1.963	1.919 (3)	1.910 ; 1.928
Mn-Ob	1.958 (2)	1.952 ; 1.964		
Mn-Oc	1.977 (2)	1.971 ; 1.983	1.997 (3)	1.988 ; 2.006
Mn-Od	1.978 (2)	1.972 ; 1.984		
Mn-Oe	2.032 (2)	2.026 ; 2.038	2.031 (3)	2.022 ; 2.040
Mn-Of	2.037 (2)	2.031 ; 2.043		

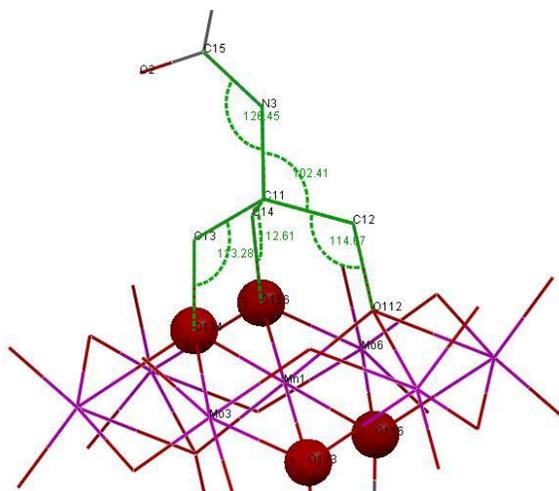


Figure III-22. Structure de III.A.1 illustrant la distorsion de type Jahn-Teller autour du Mn(III) ainsi que la répulsion de la fonction amide.

En conclusion, dans tous les cas, les structures montrent qu'il n'y a *a priori* pas de gêne stérique empêchant la coordination d'un métal (cf. Chapitres IV et V). Cette dernière observation a son importance pour les chapitres IV et V, rapportant la complexation de métaux de transition sur les sites de coordination de ces POMs fonctionnalisés.

III.4.4. Électrochimie

Pope a établi une classification des POMs selon leur capacité à être réduits en espèces à valence mixte (« iso and heteropolyblues »), de façon réversible. Il distingue ainsi les polyanions selon le nombre d'atomes d'oxygène terminaux par métal :

- *type I* : structures analogues aux complexes mononucléaires MOL_5 où M est approximativement en géométrie tétragonale (C_{4v}), avec un seul atome d'oxygène terminal. Cas le plus courant : structures de Dawson ($[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$), de Keggin ($[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, $n = 3-7$), de Lindqvist ($[M_6O_{19}]^{n-}$, $n = 2-8$) classiques. Dans le cas des POMs de type I, Pope et Müller ont montré⁵¹ que la LUMO est généralement à caractère non-liant (d_{xy}). De cette façon, il est possible de réduire de manière réversible le cluster, sans provoquer de changements significatifs dans la structure globale, en remplissant les orbitales d_{xy} des différents centres.⁵²

- *type II* : structures où chaque métal possède deux atomes O terminaux en position *cis* (analogues aux complexes mononucléaires MO₂L₄). Cas représentatif : structures d'Anderson. Dans ce cas, toutes les orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} sont impliquées dans des liaisons π avec les deux oxygènes terminaux. L'électron additionnel doit alors occuper une orbitale anti-liante, ce qui rend la réduction irréversible.⁵³
- *type III* : structures comprenant les deux types de sites à la fois. Cas plus rare sauf dans les POMs lacunaires.

Par cette classification, on distingue les espèces stables en réduction (types I et III), de celles qui ne le sont pas (type II).

Avant d'aller plus loin dans la présentation et la discussion des résultats, il nous faut garder en tête deux choses :

(1) le comportement redox observé (en électrochimie) pour la réduction des centres métalliques dans les POMs peut dépendre plus ou moins fortement du pH (selon les structures étudiées et les conditions de l'étude, le milieu aqueux étant particulièrement favorable à une telle dépendance), l'étape de réduction s'accompagnant le cas échéant en milieu acide d'une protonation de l'espèce.⁵⁴ Cependant, à pH neutre (dans les cas où le POM est stable), le comportement électrochimique peut être grandement modifié, jusqu'à devenir irréversible.⁵⁵

(2) le comportement redox observé (en électrochimie) pour l'élément vanadium reste un sujet délicat, en raison de processus de disproportionation, d'hydrolyse, d'agrégation et de cinétiques parfois lentes.⁵⁶ Cependant, le vanadium (V) est ici inséré dans une structure POM et les exemples de processus réversibles mettant en jeu des centres redox V(V) ne sont pas rares.

Nos résultats d'électrochimie sont rassemblés dans le Tableau III-5.

Tableau III-5. Potentiels redox (E_{pa}+E_{pc})/2 des composés III.X.1-3^a

Com- posé	(E _{pa} + E _{pc})/2 (oxyda- tion)		(E _{pa} +E _{pc})/2 (réduction)				
III.1- tBu	-	-	-	-	-	-	-2.06 (72)
III.2 ^c	-	-	-	-	-0.91 (irr)	-1.59 (irr)	-2.03 (105)
III.3- tBu ^b	-	-	-	-	-	-	-1.94 (126)

III.D	-	-	0.35	0.04	-0.98	-1.64	-1.98
.1^b			(265)	(215)	(180)	(350)	(125)
III.D	-	-	0.32	-0.89	-1.24	-	Non obs
.2^b							
III.D	-	0.08	-0.82	-1.05	-1.16	-1.61	-1.96
.3^d							
III.A	0.73	-0.41 / -	-	-	-	-	-2.02
.1	(72)	1.15					(88)
	1+1 e ⁻	(irr)					2 × 1 e ⁻
III.A	0.79 ^d	-	-	-	-	-	-1.99
.2							(160)
							2 × 1 e ⁻
III.A	0.75	-0.20 / -	-	-	-	-	-1.92
.3	1 e ⁻	1.28					(198)
		(irr)					2 × 1 e ⁻
III.L.	-	-0.54	-	-	-	-	-2.03
1		(180)					(138)
		2 × 1 e ⁻					2 × 1 e ⁻
III.L.	-	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2							
III.L.	-	-	-	-	-0.52 / -	-0.12 -	-1.97
3					0.32	1.2 / -	(163)
					(irr) ^e	1.87	2 × 1 e ⁻
						(irr) ^e	

^a Les potentiels redox (en Volts) sont rapportés vs. ECS pour des solutions dégazées à 1 mM en analyte et 0.1 M en électrolyte TBAPF₆ dans le DMF. L'électrode de travail est dans tous les cas une électrode au carbone vitreux. Les mesures ont été effectuées à t.a. et utilisant du ferrocène comme standard interne (E = + 0.39 V vs. ECS dans CH₃CN et E = + 0.43 V vs. ECS dans DMF). Entre parenthèses est rapportée la différence (en mV) entre les potentiels des vagues cathodique et anodique. Le nombre d'électrons impliqués dans le processus est rapporté lorsque possible (déterminé par SW). Lorsque le processus est irréversible, le potentiel est donné sur la base de la vague cathodique. ^b Mesures réalisées dans CH₃CN dégazé à cause de la faible résolution des processus des espèces multi-chargées générées dans DMF ; les valeurs en (E_{pa}+E_{pc})/2 (oxydation) rapportées sont celles mesurées dans CH₃CN. ^c Les processus entre -0.9 V et -1.6 V ne sont pas facilement identifiables. ^d Processus déterminés par SW. ^e Processus déterminés par SW dans les deux sens.

Le comportement redox de ligands modèles **III.1-tBu** (Figure III-23) et **III.3-tBu** pour lesquels la fonction triol est remplacée par une fonction *tert*-butyl (tBu), visant à modéliser la partie organique sur le squelette oxo du POM, a été étudié.⁵⁷ Le comportement redox du ligand triol **III.2** présente un certain nombre de processus dans le DMF (cf. Annexe C) lesquels restent difficiles à attribuer. On observe, comme attendu, que la réduction est d'autant plus facile que la délocalisation π s'accroît sur le ligand : E(**III.3-tBu**) > E(**III.2**) > E(**III.1-tBu**).

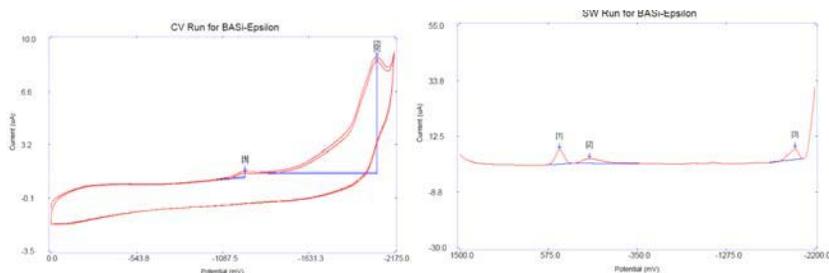


Figure III-23. À gauche, CV de **III.1-tBu** ($C_{\text{analyte}} = 10^{-2}$ M; vitesse de balayage = 100 mV/s) dans le DMF ; les mesures réalisées dans CH_3CN ne permettent pas d'observer la réduction du ligand dans la gamme de potentiels disponibles. À droite son SW (+ Fc) montrant l'implication d'un seul processus pour la réduction du ligand : vers -1.95 V (la vague redox d'intensité relativement faible observée juste avant le processus bien défini fait en fait partie du même processus de $2 \times 1 e^-$; nous sommes ici dans le cas de solutions de concentration 10^{-2} M en analyte et en électrolyte).

Les structures de type Anderson **III.A.1-3** sont des polyanions de *type II*, selon la classification de Pope⁵⁸ et la réduction de Mo(VI) en Mo(V) n'est pas observée ici, dans la zone de potentiels considérés. **III.A.1-3** présentent un processus réversible en oxydation, centré sur l'hétéroatome Mn(III) (+0.7 vs. ECS ; sauf dans le cas de **III.A.2** où le processus a été déterminé par SW car mal défini en CV), et deux processus de réduction : (i) un processus irréversible entre 0 et -1 V, attribué au lent processus Mn(III)/Mn(II) dans les conditions d'étude⁵⁹ ; (ii) un processus réversible à -2 V, centré sur le ligand, qui démontre que les sous-unités organique et inorganique de ces hybrides sont électroniquement isolées à l'état fondamental (comparaison avec le ligand libre ou des ligands de références **III.1-tBu**, **III.3-tBu**). Dans le seul cas de **III.A.1**, une expérience SW montre que le processus Mn(IV)/Mn(III) implique deux fois plus d'électrons que le processus centré sur le ligand (Figure III-24), en raison de processus de disproportionnation conduisant à la formation de Mn(V).⁵⁹ Cependant, ces mêmes processus ne sont pas observés dans les cas de **III.A.2-3**, et les facteurs déterminants d'un tel comportement sont ici obscurs.

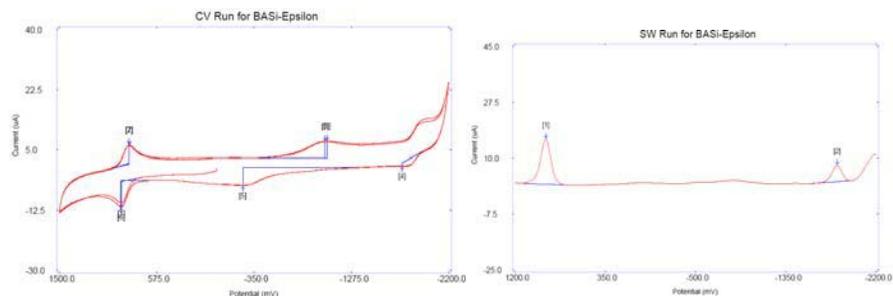


Figure III-24. À gauche, CV de III.A.1 (200 mV/s) dans DMF ; à droite son SW montrant l'implication du double d'électrons dans le processus vers +0.7 V.

Les structures de type Lindqvist **III.L.1-3** sont des polyanions de *type I*. On observe un processus pseudo-réversible vers -0.5 V vs. ECS (Figure III-25 et Figure III-26) impliquant un électron en accord avec des systèmes analogues^{24b,47,60} (selon les conditions, il est plus ou moins bien défini ; le DMF est ici un meilleur solvant que CH₃CN, pour des raisons de solubilité, ainsi que sur le plan redox). Ce processus est attribué aux centres de vanadium du POM. On remarque un processus irréversible anodique vers +0.5 V, dont l'origine n'est pas facilement attribuable. Dans ces cas également, l'influence du cluster sur les potentiels redox du ligand est inexistante (potentiel observé pour la réduction du ligand proche de -2.0 V) et vice-versa.

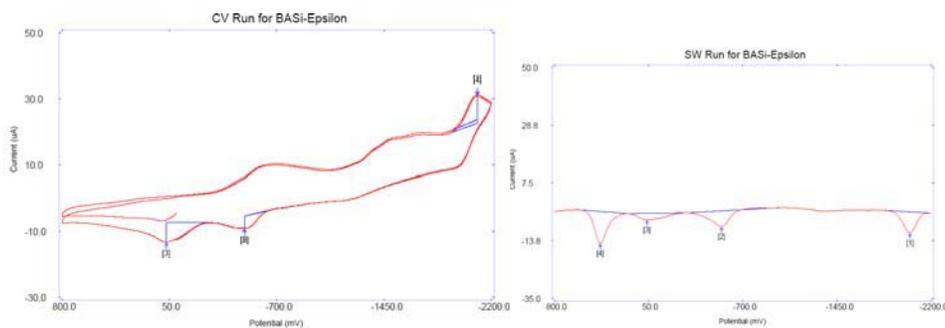


Figure III-25. À gauche, CV de III.L.1 (100 mV/s) dans DMF ; à droite le SW (+Fc) montrant l'implication un ratio 1/1 d'électrons impliqués dans les processus à -0.5 V et -2.0 V.

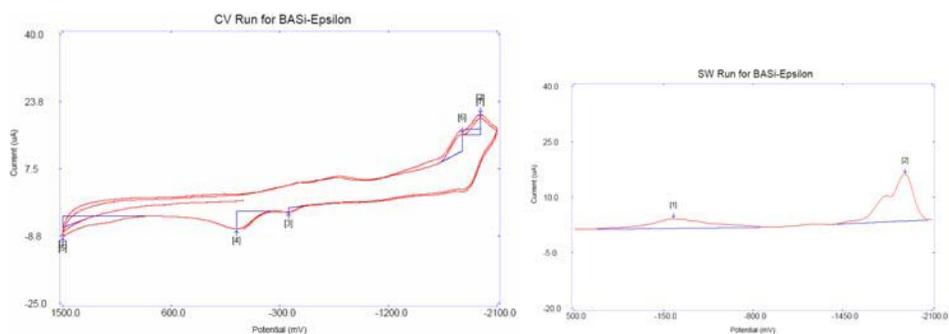


Figure III-26. À gauche, CV de III.L.3 (100 mV/s) dans DMF (le processus observé juste avant la réduction du ligand est irréversible même sans aller jusqu'à la réduction du ligand et ne semble pas lié à celui-ci mais plutôt au POM) ; à droite le SW montrant l'implication au minimum un ratio 1/2 pour les électrons impliqués dans les processus à -0.5 V et -2.0 V. Pour vérifier si le comportement observé pour le processus à -0.5 V tirait son origine de l'échelle de temps de l'expérience, la même expérience a été réalisée à 20 mV/s, au lieu de 100 mV : elle n'a montré aucune différence.

Les structures de type Dawson **III.D.1-3** sont des polyanions de *type I*, et comptent parmi les meilleurs exemples de POMs en tant que réservoirs d'électrons : par exemple, $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$, peut recevoir six électrons, en conditions neutres en solution, et jusqu'à dix électrons sans modification de structure, lorsque déposé sur une microélectrode en fibre de carbone.⁶¹ Pour les hybrides **III.D.1-3**, basés sur le Dawson tri-substitué par des vanadates $TBA_5[H_4P_2V_3W_{15}O_{62}]$, on observe plusieurs processus sur une gamme de potentiels large : +0.5 V à -2.0 V vs. ECS. Les mesures ont été effectuées plusieurs fois, en changeant les conditions (électrode : Pt, C vitreux ; solvant : CH_3CN , DMF). Malheureusement, les processus restent assez peu définis, sauf dans le cas de **III.D.1** (Figure III-27) pour lequel les mesures dans CH_3CN avec électrode de C vitreux présentent une meilleure définition. Des processus d'adsorption de POMs à structures de Dawson sont connus sur l'électrode au carbone vitreux. Seul un polissage mécanique et très fréquent de l'électrode permet de confirmer le caractère effectivement réversible de ces systèmes. Dans les cas les moins définis, on a utilisé l'expérience SW pour déterminer les potentiels redox.

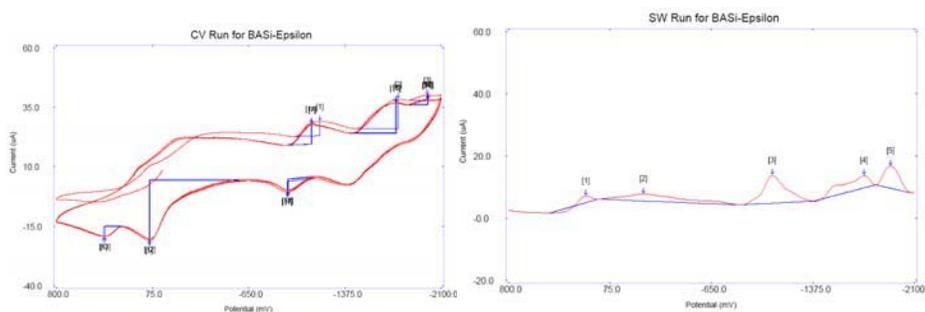


Figure III-27. À gauche, CV de **III.D.1** est mieux défini dans CH_3CN (ici 100 mV/s). À droite, son SW qui, usuellement permet de quantifier les électrons engagés dans chaque processus (ici nous nous en garderons – cf. discussion).

En comparant les comportements des hybrides **III.D.1-3** (SW) et des ligands libres, on peut conclure que les deux sous-unités sont encore une fois électroniquement isolées dans l'état fondamental, le ligand n'ayant pas d'influence significative sur le POM et réciproquement.

Pour analyser le comportement des polyanions fonctionnalisés à structure de Dawson le POM tri-substitué de départ $TBA_5[H_4P_2V_3W_{15}O_{62}]$ a été pris comme référence, dans le DMF et CH_3CN . On voit indubitablement

que les comportements redox diffèrent dans ces deux solvants. Les processus sont mieux définis dans CH₃CN, et en particulier sur le SW. Toute quantification du nombre d'électrons impliqué dans chaque processus semble hasardeuse, au vu des voltammogrammes obtenus. Une titration redox (au Ce(IV), par exemple^{25a}) permettrait de lever cette incertitude. Il convient néanmoins d'assigner les processus comme suit, selon ce qui est généralement admis : le premier processus est centré sur le vanadium, plus facilement réductible, et les autres processus concernent les atomes de tungstène.

En conclusion, l'électrochimie a confirmé l'aspect hybride et supramoléculaire des nouveaux systèmes, avec une communication négligeable entre sous-unités. Cette conservation des propriétés individuelles des sous-unités constituantes est requise pour permettre une vectorialisation des processus de transfert au sein d'un tel système supramoléculaire.

III.4.5. Absorption électronique UV-visible

Les POMs sont connus pour avoir une bonne absorption dans l'UV (due aux transitions LMCT O → M) mais pas dans le visible. Les structures hybrides sont de couleur orange (Anderson et Lindqvist) ou jaune (Dawson), en raison de la « queue » de l'absorption LMCT qui s'étend quelque peu au-delà de 400 nm (Tableau III-6). Les ligands **III.1-tBu**, **III.2**, **III.3-tBu** présentent des transitions entre 210 et 310 nm, d'intensités respectivement croissantes.⁶² Pour **III.D.1-3** (Figure III-28), les transitions observées vers 250 nm sont une superposition des transitions LMCT O → W,⁵² et des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand organique polypyridyl (comme le montre le coefficient d'absorption molaire nettement supérieur de l'hybride par rapport à celui du ligand). Pour **III.D.3**, la transition à 271 nm est également centrée sur le ligand. Les transitions observées à 300 nm sont de type LMCT O → V⁶³ (se superposant avec la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand dans le cas de **III.D.3**).

En ce qui concerne les structures de type Lindqvist, le comportement observé pour **III.L.1** correspond à ce qui est rapporté dans DMF pour son analogue greffé avec des ligands 4-pyridyl⁴⁷ : 360 nm ($\epsilon = 6000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Nous avons attribué cette transition à plus basse énergie (353 nm pour **III.L.1**) à une transition LMCT O → V, par comparaison avec le comportement du

ligand. Celui-ci ne présente, en effet, aucune transition à cette énergie tandis que la transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand est observée à plus haute énergie (250 nm). Dans le cas de **III.L.3**, toutes les transitions observées entre 230 et 310 nm sont centrées sur le ligand (on observe un ratio 2/1 entre les coefficients d'absorption de l'hybride et du ligand pour les transitions à 276 et 310 nm, en accord avec 2 ligands par POM hybride), tandis que la dernière met en jeu une transition LMCT $O \rightarrow V$.

En ce qui concerne les structures de type Anderson, les transitions intenses observées vers 210 nm sont attribuables à des transitions LMCT $O \rightarrow Mo$ tandis que celles à plus basses énergies sont centrées sur le ligand.

Tableau III-6. Absorption des composés hybrides III.D.1-3, III.A.1-3, III.L.1-3 mesurée dans CH_3CN à t.a. (sh = « shoulder », épaulement). ^a La faible solubilité de III.2 dans CH_3CN conduit à une rapide saturation des solutions (0.05 mM < Cs < 0.1 mM).

Composé	$\lambda / nm (\epsilon / mol^{-1}.cm^{-1}.L)$		
III.1-tBu	210 (3300)	255 (1150)	-
III.2^a	240 (3830) ; 250 (sh)	287 (3130) ; 297 (2930)	-
III.3-tBu	237 (24000) ; 250 (sh)	278 (20480)	310 (10080)
III.D.1	253 (58760)	-	301 (31830)
III.D.2	247 (65840)	-	306 (38150)
III.D.3	250 (71900)	271 (69925)	307 (38020)
III.A.1	215 (67280)	240 (sh)	-
III.A.2	N/A	N/A	N/A
III.A.3	-	274 (88475)	312 (36590)
III.L.1	250 (25000)	-	353 (6325)
III.L.2	N/A	N/A	N/A
III.L.3	233 (61120) ; 248 (57000)	276 (54960)	310 (26700) ; 350 (7880)

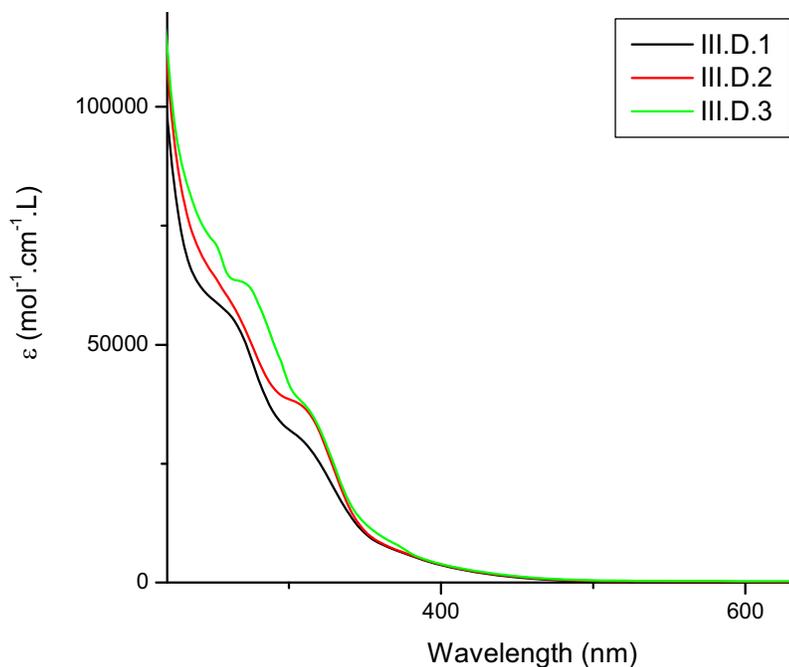


Figure III-28. Comparaison de l'effet des ligands polypyridines sur l'absorption des structures de Dawson hybrides.

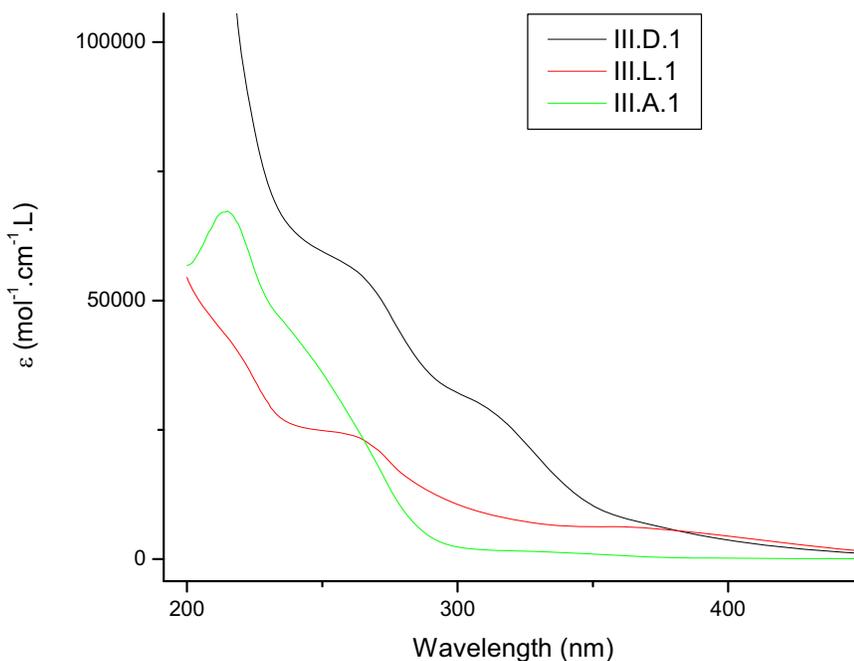


Figure III-29. Comparaison de l'effet du POM sur l'absorption des structures hybrides fonctionnalisées par le ligand monodentate III.1.

En conclusion, l'absorption UV-vis nous a permis de : (i) confirmer, dans les systèmes fonctionnalisés, l'absence de communication électronique entre le POM et le ligand dans l'état fondamental (en accord avec nos

observations faites en RMN ^1H et en électrochimie); (ii) d'assigner les transitions observées.

III.5. Conclusions et Perspectives

La stratégie de fonctionnalisation des POMs par des ligands de type trialkoxo a nécessité la synthèse de trois nouveaux ligands ditopiques (**III.1-3**). Si les rendements optimisés sont de faibles à raisonnables (5-32%), ils présentent néanmoins l'avantage de pouvoir être obtenus, sur une échelle multi-grammes, à partir de réactifs et de substrats peu coûteux. Ces ligands ditopiques ont permis l'accès à neuf nouveaux POMs (**III.X.1-3**, $\text{X} = \text{A, D, L}$)ⁱⁱ présentant des sites de coordination de denticité variant de 1 à 3 (mono-, bi- et tri-dentate). Cette modulation nous intéresse particulièrement pour pouvoir accommoder différents ions métalliques, aux propriétés intrinsèques variées : chromophoriques, catalytiques, structurales (cf. Chapitres IV et V). Deux ligands modèles ont également été synthétisés pour les caractérisations et les études (**III.1-tBu**, **III.3-tBu**). À ce jour, l'introduction du motif triazine directement sur le POM reste encore un défi : nous envisageons d'autres stratégies que le couplage peptidique direct, entre les deux sous-unités que sont **III.T1** et POM-Sn-acide, pour y parvenir (en raison de la faible nucléophilie de l'amine).

Les caractérisations des nouveaux POMs ont été réalisées par RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P), ESI-MS, IR, AE, absorption UV-visible, électrochimie et, dans certains cas, diffraction des rayons X. Il nous faut terminer les caractérisations pour **III.A.2** et **III.L.2**. Les études par électrochimie et par absorption UV-visible nous ont permis, dans les conditions testées, de confirmer le caractère hybride et supramoléculaire de ces nouveaux POMs, ainsi que leur capacité de stockage multi-électronique, lesquels sont à la base de la fonctionnalité de tels systèmes. La conservation des propriétés intrinsèques des sous-unités constituantes permettrait d'assurer un meilleur contrôle des processus intramoléculaires, en particulier en ce qui concerne la *directionnalité* des transferts, ce qui devient crucial au sein des assemblages étendus.

ⁱⁱ Les caractérisations de **III.A.2** et **III.L.2** sont, à ce stade, en cours (processus de purification).

L'étude menée en absorption UV-visible a également permis d'attribuer les transitions observées, rassemblant ainsi les informations nécessaires à l'utilisation de cette technique dans le cadre de réactions de complexation (cf. Chapitre IV).

Enfin, la résolution de structures cristallines a permis de confirmer l'obtention de briques moléculaires de construction, de type Anderson et Lindqvist, possédant des angles de 60° (**III.A.1, III.L.1**) et 180° (**III.A.3, III.L.3**) entre les vecteurs de coordination, ouvrant la voie à un certain nombre d'assemblages (cf. Chapitre V).

Références du chapitre III

- ¹ Müller, A.; Fenske, D.; Kogerler, P. "From giant molecular clusters and precursors to solid-state structures." *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1999**, *4*, 141-153.
- ² (a) Pope, M. T.; Müller, A. "Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications" Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Neth. **2001**; (b) Yamase, T.; Pope, M. "Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design" Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, N. Y. **2002**.
- ³ Jeanin, Y. P. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 51.
- ⁴ (a) Proust, A. "Functionalized polyoxometalates: a new generation of soluble oxides." *Actualité Chimique* **2000**, 7-8, 55 et références citées; (b) Gouzerh, P.; Che, M. *Actualité Chimique* **2006**, 298, 9; (c) Carabineiro, H.; Villanneau, R.; Carrier, X.; Herson, P.; Lemos, F.; Ribeiro, F. R.; Proust, A.; Che, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1915; (d) Villanneau, R.; Carabineiro, H.; Carrier, X.; Thouvenot, R.; Herson, P.; Lemos, F.; Ribeiro, F. R.; Che, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12465.
- ⁵ Pour satisfaire la curiosité du lecteur : Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 34.
- ⁶ Nous décrivons ici l'unité centrale des hétéropolyanions comme étant formulée {XO₄}, par soucis de simplification. Cependant, nous devons notifier au lecteur l'existence d'« exceptions » à cette description. Par exemple, les structures de Keggin où l'unité {XO₄} est remplacée par des protons occupant la cavité.
- ⁷ (a) Sécheresse, F.; Cadot, E.; Simonnet-Jégat, C. "Polythiometalates and polyoxothiometalates based on acido-basic condensation processes." *Metal Clusters in Chemistry* **1999**, *1*, 124-142 ; (b) Dolbecq, A.; Sécheresse, F. "Wheel-shaped polyoxo and polyoxothiometalates: from the molecular level to nanostructures." *Advances in Inorganic Chemistry* **2002**, *53*, 1-40.
- ⁸ Résultats non publiés, présentés par le groupe de Pr. F. Sécheresse et Pr. E. Cadot à la conférence « Journées de la Chimie de Coordination » en Janvier 2009 (Université de Champagne-Ardenne).
- ⁹ (a) Pope, M. T. *Comprehensive Coordination Chemistry II* Elsevier Ltd., Oxford, UK, **2004**, *4*, 635-678; (b) *Chem. Rev.* **1998**, *98*, numéro thématique sur les POMs; (c) B. Hasenknopf *Front. Biosci.* **2005**, *10*, 275.
- ¹⁰ (a) Proust, A.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P. *Chem. Commun.* **2008**, 1837 ; (b) Proust, A.; Gouzerh, P. *Chem. Rev.* **1998**, *77*.
- ¹¹ Voir par exemple, (a) Janell, D.; Tocilj, A.; Kölln, I.; Schlünzen, F.; Glühmann, M.; Hansen, H. A. S.; Harms, J.; Bashan, A.; Agmon, I.; Bartels, I.; Kessler, M.; Weinstein, S.; Franceschi, F.; Yonath, A. "Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications" Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Neth. **2001**, 391; (b) Yonath, A. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2002**, *31*, 257.
- ¹² (a) Keana, J. F. W.; Ogan, M. D.; Lu, Y.; Beer, M.; Varkey, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6714; (b) Keana, J. F. W.; Ogan, M. D.; Lu, Y.; Beer, M.; Varkey, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7957.
- ¹³ Ho, R. K. C.; Klemperer, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6772.
- ¹⁴ Knoth, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 759.
- ¹⁵ Hainfeld, J. F.; Foley, C. J.; Maelia, L. E.; Lipka, J. J. *J. Histochem. Cytochem.* **1990**, *38*, 1787; (b) Hainfeld, J. F.; Lipka, J. J.; Quaitte, F. E. *J. Histochem. Cytochem.* **1990**, *38*, 1795; (c) Hainfeld, J. F.; Powell, R. D.; Hacker, G. W. "Nanoparticle molecular labels" *Nanobiotechnology* **2004**, Eds C. Niemeyer, C. A. Mirkin, Wiley-VCH, 353.
- ¹⁶ (a) Zonnevijlle, F.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2731; (b) Xin, F.; Pope, M. T. *Organometallics*, **1993**, *13*, 4881; (c) Xin, F.; Pope, M. T.; Long, G. J.;

- Russo, U. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1207; (d) Xin, F.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5693.
- ¹⁷ Knoth, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 759.
- ¹⁸ (a) Bareyt, S.; Piligkos, S.; Hasenknopf, B.; Gouzerh, P.; Lacote, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3404; (b) Bareyt, S.; Piligkos, S.; Hasenknopf, B.; Gouzerh, P.; Lacote, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6788; (c) Boglio, C.; Micoine, K.; Derat, E.; Thouvenot, R.; Hasenknopf, B.; Thorimbert, S.; Lacote, E.; Malacria, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4553.
- ¹⁹ Sazani G.; Pope, M. T. *Dalton. Trans.* **2004**, 1989.
- ²⁰ Montalbetti, C.; Falque, V. *Tetrahedron* **2005**, 61, 10827.
- ²¹ (a) Chen, Q.; Goshorn, D.; Scholes, C.; Tan, X.; Zubieta, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4667; (b) Chen, Q.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1992**, 199, 95.
- ²² Müller, A.; Meyer, J.; Bôgge, H.; Stammer, A.; Botar A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1818.
- ²³ Zeng, H.; Newkome, G.; Hill, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1772.
- ²⁴ (a) Han, J.; Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15094; (b) Allain, C.; Favette, S.; Chamoreau, L.-M.; Vaissermann, J.; Ruhlmann, L.; Hasenknopf, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3433.
- ²⁵ (a) Hou, Y.; Hill, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11823; (b) Pradeep, C.; Long, D.; Newton, G.; Song, Y.; Cronin L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4388.
- ²⁶ (a) Hasenknopf, B.; Delmont, R.; Herson, P.; Gouzerh, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1081; (b) Marcoux, P.; Hasenknopf, B.; Vaissermann, J.; Gouzerh, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2406.
- ²⁷ Zhang, J.; Song, Y.-F.; Cronin, L.; Liu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14408.
- ²⁸ Li, J.; Huth, I.; Chamoreau, L.-M.; Hasenknopf, B.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2035.
- ²⁹ Favette, S.; Hasenknopf, B.; Vaissermann, J.; Gouzerh, P.; Roux, C. *Chem. Comm.* **2003**, 2664.
- ³⁰ Newkome, G. R.; Baker, G. R.; Arai, S.; Saunders, M. J.; Russok, P. S.; Theriot, J.; Moorefield, C. N.; Rogers, L.E.; Miller, J. E.; Lieux, T. R.; Murray, M. E.; Phillips, B.; Pascal, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8458.
- ³¹ Bar-Nahum, I.; Neumann, R. *Chem. Comm.* **2003**, 2690.
- ³² Xu, B.; Peng, Z.; Wei, Y.; Powell, D. *Chem. Comm.* **2003**, 2562.
- ³³ Duffort, V.; Thouvenot, R.; Afonso, C.; Izzet, G.; Proust, A. *Chem. Comm.* **2009**, 6062.
- ³⁴ Flamigni, L.; Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 6592.
- ³⁵ Les études menées concernent en grande majorité des amines primaires aliphatiques, relativement réactives. Quelques exemples de couplage avec des thiols, des amines secondaires et des amines primaires aromatiques ont été rapportés. Cependant, l'amine la moins réactive dont le couplage a été rapporté avec succès est l'aniline, qui est bien plus réactive que **III.T1**.
- ³⁶ Case, F.H.; Koft, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 905.
- ³⁷ Une liste des abréviations et des mécanismes est disponible dans la référence (20).
- ³⁸ Boubals, N.; Drew, M.; Hill, C.; Hudson, M.; Iveson, P. B.; Madic, C.; Russell, M.; Youngs, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 55.
- ³⁹ Encore vrai en date du 04/03/2010, recherche Scifinder.
- ⁴⁰ Par exemple : (a) Lehtonen, A.; Sillanpaa, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 14, 2878; (b) Noh, W.; Girolami, G. S. *Dalton Trans.* **2007**, 674.
- ⁴¹ Manesiotis, P.; Hall, A. J.; Sellergren, B. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2729.
- ⁴² Quéléver, G.; Kachidian, P.; Melon, C.; Garino, C.; Laras, Y.; Pietrancosta, N.; Shehac, M.; Kraus, J.-L. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 2450.

- ⁴³ Quéléver, G.; Burlet, S.; Garino, C.; Pietrancosta, N.; Laras, Y.; Kraus, J.-L. *J. Comb. Chem.* **2004**, *6*, 695.
- ⁴⁴ Ionova, G.; Rabbe, C.; Guillaumont, R.; Ionov, S.; Madic, C.; Krupac, J.-C.; Guillauneux, D. *N. J. Chem.* **2002**, *26*, 234. Tiré de l'article, pour information : « Quantum chemistry calculations were performed with the Gaussian 98 code. The *Ab initio* calculations were performed at the Hartree–Fock (HF) level of theory. The molecular geometry of all ligands L and corresponding [LnL]³⁺ complexes was fully optimised and the Mulliken net atomic charges and bond overlap populations were computed. For Ln complexes, in order to reduce computational time, the calculations were performed by replacing the Ln core electrons with pseudo-potentials. The lanthanide atoms were calculated using quasi-relativistic pseudopotentials where 46+4fⁿ electrons are included in the core so that lanthanides are modelled as 11-valence-electron systems. The contracted (7s⁶p⁵d)=[5s⁴p³d]-GTO valence basis sets were used for the lanthanides and the polarised all-electron 6-31G(d) basis sets for all other atoms».
- ⁴⁵ Browne, W. R.; O'Boyle, N. M.; McGarvey, J. J.; Vos, J. G. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 641.
- ⁴⁶ Hutton, R. E.; Burley, J. W.; Oakes, V. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 369.
- ⁴⁷ Han, J.; Hardcastle, K.; Hill, C. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2598.
- ⁴⁸ Chu, W.; Tu, Z.; McElveen, E.; Xu, J.; Taylor, M.; Luedtke, R. R.; March, R. H. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 77.
- ⁴⁹ (a) Kunitake, T.; Kimizuka, N.; Higashi, N.; Nakashima, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1978; (b) Kunitake, T.; Higashi, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 692.
- ⁵⁰ (a) Ito, F.; Ozeki, T.; Ichida, H.; Miyamae, H.; Sasaki, Y. *Acta. Cryst. Sect. C* **1989**, *45*, 946; (b) Gili, P.; Lorenzo-Luis, P. A.; Martin-Zarza, P.; Dominguez, S.; Sanchez, A.; Arrieta, J.M.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Jimenez, J.; Ruiz-Perz, C.; Hernandez-Molina, M. *Transition Met. Chem.* **1999**, *24*, 141.
- ⁵¹ Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 34.
- ⁵² Pope, M. T. "Heteropoly and Isopoly Oxometalates" Springer, Berlin, **1983**.
- ⁵³ Griffith, W. P. *Coord. Chem. Rev.* **1970**, 459.
- ⁵⁴ Par exemple, le comportement de K₁₀[α₂-P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻·15H₂O : McCormac, T.; Fabre, B.; Bidan G. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *425*, 49.
- ⁵⁵ Citation de la référence (54) – McCormac : "However, at a pH value of 7 the electrochemical behaviour is observed but is irreversible in character with no definite wave being observed for the first tungsten reduction" (and the position of the redox waves is pH dependant).
- ⁵⁶ Israel, Y.; Meites, L. in "Encyclopedia of Electrochemistry of Elements" Ed. Allan J. Bard, Marcel Dekker Inc., New-York & Basel, **1976** ; tiré de l'introduction (p 294) : "The electrochemistry of vanadium has been studied over a period of many years, by many different authors, under a wide variety of conditions, and with the aid of a great many different techniques. Still, despite the time and effort that have been devoted to elucidating it, there remains much room for doubt, uncertainty and surmise. These results in part from the number of different oxidation states in which the element can exist. Because that number is fairly large, the redox chemistry of vanadium exhibits complexities that many other elements do not evince. They result in part from the fact that hydrolysis and association of higher oxidation states are very extensive under some conditions. Tri- or tetrameric and even decameric species have to be reckoned with, and because the reactions of such species are often slow, may observations have been made on incompletely equilibrated mixtures. They result in part from the fact, which contradicts a belief widely held until recently, that the lower oxidation states of vanadium can also exhibit marked hydrolysis and association."
- ⁵⁷ Pour les synthèses et caractérisations de ces ligands modèles, cf Chap IV (description) et Annexe (détails expérimentaux).
- ⁵⁸ Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1972**, 1973.

-
- ⁵⁹ Schaming, D.; Allain, C.; Farha, R.; Goldmann, M.; Lobstein, S.; Giraudeau, A.; Hasenknopf, B.; Ruhlmann, L. *Langmuir* **2010**, ASAP.
- ⁶⁰ Müller, A.; Meyer, J.; Boegge, H.; Stammner, A.; Botar, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1818.
- ⁶¹ Hu, C.; Hashimoto, K.; Okuhara, T.; Misono, M. *J. Catal.* **1993**, 143, 437.
- ⁶² Le coefficient d'absorption molaire augmente avec le nombre de cycles aromatiques constituant le ligand ; exemples rapportés : (1) bpy-esters : 300 nm (6700 M⁻¹.cm⁻¹) par Pucci, D.; Barberio, G.; Crispini, A.; Franscangeli, O.; Ghedini, M.; Deda, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 19, 3649; (2) tpy-esters : 229 nm (25300 M⁻¹.cm⁻¹), 271 nm (M⁻¹.cm⁻¹), 314 nm (10500) par El-Ghayoury, A.; Ziessel, R. *J. Org. Chem.* **2000**, 35, 7757.
- ⁶³ Li, C.; Cao, R.; O'Halloran, K.; Ma, H.; Wu, L. *Electrochimica Acta* **2008**, 54, 484.

Chapitre IV

Complexation sur les Polyoxométallates Hybrides : vers des Systèmes Covalents Photoactifs en Production de H₂

IV.1. Généralités

La recherche de systèmes moléculaires efficaces et robustes pour la photogénération de H₂, à partir de l'eau et en présence d'un donneur d'électron sacrificiel, a débuté dans les années 1970.^{1,2} Les premiers systèmes (« systèmes à trois composants »ⁱ), rapportés pour la production de H₂, étaient constitués d'un mélange de composants en solution : (a) [Ru(bpy)₃]²⁺, ou un *chromophore* semblable possédant un temps de vie de l'état excité ³MLCT suffisamment long ; (b) un *médiateur d'électron* (« *electron relay* ») (e.g. le méthyl viologène, MV²⁺ (*N,N'*-diméthyl-4,4'-bipyridinium)) chargé de « quencher » le chromophore par oxydation de ce dernier ; (c) un *catalyseur* redox pour la réduction des protons, lequel accepte un électron en provenance du médiateur d'électron ; (d) un *donneur d'électron sacrificiel* (e.g. la triéthanolamine (TEOA) ou l'acide éthylènediamine tétra-acétique (EDTA)) dont l'oxydation irréversible permet la régénération du chromophore dans son degré d'oxydation initial. Pour parvenir à maîtriser la production photocatalytique en solution (catalyse homogène), il faut réussir à contrôler les divers processus intervenant entre les composants, ainsi que développer des catalyseurs capables de réaliser des processus photochimiques impliquant plusieurs électrons et/ou des mécanismes de PCET (« proton-coupled electron transfer »).³ Ces trente dernières années, des efforts soutenus, ainsi que des avancées notables, ont été produits en ce qui concerne la compréhension des interactions entre composants et des étapes clés de ces systèmes.⁴ En particulier, au sujet : (i) de la dynamique de l'état excité ; (ii) du processus de « quenching » du chromophore, conduisant à la création de la paire électron-

ⁱ On parle de système « à trois composants » : (1) le chromophore, (2) le médiateur d'électron et (3) le catalyseur. Le donneur sacrificiel d'électron, bien que indispensable au fonctionnement du système et faisant partie des paramètres à optimiser, n'est pas compté à proprement dit dans cette dénomination répandue.

trou; (iii) des processus en chaîne de transfert d'électron, conduisant à la séparation des charges; (iv) du catalyseur pour produire H₂ (Figure IV-1).⁵ Les catalyseurs multi-électroniques sont rares (pour la plupart, colloïdaux à base de métaux nobles).⁶ Bien que possédant une activité parmi les plus élevées en production de H₂, ces catalyseurs doivent être remplacés par des catalyseurs moins onéreux, dans l'optique d'une production démocratisée à grande échelle. Comme compromis, des catalyseurs moléculaires à base de métaux nobles, présentant des activités moindres, continuent d'être développés, leur activité catalytique étant attribuée à un effet concerté entre deux centres métalliques (interaction Pt...Pt) ou à un effet électronique des ligands (Cl⁻ dans l'entité {PtCl₂}).⁷

Parmi les espèces polymétalliques présentant des propriétés redox pouvant engager plusieurs électrons simultanément, les POMs présentent des caractéristiques utiles de capacitances moléculaires (charge et décharge d'électrons) et de photoaccumulateurs (cf. Chapitre I).

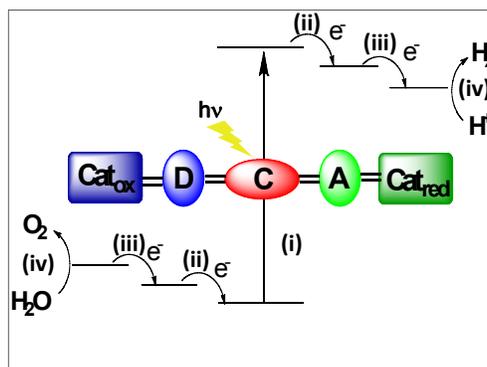


Figure IV-1. Représentation schématique du processus de *photosynthèse artificielle* permettant la photogénération catalytique de H₂ à partir de H₂O. Dans ce système modèle, le rôle de l'accepteur d'électron (A) serait rempli par le POM, dans le but de réaliser les processus multi-électroniques.

IV.1.1. Systèmes moléculaires à trois composants : des colloïdes vers les photocatalyseurs moléculaires

Les systèmes comprenant des composants en interaction électrostatique peuvent être variés.⁸ Ce n'est que récemment que des systèmes où les composants sont liés de manière covalente ont été rapportés⁹. Ces systèmes, qualifiés « à un seul composant », sont plus compacts et robustes que ceux dits

à «plusieurs composants» (Figure IV-2).¹⁰ De ce fait, en vue d'applications pratiques, les systèmes covalents attirent de plus en plus d'intérêt.

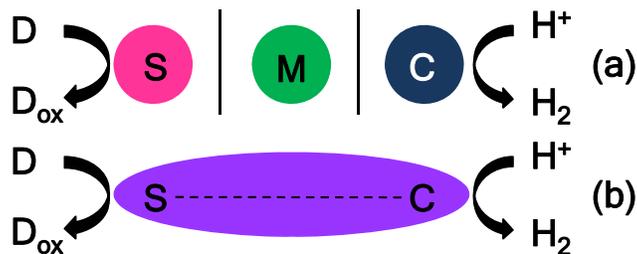


Figure IV-2. Représentations schématiques d'un système moléculaire : (a) « à trois composants » (D = donneur sacrificiel d'électron ; S = photosensibilisateur ; M = médiateur redox ; C = catalyseur) ; vs. (b) un système moléculaire covalent « à un seul composant » pour la photogénération catalytique de H₂ (référence 10).

Sakai *et al.* ont décrit un photocatalyseur hétérodinucléaire Ru-Pt¹¹ (Figure IV-3) démontrant une certaine activité catalytique (2.4 mol H₂ par mol de catalyseur (TON = 2.4)) dans l'eau, en présence de MV²⁺ et de EDTA. Bien que moins actif que les systèmes à base de colloïdes, il s'agit ici du premier système covalent démontrant une activité en production de H₂. D'autre part, les auteurs ont pu observer qu'il n'y a pas de production de H₂ : (i) dans le mélange des sous-unités constituantes en interaction électrostatique ; (ii) lorsque le colloïde Pt(0) est mis en présence du chromophore de Ru(II). Par ces résultats, ils ont ainsi montré que le lien covalent entre le chromophore de Ru(II) et le catalyseur de Pt(II) est essentiel à l'activité photocatalytique de ce système en production de H₂. Toutefois, MV²⁺ est ici nécessaire, démontrant l'importance inattendue du médiateur redox.

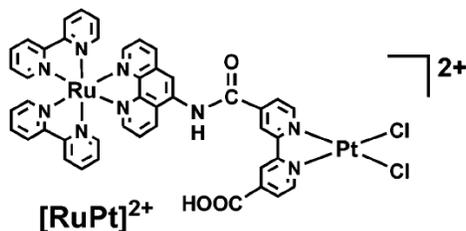


Figure IV-3. Photocatalyseur « à un composant » de Sakai *et al.* (référence 11).

Parallèlement, Rau *et al.* ont rapporté un système analogue Ru-Pd présentant une plus grande activité catalytique que le système précédent (TON

= 56 ; dans CH₃CN et avec triéthylamine (TEA) comme donneur sacrificiel).¹² Dans les mêmes conditions, l'étude d'un autre système dinucléaire Ru-Pd, rapporté par Hammarström *et al.*,¹³ a mis en évidence la formation, sous illumination et *in situ*, de colloïdes de Pd(0) (confirmée par TEM et par spectroscopie photoélectronique X (« X-ray photoelectron spectroscopy »)). Les auteurs, bien que n'excluant pas complètement que le complexe dinucléaire puisse jouer le rôle de photocatalyseur homogène, mettent en garde leurs pairs quant aux systèmes moléculaires à base de métaux nobles (la formation de colloïdes ayant ici une contribution majeure indéniable dans la production de H₂). Une succession d'articles s'en est alors suivie, les auteurs restant encore divisés sur la capacité des complexes de métaux nobles à servir de catalyseurs moléculaires.¹⁴

Un catalyseur homogène hétérotrimétallique Ru-Rh-Ru a été rapporté par Brewer *et al.*,¹⁵ dans lequel le centre Rh(III) joue le rôle de réservoir d'électrons. Pour ce complexe $[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2]^{5+}$ (avec dpp = 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine), les auteurs ont identifié : (i) l'espèce de Rh(I) comme étant photocatalytiquement active ; (ii) la perte de Cl⁻ comme étant une étape-clé du mécanisme de production de H₂ ; (iii) l'espèce trimétallique comme étant un avantage par rapport au système à trois composants constitué des complexes mononucléaires $[(bpy)_2Ru(dpp)](PF_6)_2$ et $[Rh(dpp)_2Cl_2](PF_6)$, lequel produit H₂ en nettement plus faible quantité.

Récemment, Eisenberg *et al.* ont présenté une série d'études visant à optimiser un système à trois composants.¹⁶ Partant du système de Lehn *et al.*, à base de Pt(0), $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, MV²⁺ et TEOA, ils ont remplacé avec succès le chromophore de Ru(II) par un complexe de Pt^{II}(tpy)(acetylure), en prenant avantage d'un temps de vie de l'état excité ³MLCT (Pt-π*) suffisamment long et de niveaux énergétiques favorables envers les mécanismes de quenching oxydant/réducteur. Après l'optimisation du chromophore, ils ont déterminé le meilleur médiateur d'électrons sous ces conditions. Les auteurs se sont ensuite intéressés à optimiser le catalyseur : un complexe cobaloxime, en tant que catalyseur *moléculaire (vide infra)*, combiné au chromophore de Pt(II) précédent, a démontré (en présence de TEOA) une meilleure activité

catalytique que Pt(0).¹⁷ Ce système produit ~1000 TON de H₂ sur la base de Pt(II) (28 par rapport à Co) en 10 h d'irradiation.

IV.1.2. Systèmes à base de cobalt : des électrocatalyseurs vers les photocatalyseurs

Un catalyseur à base de cobalt présente les avantages suivants : (i) les couples redox Co^{III}/Co^{II} et Co^{II}/Co^I sont appropriés à la génération de H₂ à de faibles surtensions, intervenant sur une large gamme de potentiels accessibles ; (ii) son abondance naturelle relativement importante en fait un élément peu onéreux ; (iii) métal qui n'est pas noble, il n'a aucune tendance à former des nanoparticules venant parasiter l'effet photocatalytique moléculaire.

En 2005, Bernhard *et al.* ont repris le catalyseur [Co(bpy)₃]²⁺, utilisé une première fois par Sutin (alors en combinaison avec [Ru(bpy)₃]²⁺). Ils ont cherché à optimiser le chromophore en étudiant des complexes hétéroleptiques biscyclométallés-diimine de Ir(III).¹⁸ Le rendement quantique en H₂ obtenu est jusqu'à 7 fois supérieur au même système avec un chromophore à base de Ru(II) et de ligands bidentates, et rivalise avec les résultats des systèmes contenant des colloïdes. Dans ces systèmes moléculaires, où les composants sont en interaction électrostatique, le complexe [Co(bpy)₃]²⁺ joue à la fois le rôle de médiateur d'électron et de catalyseur pour la production de H₂, permettant ainsi de réduire le nombre de composants.

Les systèmes de type cobaloximes constituent de bons électrocatalyseurs.¹⁹ De ce fait, ce sont de bons candidats en tant que catalyseurs pour la production photochimique de H₂. Lehn *et al.* ont exploré en premier la photogénération d'hydrogène en solution homogène par l'utilisation de [Co(dmgh)₂(OH₂)₂] (dmgh = diméthylglyoximate) comme catalyseur, [Ru(bpy)₃]²⁺ comme photosensibilisateur et TEOA comme donneur d'électrons sacrificiel.

En suivant cette idée, Fontecave *et al.* ont rapporté des systèmes « supramoléculaires » réunissant un chromophore (Ru, Ir, Re) et un catalyseur de type cobaloxime [Co(dmghBF₂)₂(OH₂)₂].^{20,21} Les dérivés cobaloximes pontés par BF₂ présentent les avantages suivants par rapport aux analogues non-pontés : (i) ils sont plus résistants envers l'hydrolyse en conditions

acides ; (ii) la nucléophilie de son dérivé hydrure est moindre,^{19b} ce qui limite les réactions d'hydrogénation parasites ; (iii) pas d'excès de ligand à fournir pour maintenir l'activité du catalyseur au cours du temps ; (iv) Co(II) est plus facilement réduit dans les systèmes pontés par BF₂, ce qui facilite le transfert d'électron de Ru vers Co (-0.55 V vs. Ag/AgCl contre -0.98 V dans l'acétone). Ce complexe s'est révélé hautement actif dans la photogénération de H₂ avec le complexe de rhénium [Re(CO)₃Br(phen)] (phen = 1,10-phénanthroline) comme photosensibilisateur, en présence d'un excès de Et₃N and Et₃NH⁺BF₄⁻ dans l'acétone. Le TON maximal est 273 par rapport au photosensibilisateur et au catalyseur au bout de 15h. Le rendement quantique de la production d'hydrogène est 16% à 412 nm. L'activité catalytique et la stabilité de ce système à composants multiples peuvent se comparer favorablement aux systèmes contenant du Pt.

Les mécanismes invoqués, mettant en jeu des catalyseurs de Co(II) et Co(III), sont toujours l'objet d'études et de discussions.^{16,19}

En conclusion, les complexes de Ru, Ir, Pt et Re ont fait leurs preuves comme photosensibilisateurs, ceux de Co et Pt comme catalyseurs. Nous avons donc entrepris le couplage de ce type de complexes avec un POM, lequel devrait jouer le rôle de médiateur/réservoir d'électrons. L'un des défis majeurs, dans la complexation de métaux sur les POMs fonctionnalisés, est de limiter la réaction compétitive de précipitation. Le sous-chapitre suivant résume l'état actuel de nos travaux dans ce domaine.

IV.2. Résultats et Discussion

IV.2.1. Complexation de Ru(II) et Ru(III) sur des POMs fonctionnalisés par des motifs polypyridines

Bien que la complexation d'un motif polypyridine tridentate est traditionnellement reconnue comme étant plus difficile que la complexation d'un motif bidentate analogue (rendement, purification), nous avons d'abord travaillé sur la complexation du ruthénium sur les POMs fonctionnalisés par des motifs tpy. En effet, cette complexation offre l'avantage de ne pas générer de motif stéréogène (cf. Chapitre II). Ziessel *et al.* ont rapporté une voie de synthèse à partir d'un précurseur neutre de Ru(II) : RuCl₂(DMSO)₄, pour les

cas particuliers où la complexation requiert des conditions plus douces que le reflux du DMF avec 3n éq. de sels d'argent (où n est le nombre de métaux).²²

Pour effectuer la complexation du métal sur le POM, nous avons été soumis aux contraintes suivantes : (i) ne pas chauffer au-delà de 100°C, pour éviter la réduction des POMs de type Dawson et Lindqvist ; (ii) ne pas générer de contre-ions susceptibles d'échanger les contre-ions TBA⁺ du POMs, conduisant à la précipitation des réactifs.

Le solvant communément utilisé pour les complexations est EtOH. Pour des raisons de solubilité (les POMs y étant insolubles), nous l'avons remplacé par DMAc. Nous avons, dans un premier temps, suivi les protocoles classiques rapportés pour ce genre de complexations.

IV.2.1.a. Approches classiques : approche « pseudo-cationique » et approche neutre

Dans la lignée de générations de chimistes Ru-polypyridines, nous avons cherché à complexer du ruthénium sur le motif tpy de **III.D.3** en partant du complexe intermédiaire **II.6**, dans le but de former l'hybride **IV.1**.

(1) L'« *approche pseudo-cationique* » consiste à partir d'un précurseur neutre de Ru **II.6** qui, lorsque réduit *in situ* par un solvant polaire en présence de sels d'argent, donne le fragment cationique {Ru(S)₃(tridentate)}²⁺ (où S est une molécule de solvant labile) pour la complexation. Nous avons d'abord ciblé **IV.1** (TBA₄[(**III.D.3**)Ru(**II.2**)]), pour ses propriétés photophysiques potentielles (coordination hétéroleptique du Ru(II)) (Figure IV-4). Nous avons tenté la réaction sans sels d'argent.

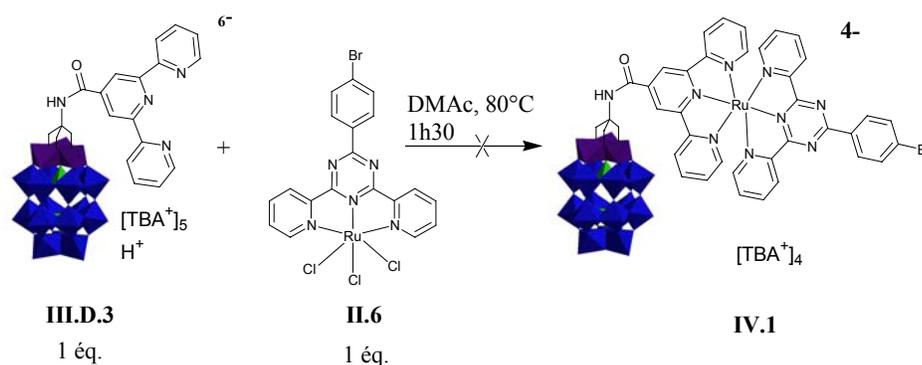


Figure IV-4. Conditions de complexation tentées pour la synthèse de IV.1.

Selon cette approche, l'hybride **IV.1** porterait une charge différente du POM **III.D.3** de départ. Nous avons donc tenté de séparer les espèces formées par chromatographie sur gel de silice, cette technique étant classiquement employée pour les séparations d'espèces chargées et/ou polaires. Seulement deux des cinq fractions séparées se sont révélées positives en RMN ^{31}P , présentant deux signaux caractéristiques d'une structure de type Dawson. Cependant : (i) de ces deux fractions, la première éluée, de couleur orange, comprend une unique espèce POM ($\delta = -7.11$ et -13.16 ppm), similaire à **III.D.3** ($\delta = -7.07$ et -13.16 ppm); (ii) la deuxième fraction éluée, de couleur jaune, comprend plusieurs espèces POMs ($\delta = -7.10 / -7.24 / -13.14$ ppm) et une espèce paramagnétique (confirmé par RMN ^1H). Les informations rassemblées par RMN (^1H , ^{31}P), ESI-MS et IR ont confirmé une structure de type Dawson mais n'ont pas pu mettre en évidence la formation du produit désiré. En dernier recours nous avons enregistré le spectre d'absorption UV-visible de la première fraction. Ayant seulement observé une superposition des spectres des produits de départ **III.D.3** et **II.6** (transitions observées à 420 nm et 570 nm), nous nous sommes interrogés sur trois points : (i) le manque de sels d'argent est-il responsable de l'échec de la complexation ? (ii) la génération *in situ* d'une espèce cationique entraîne-t-elle la précipitation des réactifs (chose visuellement difficile à juger, en raison de la suspension de **II.6** dès le début de la réaction) ? (iii) les POMs fonctionnalisés sont-ils stables sur le gel de silice ? Il est à noter que parmi les fractions de la colonne, une fraction *orange* a été collectée en dernier. Négative en RMN ^{31}P , elle présente un spectre RMN ^1H analogue à des complexes de type Ru-polypyridines. Or, la couleur orange est caractéristique de complexes du type Ru-bistpy et non pas Ru-bistaz (**8** est rouge et absorbe à 490 nm). Ce composé n'a pas été identifié, mais cette observation (purement visuelle) supporterait l'hypothèse d'une dissociation de la tpy greffée du POM lors du passage sur le gel de silice. En effet, l'expérience dans l'équipe POM confirme que très peu de purification de POMs sur gels de silice ou alumine sont faisables.

(2) Dans le but de tester le point (ii), nous nous sommes tournés vers une « *approche neutre* », consistant à partir d'un précurseur neutre de Ru(III) ne faisant pas intervenir d'intermédiaire cationique au cours de la

complexation : $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ce précurseur ne change pas la charge du système après complexation et conduirait à l'hybride **IV.2** ($\text{TBA}_5\text{H}[(\mathbf{III.D.3})\text{RuCl}_3]$) (Figure IV-5). Cet hybride constituerait un intermédiaire intéressant vers une famille d'autres hybrides par complexation avec divers ligands tridentates.

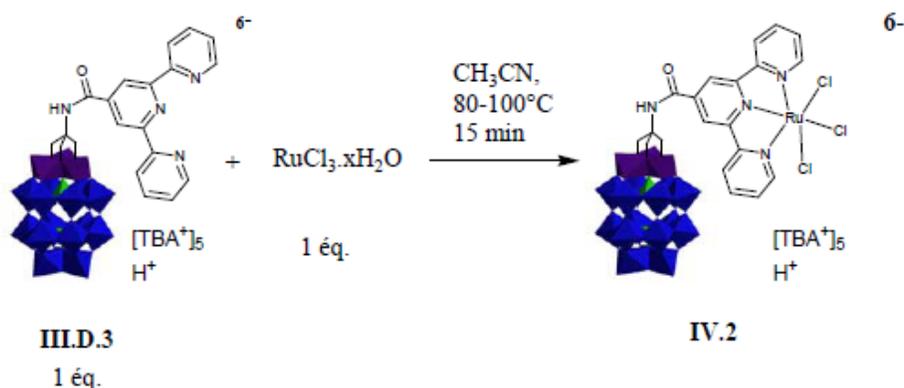


Figure IV-5. Conditions de complexation tentées pour la synthèse de **IV.2**.

Les analyses du mélange réactionnel ont montré l'existence de quatre espèces en RMN ^{31}P et d'espèce(s) paramagnétique(s) (RMN ^1H) (comme attendu cette fois-ci). Les analyses par ESI-MS et IR ont seulement permis de confirmer la présence de **III.D.3** et d'autres espèces non-identifiées à base de POMs (spectres ESI-MS étant particulièrement complexes). Cependant, en absorption UV-visible, on a pu observer deux nouvelles transitions caractéristiques des complexes du type $\text{Cl}_3\text{Ru}(\text{tpy-R})$: une transition LMCT ($\text{Cl} \rightarrow \text{Ru}$) à 390 nm et une transition MLCT ($\text{Ru} \rightarrow \text{tpy}$) à 490 nm.²³ La comparaison avec l'espèce témoin **II.5**, présentant un profil similaire, a confirmé que la réaction de complexation s'est produite, ne serait-ce que partiellement (Figure IV-6).

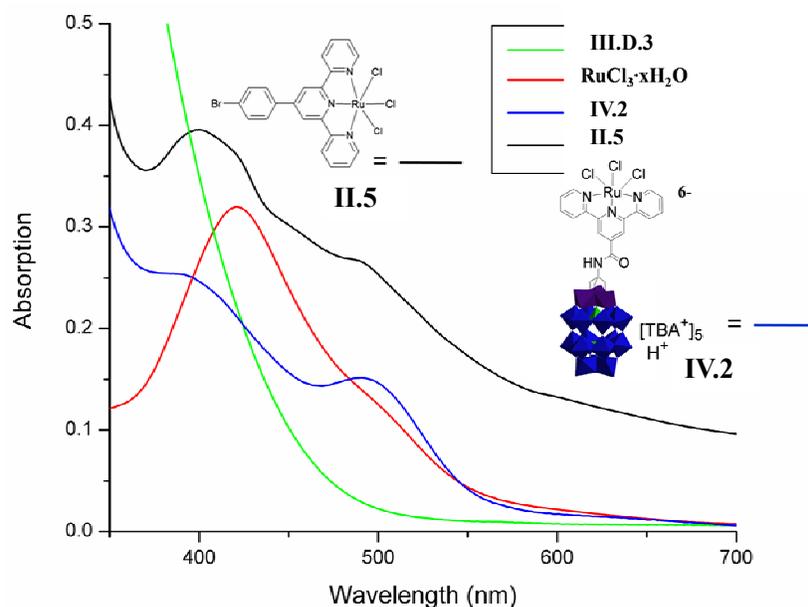


Figure IV-6. Comparaison par absorption UV-visible montrant deux nouvelles transitions à 390 nm et 490 nm, caractéristiques de complexes $\text{Cl}_3\text{Ru}(\text{tpy-R})$.

Après confirmation de la formation de **IV.2** par absorption UV-visible, nous avons tenté d'isoler et de caractériser l'hybride. Pour cela, nous avons eu recours à un autre type de chromatographie : par échange d'anions forts (Phenomenex® - Colonnes SAX Strata) (travail effectué en collaboration avec le service de Spectrométrie de Masse, Dr. Alexandra Furtos, Mlle Marie-Christine Tang). La phase stationnaire de ces colonnes commerciales est faite de silice fonctionnalisée par des amines tertiaires. Elle retient les anions forts et ne les relargue que par élution acide. L'idée était ici de séparer les espèces de charges différentes par gradient d'*acidité* croissante, nos POMs étant stables en conditions acides. Malheureusement, nos tentatives d'élution sont restées vaines : les produits restent collés sur la colonne (avec jusqu'à 20% acide formique- CH_3CN (gradient 5% / 10% / 15% / 20%) ; avec 25% H_2SO_4 et avec TBABr dans CH_3CN).

Étant limités dans la purification de systèmes à base de POMs (seule la recristallisation conviendrait) nous avons envisagé de déterminer les conditions réactionnelles permettant d'obtenir très majoritairement l'espèce de complexation, pour minimiser le travail de purification. Selon nous, les paramètres clés sont : (i) le solvant de complexation ; (ii) le précurseur métallique ; (iii) les substituants/fonctions, portés par le ligand terminal,

pouvant influencer la complexation. Pour mener à bien l'étude de ces paramètres, nous avons dans un premier temps considéré des complexes modèles (dans le but de simplifier les analyses et clarifier les conclusions) (Figure IV-7). Ces complexes modèles nous seront également utiles pour les caractérisations (RMN, ESI-MS, UV) des espèces complexées de POMs.

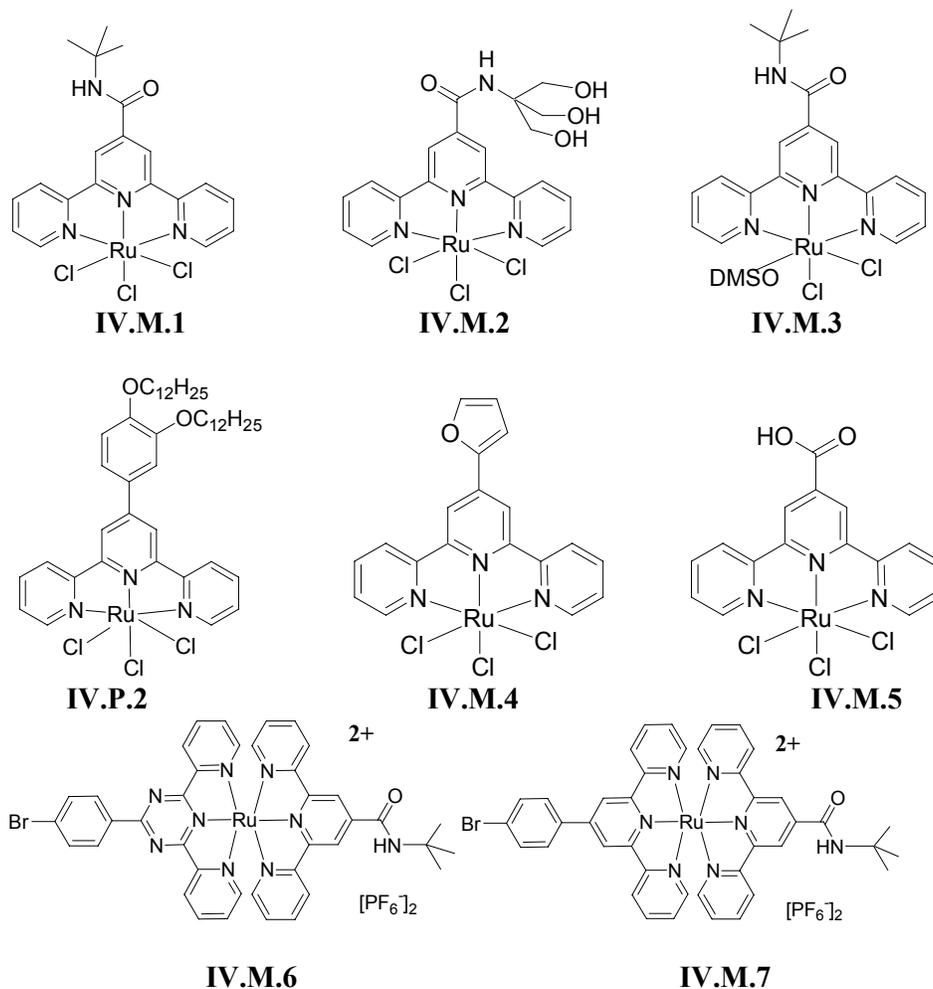


Figure IV-7. Structures des complexes modèles envisagés pour étudier trois paramètres de la complexation : le solvant, le précurseur métallique, les substituants du ligand terminal.

IV.2.1.b. Synthèses des complexes modèles

Les complexes ont été synthétisés utilisant les conditions réactionnelles standardⁱⁱ suivantes : (a) pour **IV.M.1**, **IV.M.2**, **IV.M.4**, **IV.M.6** : 1.2 éq.

ⁱⁱ Les conditions (b) ont dû être adaptées en raison de la solubilité différente du ligand, nous conduisant à travailler dans *n*BuOH au lieu de EtOH.

RuCl₃·xH₂O, 1 éq. ligand, reflux dans EtOH ou DMF à l'air, quelques heures ; (b) pour **IV.P.2** : 1 éq. RuCl₃·xH₂O, 1 éq. ligand, reflux dans *n*BuOH à l'air, quelques heures ; (c) pour **IV.M.3** : 1 éq. Ru(DMSO)₄Cl₂, 1 éq. ligand, reflux dans DCM degazé, N₂ ; (d) pour **IV.M.7** : 1.2 éq. **IV.M.3**, 1 éq. ligand, reflux dans DMF à l'air. Leurs caractérisations sont rassemblées en Annexe C.

Deux techniques de caractérisation sont ici importantes pour nous et ont pu être adaptées à notre situation grâce à cette étude des complexes modèles : la RMN des espèces paramagnétiques de Ru(III) et la ESI-MS des complexes neutres de (tridentate)RuCl₃. Il est en effet important de pouvoir s'appuyer sur ces deux techniques lors des analyses des réactions de complexation formant les POMs hybrides.

Caractérisation RMN des précurseurs de type (R-tpy)RuCl₃

En chimie de coordination, les dérivés (R-tpy)RuCl₃ sont des composés communément utilisés en tant que précurseurs dans la synthèse de complexes de Ru-polypyridines. Ces composés paramagnétiques sont usuellement purifiés par lavage avec des alcools ou avec CH₃CN. Cependant, les caractérisations rapportées restent limitées (analyse élémentaire et UV). Nous n'avons pas trouvé de références mentionnant la vérification de l'identité et/ou de la pureté des complexes de Ru(III)-polypyridines par RMN ¹H. Cependant, il est possible d'observer des complexes de coordination de Ru(III).²⁴ Pour contrôler facilement la pureté des échantillons synthétisés et s'assurer de l'absence de sous-produits (ligand non-réagi, complexe homoleptique), la technique de RMN reste indispensable.

Le centre paramagnétique Ru(III) donne un spectre significativement différent des sous-produits : les signaux des protons influencés par le paramagnétisme sont observés à plus haut champ, entre 0 et -50 ppm. Le paramagnétisme du Ru(III) accélère les processus de relaxation des atomes voisins, selon une dépendance en 1/*r*³, faisant disparaître la multiplicité des signaux. Ceux-ci apparaissent sous la forme de signaux élargis, caractéristiques d'une espèce paramagnétique.

L'assignation des pics demeure une étape importante dans la caractérisation de ces espèces : elle donne des informations sur les effets électroniques, à la fois au sein de la molécule et en comparant des molécules

différemment substituées. Elle permet également de suivre, sans ambiguïtés, l'évolution de réactions. Nous avons donc fait une étude RMN plus approfondieⁱⁱⁱ dans le but d'assigner les signaux. Nous avons choisi **II.5** comme complexe modèle (Figure IV-8).

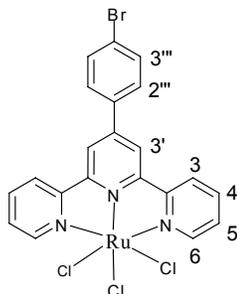


Figure IV-8. Numérotation des protons de **II.5**.

La perte de la multiplicité occasionnée par le paramagnétisme a rendu inutile les expériences de découplage ^1H - ^1H . Nous avons alors décidé de combiner les informations données par les expériences COSY ^1H - ^1H et HMQC ^1H - ^{13}C .

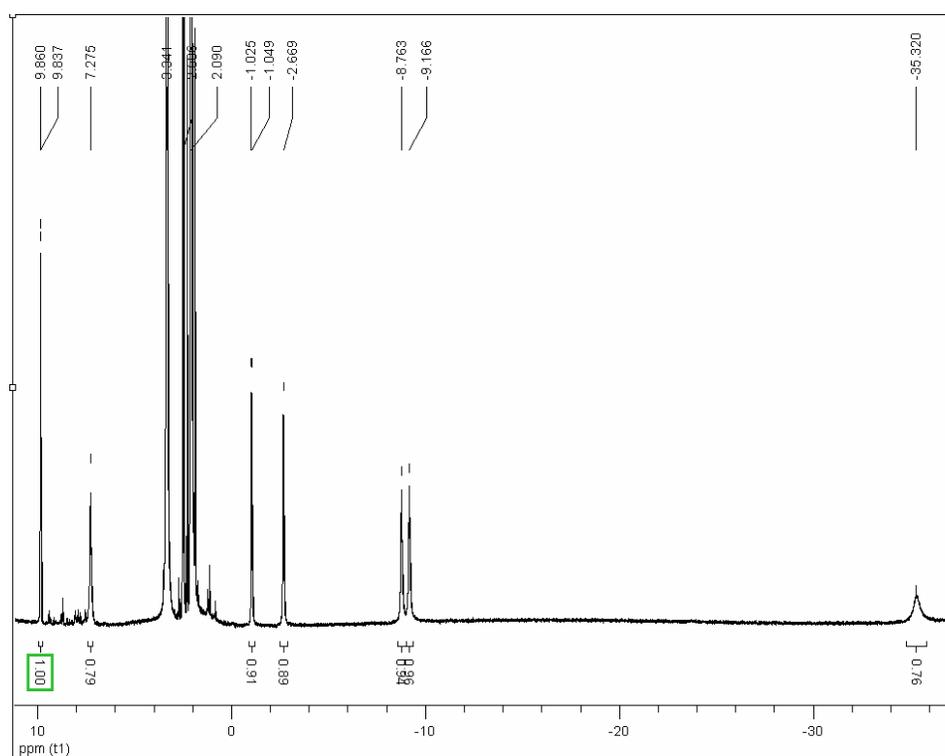


Figure IV-9. Spectre RMN ^1H à t.a. (700 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

ⁱⁱⁱ Avec l'aide du Dr. Phan Viet Minh Tan et de Mme Sylvie Bilodeau (Laboratoire de RMN de l'Université de Montréal).

Les pics entre 9.8 et 7.3 ppm correspondent à un sous-produit de décomposition diamagnétique dans le DMSO (apparition de ces nouveaux signaux après 12h en solution). Parmi les signaux de l'espèce paramagnétique (majoritaire) visibles entre 10 et -40 ppm (Figure IV-9), les pics à 9.86 ppm et -1.02 ppm sont les seuls à apparaître avec leur multiplicité (doublets). Cela est dû à leur éloignement par rapport au centre paramagnétique : ce sont les protons de l'anneau phényle (attribution confirmée par COSY ^1H - ^1H). Une indétermination demeure quant à l'attribution spécifique des pics à -2.67 / -8.76 / -9.17 car le couplage avec le pic à -35.32 ppm n'a pu être observé : l'effet paramagnétique de Ru(III) élargit fortement le signal et rend les observations difficiles. Nous avons essayé : (i) une plus longue acquisition ; (ii) des expériences TOCSY ; sans plus de résultats. Toutefois, en dépit de cette indétermination, les signaux sont parfaitement visibles et exploitables. L'attribution obtenue est donc la suivante : ^1H NMR (d_6 -DMSO, 700 MHz, 298 K): δ 9.85 (d, $J = 16$ Hz, 2H, $H_{3''}$), 7.28 (br, 2H, $H_{3'}$), -1.04 (d, $J = 17$ Hz, 2H, $H_{2''}$), -2.67 (br, 2H, $H_{3/4/5}$), -8.76 (br, 2H, $H_{3/4/5}$), -9.17 (br, 2H, $H_{3/4/5}$), -35.32 (br, 2H, H_6). Le fait que l'effet de blindage du centre paramagnétique soit plus important sur les protons $H_{2''}$ que sur les protons $H_{3'}$ était inattendu. La dépendance angulaire de l'effet paramagnétique doit ici être prise en compte.

En conclusion, cette étude nous a permis de : (i) confirmer l'existence de signaux caractéristiques en RMN ^1H pour un complexe modèle du type (R-tpy)RuCl₃ ; (ii) de vérifier sa pureté. Nous nous sommes ensuite servis de ces résultats pour caractériser les complexes modèles **IV.M.1**, **IV.M.2**, **IV.M.4** et **IV.P.2**.

IV.2.1.c. Complexations dans d'autres solvants

Restreints par la solubilité de nos POMs (acétone, acétonitrile, DMF, DMAc), nous avons étudié la complexation dans l'acétone du ligand modèle **III.3-tBu**. Les conditions réactionnelles standard (1.2 éq. RuCl₃.xH₂O, 1 éq. **III.3-tBu**, reflux à l'air) ont montré une quantité importante de ligand libre même après trois heures de reflux (vérifié par RMN ^1H). Le produit précipite : il est filtré et puis lavé (impuretés homoleptiques diamagnétiques). Le filtrat

d'acétone, lui, a montré l'existence d'une multitude d'espèces diamagnétiques non-identifiées. Nous avons donc abandonné la complexation dans l'acétone à partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en raison de la sélectivité moindre du processus de complexation dans l'acétone, par rapport à EtOH.

Nous avons tenté des conditions plus douces que le reflux du DMF pour la formation de complexes bis-tpy de Ru(II) : **(II.1)** RuCl_3 et **II.1** dans *n*-BuOH à reflux (117°C) en présence de 1éq. de AgNO_3 conduit effectivement à la formation du complexe homoleptique **9**, avec une diminution de la quantité de sels d'argent utilisée. Cependant, la complexation ne présente pas de meilleure sélectivité et nécessite une purification par chromatographie.

Nous avons également abandonné les complexations à partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans des solvants tels que DCM (dans ce cas, nos POMs en sels de TBA^+ y sont insolubles) et CH_3CN (qui ne donne pas de complexation suffisamment propre). Au final, nos seuls choix de solvants restent DMF et DMAc, avec ou sans sels d'argent.

IV.2.1.d. Approche des hybrides par « greffage » du complexe pré-formé sur le POM.

Devant nos difficultés à complexer le métal sur le POM fonctionnalisé, nous avons tenté de contourner cette difficulté en greffant le complexe modèle neutre **IV.M.2** sur le POM. Nous avons d'abord tenté de synthétiser **IV.M.2** *via* les conditions standard : $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, reflux EtOH. L'analyse par ESI-MS a confirmé l'identité du produit et la RMN ^1H a montré les caractéristiques attendues pour cette espèce paramagnétique (et la présence d'impuretés diamagnétique mineures). Cependant, la réaction directe de **IV.M.2** avec $(\text{TBA})_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ pour former **IV.5** n'a rien donné. Cette voie reste à explorer davantage en essayant de changer le précurseur de Ru pour $(i\text{PrSPh})_2(\text{MeOH})\text{RuCl}_3$.

IV.2.1.e. Approche : « chimie sur le complexe »

À la recherche d'une voie de synthèse plus propre pour **IV.M.2**, nous nous sommes tournés vers une approche divergente : par « chimie sur le

complexe » (Figure IV-10). **IV.M.4** a été synthétisé et caractérisé de manière classique et sans difficultés. Cependant, l'étape suivante (l'oxydation du substituant furyl par KMnO_4 sur le complexe préformé **IV.M.4**) pour former **IV.M.5** s'est révélée, elle, plus problématique. En effet, il devient difficile de séparer le produit formé du résidu MnO_2 , ce qui nous a conduit à abandonner cette voie.

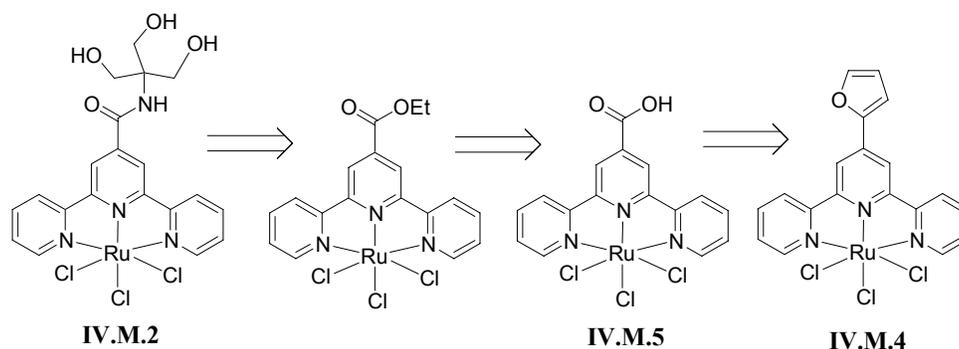


Figure IV-10. Schéma rétrosynthétique de l'approche par la « chimie sur le complexe ».

IV.2.1.f. Approche de « la force brute » : aller contre la cinétique

Dans le Chapitre III, nous avons vu que la formation de l'amide était un processus cinétiquement défavorable par rapport à la réaction acido-basique, plus rapide, aboutissant à la formation du sel $\text{RCOO}^- \text{R}'\text{NH}_3^+$. Il en est ici de même pour la complexation vis-à-vis de la précipitation. Cependant, il est possible de former l'amide à haute température (150°C), « en combattant la cinétique ». Nous avons donc tenté de faire la complexation en travaillant en conditions diluées et en chauffant aussi haut et aussi longtemps que possible le sel formé. Cette manœuvre était guidée par l'idée suivante : il suffit qu'une petite quantité de sel soit soluble dans CH_3CN pour que, par ce chauffage prolongé et en conditions très diluées (puisque faible solubilité), l'on passe de composants en interaction électrostatique à des composants complexés. Le ligand étant tridentate, le complexe aurait été stable sous ces conditions (par effet chélate) et la réaction aurait ainsi procédé par déplacement d'équilibre vers la forme complexée (« lentement mais sûrement »). Pour aider à favoriser la complexation sur la précipitation, nous avons choisi de mettre un excès de POM fonctionnalisé (2 éq.).

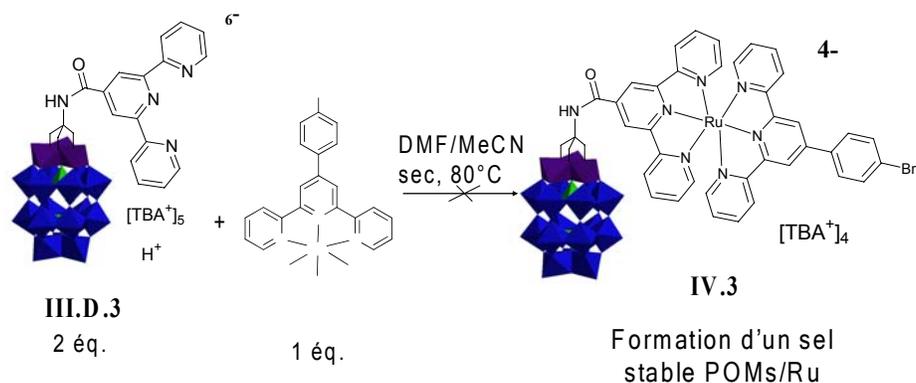


Figure IV-11. Tentative de complexation par chauffage prolongé du sel POMs/Ru.

Nous avons choisi de tenter cette méthode sur la synthèse de **IV.3** (Figure IV-11). Pour cela, nous avons préalablement déshalogéné **II.5** de manière standard (dans EtOH à reflux avec AgNO₃). Après évaporation de EtOH, nous avons repris le résidu dans CH₃CN/DMF sec (6/4 mL). Nous avons canulé, sous N₂ et à t.a., une solution de 2 éq. de **III.D.3** (CH₃CN/DMF sec (250/5 mL)). Lors de l'addition, un fin solide brun précipite progressivement. L'absence du complexe homoleptique Ru-(bis-tpy) est confirmée par CCM (le mélange reste collé sur la ligne de base – à l'exception d'une faible traînée jaune due à l'excès de POM - et n'élue pas selon les conditions standard de polarité CH₃CN/KNO₃ (aq. sat.) 9/1 – cf. Chapitre II). Le solide n'a pu être redissous à 90°C. Un chauffage prolongé (1 semaine) ainsi qu'une extraction Soxhlet (3 jours) ne sont parvenus à rien extraire de ce solide et n'ont pas permis d'observer de produit de complexation. Nous nous sommes alors interrogés sur le moyen de maintenir en solution les intermédiaires du processus de complexation.

IV.2.1.g. Introduction de chaînes alkyles sur les ligands terminaux

Le complexe **IV.P.2** a été synthétisé pour tester sa complexation sur **III.A.3**. On a cette fois tenté une complexation avec sels d'Ag, en espérant que les chaînes alkyles permettraient de garder les intermédiaires solubles. Cependant, **IV.P.2** (2.2 éq.), **III.A.3** (1 éq.) et AgNO₃ (6.6 éq.) à 90-100°C dans DMAc pendant 5h, ont conduit à la formation d'un solide brun, peu soluble même dans DMSO. L'IR confirme le maintien de la structure

Anderson. La RMN ^1H n'est pas informative en raison de la faible solubilité (la disparition des signaux des TBA est en faveur d'un échange de contre-ions, probablement avec Ag^+). L'absorption UV-visible montre une différence entre **IV.P.2** et le solide obtenu sans que nous puissions l'interpréter ($\lambda_{\text{max}}(\text{solide}) = 407 \text{ nm}$ et 490 nm , contre $\lambda_{\text{max}}(\text{IV.P.2}) = 394 \text{ nm}$, 446 nm et 593 nm). Nos essais de cristallisation (par diffusion) sont restés vains.

Nous avons laissé de côté cette voie de synthèse, pensant que cette idée était prometteuse mais trop difficile à concrétiser ici. Nous avons donc tenté une approche similaire en mettant en jeu un seul site de complexation à la fois (section **IV.2.3.b**).

IV.2.1.h. Autres précurseurs de ruthénium

L'approche neutre nous semble être la voie à privilégier pour la complexation du Ru. Cependant, la complexation restant difficile à partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, dans des solvants autres que EtOH à reflux, nous avons envisagé d'autres précurseurs de Ru moins inertes que celui-là (qui est polymérique). Parmi les précurseurs neutres possibles : (tridentate)Ru(DMSO)Cl₂,²² (*i*PrSPh)₂(CH₃OH)RuCl₃.

cis/trans-LRu(DMSO)Cl₂

En suivant les conditions rapportées par Ziessel, nous avons synthétisé le complexe modèle **IV.M.3**. La fraction de l'isomère *cis* isolée pure montre des caractéristiques semblables aux composés de Ziessel (RMN ^1H , ESI-MS). Le faible rendement (4%) est du à la modification de la solubilité faisant suite à l'introduction du groupement tBu sur le ligand. Il devient ainsi plus difficile de séparer les isomères *cis* et *trans*.

Nous avons tenté la complexation de **II.7** (préalablement déshalogéné, de manière classique) sur **III.D.3** dans le but de former **IV.3**, en suivant les conditions de Ziessel *et al.* (excepté le ratio 2/1 POM/Ru). La RMN ^{31}P a montré l'existence d'une nouvelle espèce ($\delta = -8.20$ et -13.61 ppm). L'analyse par absorption UV-visible a montré deux nouvelles transitions à 453 nm et 495 nm , comparables aux transitions observées pour le modèle **IV.M.7** (455 nm et

488 nm). Nous avons soumis cet échantillon aux tests préliminaires en photogénération catalytique de H₂ (*vide infra*).



Ce précurseur **IV.P.3**, originalement rapporté par Chatt *et al.*,²⁵ n'avait pas donné de bons résultats lors de sa complexation sur tpy. Sa synthèse aisée (Figure IV-12) et sa solubilité dans l'acétonitrile constituent pour nous des avantages importants, par rapport à RuCl₃.xH₂O. Les seules caractérisations de **IV.P.3** fournies par Chatt étaient le point de fusion, une analyse élémentaire et des spectres IR, UV. Il nous a fallu caractériser entièrement ce précurseur (RMN ¹H, ESI-MS, diffraction des rayons X) avant de le tester dans nos études de complexation. L'identité de **IV.P.3** a été confirmée par ESI-MS et AE. De plus, la résolution de la structure cristalline a permis de confirmer l'obtention de l'isomère *mer* nécessaire à la complexation d'un motif tridentate de type polypyridines, jusqu'à présent supposée par Chatt (Figure IV-13). L'utilisation de ce précurseur dans des réactions de complexation est en cours d'étude.

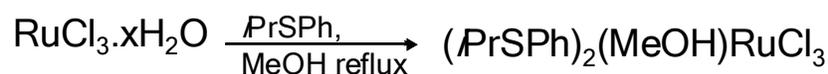


Figure IV-12. Conditions de synthèse de **IV.P.3** selon la référence 25.

Nous avons dans un premier temps testé sa complexation avec **II.1** : le rendement obtenu (62%) est moins bon que celui rapporté pour le même complexe formé à partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans EtOH au reflux (plus de 80%). Cependant, il y a moins de sous-produit homoleptique formé et la purification en est d'autant facilitée. De ce fait, **IV.P.3** nous a paru un précurseur intéressant à tester pour des complexations sur le POM dans CH_3CN (solvant qui avait été écarté avec $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

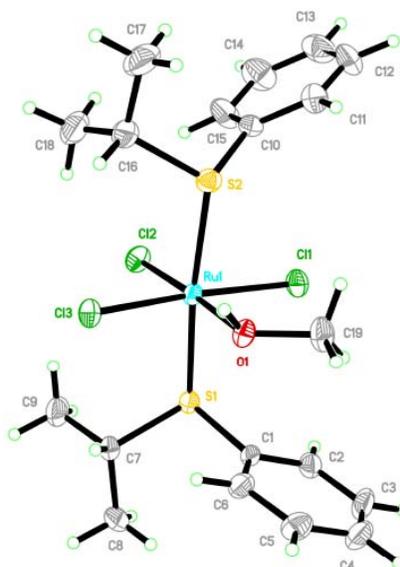


Figure IV-13. Diagramme ORTEP de **IV.P.3** (ellipsoïdes thermiques représentées à 50%), confirmant l'isomère *mer* pour une coordination favorable d'un motif tridentate.

La complexation de **IV.P.3** avec **III.D.3** (ratio 1/1) dans CH_3CN à reflux est possible comme nous l'ont montré les résultats ESI-MS (Figure IV-14) et la RMN ^1H paramagnétique. L'isolation et la purification de l'hybride **IV.2** sont actuellement en cours. Ces résultats préliminaires sont très encourageants pour la complexation d'espèces de Ru. En particulier l'accès à CH_3CN comme solvant de complexation.

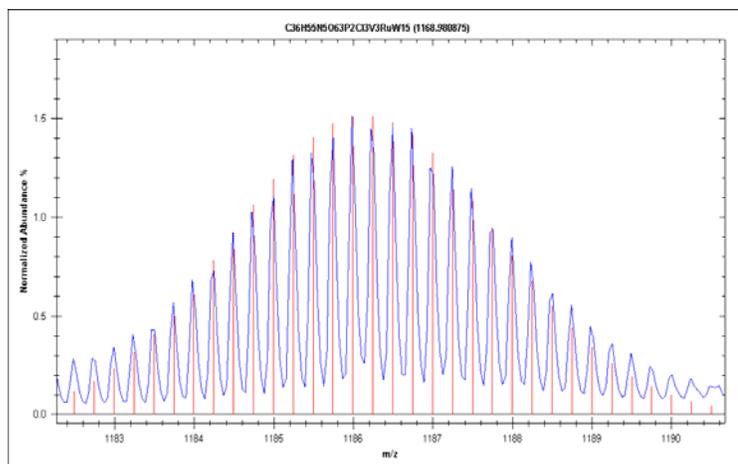


Figure IV-14. Superposition des patrons expérimental (en bleu) et théorique (en rouge) montrant $\text{TBAH}[\text{IV.2}]^4+$.

IV.2.2. Complexation de Re(I)

IV.2.2.a. Précurseur neutre : $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$

Le précurseur $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ a été choisi pour sa neutralité et les bonnes propriétés photophysiques de ses complexes du type $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{diimine})$ (géométrie octaédrique). Nous avons cherché à le complexer avec **III.D.2** (Figure IV-15) pour donner l'hybride **IV.8**.

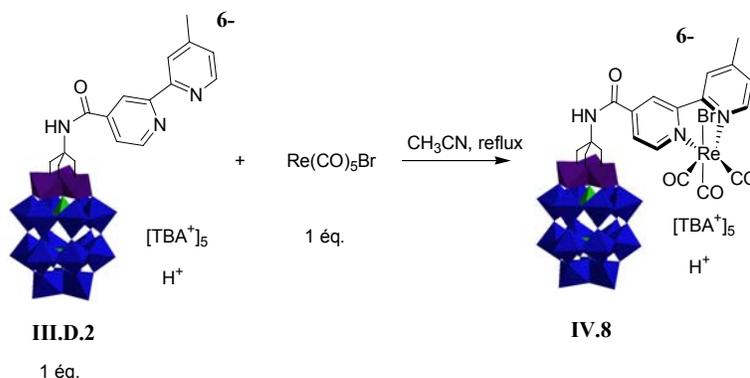


Figure IV-15. Conditions de complexation pour la formation de **IV.8**.

Les détails expérimentaux et les caractérisations sont rassemblés en Annexe C. Le travail n'est pas achevé totalement. Le produit désiré a pu être isolé par évaporation du brut réactionnel, extraction dans DCM et trituration dans THF. Dans ce cas, il est possible de séparer les espèces de complexation car elles présentent des solubilités différentes, ce qui n'était pas le cas avec les espèces de Ru. L'IR montre, en plus des bandes caractéristiques d'une

structure de Dawson, trois bandes $\nu_{C=O}$ à 2019, 1913 et 1890 cm^{-1} , caractéristiques des complexes *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{diimine})$.²⁶ La RMN montre que la fraction isolée est constituée d'une espèce unique quasiment pure (^{31}P : $\delta = -6.42$ et -12.02 ppm) et l'identité de **IV.8** a pu être confirmée par ESI-MS (Figure IV-16). Des impuretés très minoritaires sont observées en RMN ^1H et ^{31}P , ce qui empêche encore les études photophysiques. Nos essais de cristallisations sont à ce jour restés vains (diffusion de Et_2O , de THF) mais on peut déjà dire que l'hybride **IV.8** représente le premier système cible atteint.

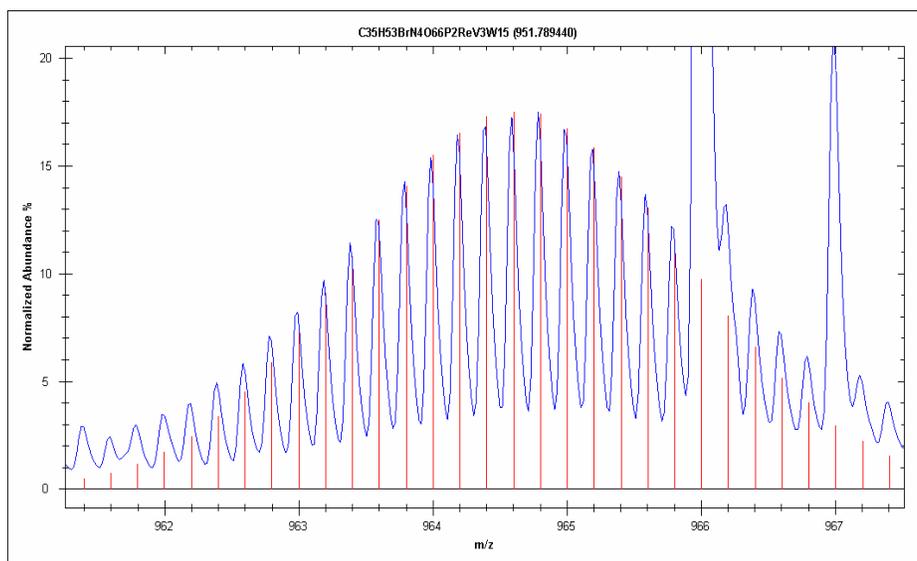


Figure IV-16. Superposition des patrons expérimental (en bleu) et théorique (en rouge) montrant $\text{TBA}[\text{IV.8}]^{5-}$.

IV.2.2.b. Précurseur cationique alkyl : $\text{Re}(\text{bpyNonyl}_2)(\text{CO})_3\text{Br}$

Nous avons tenté une approche faisant intervenir les substituants des ligands terminaux, dans le but d'influencer le processus de complexation et d'empêcher la précipitation. En l'occurrence ici, l'introduction de chaînes alkyles sur un ligand bpy nous permettrait potentiellement de garder les espèces intermédiaires solubles. Nous avons pour cela synthétisé le complexe intermédiaire neutre **IV.P.4** (Figure IV-17), puis son analogue monocationique (Figure IV-18). La formation de **IV.P.4** est quantitative et les caractérisations sont rassemblées en Annexes C (RMN, ESI-MS, AE) et D (Figure IV-17). Des cristaux ont été obtenus par évaporation

lente d'une solution diluée de **IV.P.4** dans CH_3CN . La structure cristalline présente des distances Re-N, Re-CO et Re-Br typiques pour ce type de complexes. La structure ne comporte pas d'interactions intermoléculaires influençant son arrangement dans le cristal.

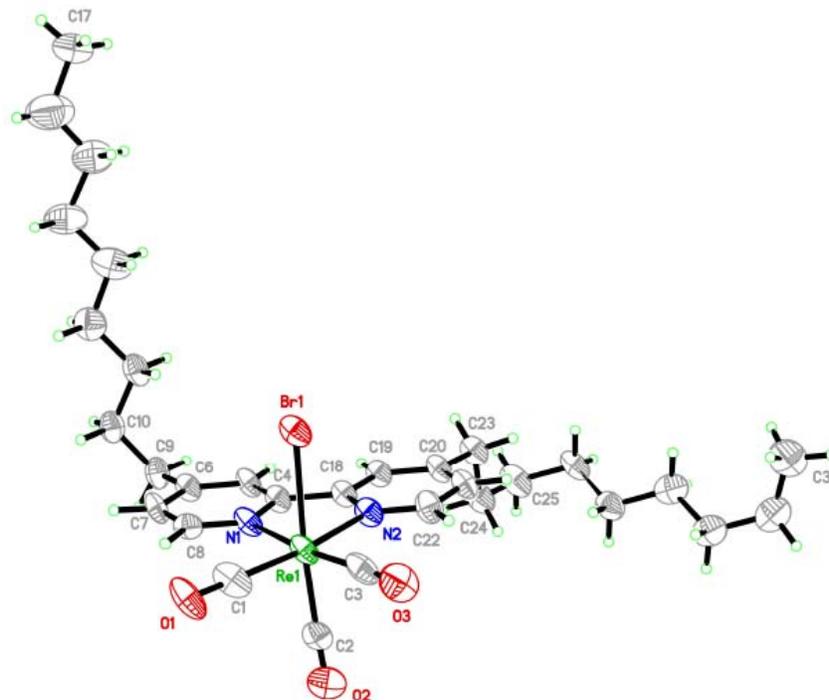


Figure IV-17. Diagramme ORTEP de **IV.P.4** (ellipsoïdes thermiques représentées à 50%).

La déshalogénéation de **IV.P.4** en **IV.P.5** est effectuée à hauteur maximale de 80%, donnant lieu à un mélange d'espèces difficiles à séparer en raison des chaînes alkyles qui rapprochent leurs solubilités respectives. Cependant, cette activation préalable à la complexation est nécessaire pour complexer un troisième ligand de type pyridyl sur le Re(I).

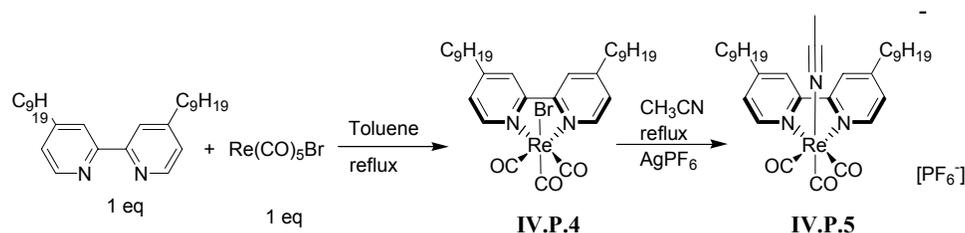


Figure IV-18. Conditions de synthèse du complexe intermédiaire neutre IV.P.4.

Nous envisageons dans l'avenir de tester la complexation de **IV.P.5** avec **III.D.1** (même impur ; l'impureté étant **IV.P.4** neutre, la purification en cas de complexation réussie serait faisable).

IV.2.3. Complexation de Co(II)

Récemment, Alberto *et al.*²⁷ ont présenté un système Re/Co dont l'avantage majeur réside dans le chromophore de $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{bpy})]$, moins photolabile que $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, en interaction avec le complexe de cobaloxime de type dmGH. Ce système à trois composants nous a paru présenter une potentialité intéressante et nous nous sommes proposés d'en faire une version covalente Re-POM-Co quelque peu différente. Parmi les systèmes cobaloximes rapportés, ceux utilisés par Fontecave *et al.* nous ont semblé les plus compatibles, en terme de conditions de complexation, avec les POMs (acétone, t.a., 1h ; lavage du précipité avec Et_2O , rendement élevé).

Nous avons donc essayé de complexer le motif **IV.P.6**, labile et électroactif, sur **III.L.1** en tentant de favoriser l'espèce bis-substituée **IV.10** par rapport à l'espèce mono-substituée **IV.9** (Figure IV-19), dans le but d'éviter la formation de polymères de coordination (cf. Chapitre V). Il nous a d'abord fallu caractériser davantage le complexe **IV.P.6** (RMN ^1H , ESI-MS) car seule sa caractérisation par UV et par analyse élémentaire était disponible.²⁸

Selon que l'on ait ajouté 2 ou 4 éq. de **IV.P.6** on a obtenu des résultats assez similaires. La RMN ^1H montre l'existence (attendue) d'espèces paramagnétiques et semble indiquer la présence de deux espèces (en raison de deux signaux, vers 5.2 ppm dans $\text{CD}_3\text{CN}+d_7\text{-DMF}$, présentant un ratio de 1/1).

L'AE ne correspond pas au produit **IV.10** attendu, mais plutôt à un mélange de **IV.10** et de **IV.9** en ratio 1/1.1 (avec S = H₂O). En ESI-MS, par contre, on ne voit que **IV.9** (désolvaté, avec une molécule d'eau et avec un TBA⁺), indiquant potentiellement une fragmentation partielle dans les conditions d'analyse.

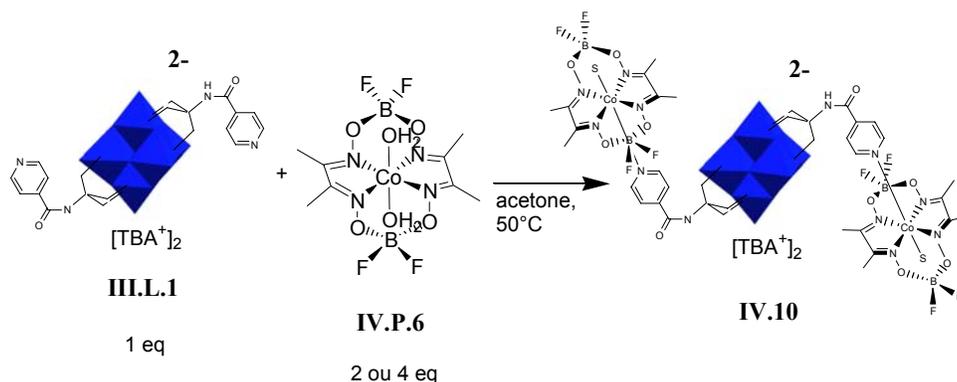


Figure IV-19. Conditions de complexation tentées pour la synthèse de IV.10 (à favoriser sur l'espèce compétitive IV.9).

Ainsi, nous pensons qu'avec un excès de **IV.P.6** nous formerions préférentiellement **IV.10**. Les résultats tendent plutôt à montrer que l'on forme un mélange des deux espèces. Cette approche est à poursuivre car elle pourrait ouvrir la voie vers des systèmes covalents hétérométalliques du type Re-POM-Co.

IV.2.4. Tests en production photocatalytique de H₂

Nous avons testé le système hybride **IV.3**, ainsi que des modèles, pour la production photocatalytique de H₂ (travail effectué dans le groupe de recherche du Pr. Ken Sakai - Kyushu University).^{iv} Les conditions initiales, adoptées de manière standard dans le groupe Sakai, ont été adaptées des conditions originellement rapportées par Lehn *et al.*¹ (le Pt(0) est remplacé par un catalyseur de Pt(II), le complexe de Rh est remplacé par MV²⁺) (Figure IV-20).

^{iv} Séjour effectué en Juin 2009, époque à laquelle nous ne disposions pas des hybrides-Re et Co.

[Ru(bpy)₃]Cl₂ + catalyseur de Pt(II) + MV²⁺ + donneur sacrificiel d'électrons
(H₂O, pH = 7.6) 0.04 mM 0.1 mM 2 mM 0.80 mM

Figure IV-20. Conditions. Système à trois composants : le photosensibilisateur, le relai d'électron, le catalyseur.

En effet, ces conditions d'étude sont les plus souhaitables pour bâtir « l'Économie Hydrogène » (cf. Chapitre I). Toutefois, les systèmes peuvent être d'abord testés en conditions organiques acides – selon les solubilités – (études de routine, « screening ») avant que les systèmes les plus prometteurs soient optimisés et transposés en conditions aqueuses neutres.

Notre objectif a été d'étudier un système (comme celui présenté ci-dessus ; nos résultats sont rassemblés dans le Tableau IV-1), en remplaçant le médiateur d'électron par un POM (**entrée 3**) et/ou le catalyseur moléculaire de Pt(II) (**entrées 1-3**). La minimisation du nombre de composants a pour but de rendre les processus de transfert entre sous-unités plus efficaces.

En conclusion, nous avons pu observer que les systèmes à base de POMs testés sont photoréduits, et cela que le chromophore soit présent ou non. Des études photophysiques et photochimiques sont envisagées, et permettront de comparer les efficacités respectives de cette étape dans les cas où : (i) le chromophore est absent ; (ii) le chromophore est présent et en interaction électrostatique avec le POM ; (iii) le chromophore est présent et en interaction covalente avec le POM. Le transfert d'électron entre le POM et le centre catalytique ne semble pas se faire lorsque les deux composants ne sont pas liés. Des études en production photocatalytique de H₂ sont envisagées avec des systèmes covalents complets, pour démontrer que la production est effective dans ce dernier cas. Il est possible que des conditions plus acides soient mieux adaptées aux systèmes à base de POM, auquel cas l'optimisation des conditions d'études doit être réalisée avec soin (plusieurs paramètres sont à prendre en compte : concentrations, ratios des différents acteurs, pH, solvant). Une fois les systèmes optimisés déterminés, il serait envisageable de transposer la production de H₂ à des conditions plus avantageuses (aqueuses neutres).

Tableau IV-1. Mesures en photogénération catalytique de H₂. Nous avons conservé les mêmes conditions pour cette série d'expérience dans un but de comparaison qualitatif.

Entrée	Conditions expérimentales	Résultats et Conclusions
1	IV.3 + (NH ₃) ₂ PtCl ₂ + TEOA dans DMAc/H ₂ O 9/1 pH = 7.6	R : Changement de couleur progressif vers le bleu au cours de l'irradiation, mais pas de production de H ₂ . C : La photoactivation du POM est effective mais nous ne sommes pas sûrs qu'elle soit due à la présence du chromophore attaché. La production de H ₂ nécessite que le catalyseur soit lié au POM.
2	TBA ₅ [H ₄ P ₂ W ₁₅ V ₃ O ₆₂] + [Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂ + (NH ₃) ₂ PtCl ₂ + TEOA dans DMAc/H ₂ O 9/1 pH = 7.6	R : Le POM a viré au bleu après quelques minutes sous irradiation. L'espèce réduite est stable dans le temps à l'abri de O ₂ . pas de production de H ₂ . ^v C : La photoactivation est effective même sans que le chromophore soit lié sur le POM. Il est également probable que le POM seul soit photoactif.
3	TBA ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₀] in DMAc/H ₂ O 9/1 + TEOA + HCl pH = 7.6	R : Le POM a viré au bleu après quelques minutes sous irradiation et a complètement précipité. Pas de production de H ₂ . C : Le POM seul comme composant unique (chromophore, médiateur d'électron, catalyseur) est photoactivé mais ne produit pas H ₂ sous ces conditions. On a besoin d'un catalyseur pour produire H ₂ sous ces conditions.
4	[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ + (NH ₃) ₂ PtCl ₂ + MV ²⁺ + TEOA dans DMAc pH = 7.6	R : Production de H ₂ . C : Le DMAc, qui est le nouveau paramètre ici par rapport au système standard, n'empêche pas la production de H ₂ .

^v Nous n'avons pas essayé de faire buller O₂ dans l'échantillon pour l'oxyder à nouveau.

IV.3. Conclusions et Perspectives

Ce chapitre a montré que la complexation de métaux de transition sur nos POMs fonctionnalisés, étant moyennement sélective (selon les complexes métalliques précurseurs), elle nécessitait des moyens de purification adaptés aux POMs. En utilisant une combinaison de techniques d'analyse (telles la RMN, IR, ESI-MS, UV, AE), donnant accès à des informations complémentaires, nous avons pu démontrer la complexation dans plusieurs cas : (i) Ru(III) (à partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et à partir de **IV.P.3**) ; (ii) Ru(II) (à partir de **II.7**) ; (iii) Re(I) (à partir de $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$) ; (iv) Co(II) (à partir de **IV.P.6**). Seul l'hybride **IV.8** a pu être à ce jour isolé et partiellement caractérisé. *Il constitue le premier hybride cible atteint* et des études photophysiques seront envisageables dès que sa purification aura été complétée. Les études préliminaires en photogénération de H_2 ont montré que les systèmes pour lesquels le catalyseur et le POM (médiateur d'électrons) sont en interaction ionique ne sont pas actifs. Nous envisageons de poursuivre nos efforts sur les systèmes impliquant la complexation de cobalt, dans le but d'obtenir des hybrides modèles où le catalyseur et le POM seront en interaction covalente.

Références du chapitre IV

- ¹ Lehn, J.-M.; Sauvage, J.-P. *Nouv. J. Chim.* **1978**, 1, 449.
- ² (a) Kalyanasundaram, K.; Kiwi, J.; Grätzel, M. *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2727; (b) Moradpour, A.; Amouyal, E.; Keller, P.; Kagan, H. *N. J. Chim.* **1978**, 2, 547; (c) Kiwi, J.; Grätzel, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 624; (d) Brown, G. M.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Matsubara, T.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1298; (e) Miller, D. S.; McLendon, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6791; (f) Miller, D. S.; Bard, A. J.; McLendon, G.; Ferguson, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5336.
- ³ (a) Huynh, M. H. V.; Meyer, T. J. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5004; (b) Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V.; Thorp, H. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5284; (c) Esswein, A.; Nocera, D. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4022.
- ⁴ Les principaux travaux récents dans ce domaine sont produits par les groupes suivants : Meyer, T. J. ; Nocera, D.; Eisenberg, R.; Sakai, K. ; Fontecave, M.; Rau, S.; les groupes suédois (Sun, L. ; Hammarström, L. *et al.*) ; et sont retrouvés dans les références (7, 9, 12).
- ⁵ (a) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85; (b) Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435. (c) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759.
- ⁶ Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 376.
- ⁷ Sakai, K.; Ozawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2753.
- ⁸ Kirch, M.; Lehn, J.-M.; Sauvage, J.-P. *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1345.
- ⁹ Ott, S.; Kritikos, M.; Akermark, B.; Sun, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3285.
- ¹⁰ Wang, M.; Na, Y.; Gorlovb, M.; Sun, L. *Dalton Trans.* **2009**, 6458.
- ¹¹ Ozawa, H.; Haga, M. A.; Sakai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4926.
- ¹² Rau, S.; Schafer, S.; Gleich, D.; Anders, E.; Rudolph, M.; Friedrich, M.; Gorls, H.; Henry, W.; Vos, J. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6215.
- ¹³ Lei, P.; Hedlund, M.; Lomoth, R.; Rensmo, H.; Johansson, O.; Hammarström, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 26.
- ¹⁴ (a) Du, P.; Schneider, J.; Li, F.; Zhao, W.; Patel, U.; Castellano, F. N.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5056–5058; (b) Roy, L. E.; Scalmani, G.; Kobayashic, R.; Batista, E. R. *Dalton Trans.*, **2009**, 6719; (c) Yamauchi, K.; Masaoka, S.; Sakai, Ken *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8404; (d) Okazaki, R.; Masaoka, S.; Sakai, K. *Dalton Trans.* **2009**, 31, 6127.
- ¹⁵ Elvington, K.; Brown, J.; Arachchige, S. M.; Brewer, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10644.
- ¹⁶ (a) Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7726; (b) Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Zhang, J.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 6887; (c) Zhang, J.; Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7726.
- ¹⁷ Du, P.; Knowles, K.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12576.
- ¹⁸ Goldsmith, J. I.; Hudson, W. R.; Lowry, M. S.; Anderson, T. H.; Bernhard, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7502.
- ¹⁹ (a) Razavet, M.; Artero, V.; Fontecave, M. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4786; (b) Baffert, C.; Artero, V.; Fontecave, M. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1817; (c) Hu, X. L.; Cossairt, B. M.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S.; Peters, J. C. *Chem. Commun.* **2005**, 4723; (d) Pantani, O.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Aukauloo, A.; Millet, P. *Electrochem. Comm.* **2007**, 9, 54.
- ²⁰ Fihri, A.; Artero, V.; Razavet, M.; Baffert, C. ; Leibl, W.; Fontecave, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 564.
- ²¹ Fihri, A.; Artero, V.; Pereira, A.; Fontecave, M. *Dalton Trans.* **2008**, 41, 5567.
- ²² Ziessel, R.; Grosshenny, V.; Hissler, M.; Stroth, C. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4262.

²³ Cette attribution a pu être confirmée également par des rapports précédents : Chatt J. *et. al.*, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1380.

²⁴ Nous avons fait ces études suite à une suggestion du Pr. André L. Beauchamp (Université de Montréal) : (a) Anderson, C. ; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 233, 33; (b) Anderson, C. ; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6065; (c) Anderson, C. ; Beauchamp, A. L. *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 471.

²⁵ Chatt, J.; Leigh, G. J; Storace, A. P. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1380.

²⁶ Aspley, C. J.; Lindsay Smith, J. R.; Perutz, R. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2269.

²⁷ Probst, B.; Kolano, C.; Hamm, P.; Alberto, R. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1836.

²⁸ (a) Bakac A., Espenson J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5197; (b) Bakac A., Espenson J. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4108.

Chapitre V

Auto-assemblages de POMs dirigés par le métal (Pd(II), Re(I))

V.1. Généralités sur les systèmes auto-assemblés : les précédents et leurs applications

V.1.1. En chimie de coordination

Les composés supramoléculaires discrets (2-D : triangles, carrés, pentagones, et autres structures d'ordre de symétrie supérieur ; 3-D : cubes, cages) sont recherchés pour leurs applications en tant que capteurs chimiques, catalyseurs, microréacteurs et transporteurs moléculaires à l'échelle nanométrique.^{1,2}

V.1.2. Cas des systèmes inorganiques

Les structures définies des POMs sont formées par l'auto-assemblage d'oxydes métalliques en solution. L'intérêt porté à l'auto-assemblage des POMs, en structures plus larges (assemblages de « deuxième génération », en quelque sorte), s'est intensifié ces vingt dernières années, en raison de leurs propriétés chimiques et de leur diversité géométrique. La variété de la brique élémentaire de construction de type POM a donné naissance à un domaine de recherche très riche, et a permis la formation de réseaux robustes (cf. Chapitre I). Des assemblages supramoléculaires discrets à base de POMs, s'étendant sur plusieurs dizaines de nanomètres, ont été initiés par Müller : les *keplerates*.³ Ces systèmes nanométriques présentent, outre des symétries inhabituellement élevées, des topologies de spin inégalées sur le plan moléculaire, grâce à l'intégration d'un grand nombre de métaux paramagnétiques au sein de la structure (jusqu'à 30 centres de spin).⁴ Une fonctionnalisation plus poussée permet de lier ces unités entre elles en formant des chaînes ou des feuillettes.⁵ L'édification de cette nouvelle classe de clusters sphériques de haute symétrie (icosaédrique – ordre 12), repose sur la mise en place de nouvelles stratégies de synthèse basées sur des principes géométriques et topologiques. Un des

intérêts majeurs de cette approche est le maintien du contrôle de l'organisation au niveau moléculaire en dépit de l'augmentation de la taille des édifices.⁶

V.1.3. Cas des hybrides inorganiques-organiques

L'édification de systèmes hybrides par auto-assemblage à travers les liens datifs présente un outil puissant de construction pour réunir des unités complémentaires sur les plans structural et fonctionnel (cf. Chapitre I). Les MOFs constituent une classe très développée et exploitée de composés auto-assemblés.⁷ L'auto-assemblage de POMs hybrides a été rapporté *via* des liaisons hydrogène⁸, sous forme de MOFs⁹ et sous forme de polymères de coordination par utilisation de métaux de transition (e.g., Pd(II)¹⁰, Fe(II)¹¹). Nous nous sommes intéressés à l'auto-assemblage d'hybrides à base de POMs, dans le but de réunir plusieurs unités photo- et électro-actives à la manière des systèmes LHD.^{12,13}

V.1.4. Notre choix de stratégie synthétique

Les briques moléculaires électroactives **III.X.1-3** (X = A, L) possèdent toujours deux ligands mono-, bi- ou tridentates. En suivant le concept décrit par Raymond et Caulder,¹⁴ on peut déterminer les vecteurs de coordination et leur orientation relative. Les angles entre les vecteurs de coordination des ligands greffés sont 60° (**III.A-L.1**) et 180° (**III.A-L.3**) (cf. Chapitre III et Annexe D). Les assemblages discrets les plus « simples », envisageables à partir de ces briques élémentaires et les métaux utilisés pour l'auto-assemblage, sont le triangle et le carré (les figures géométriques n'étant pas forcément idéalement reproduites car les structures sont soumises aux distorsions des briques). Ces assemblages géométriques continuent d'être l'objet d'un grand intérêt, aussi bien sur le plan fondamental (rationalisation des mécanismes d'assemblages et de leurs géométries) que sur le plan appliqué (nanotechnologies, chimie analytique et science des matériaux).^{1,15,16}

Hupp a présenté le design d'auto-assemblages de métalloporphyrines et de complexes de coordination de géométries adaptées (en tant que coins – angle de coordination < à 180° – ou arêtes – angle de coordination d'environ 180°).¹⁶ Les topologies des édifices obtenus peuvent aller de molécules

discrètes, à des agrégats en couches-minces, des structures couche-par-couche perméables, et des membranes polymériques. Leurs applications, basées sur la communication entre sous-unités (*via* des processus intramoléculaires) et sur leurs propriétés intrinsèques, sont diverses : (i) pour les systèmes moléculaires : capteurs chimiques, catalyseurs ; (ii) pour les matériaux et les films : conversion d'énergie photoélectrochimique.

Parmi les exemples trouvés dans la littérature, deux tendances sont observées dans l'utilisation des complexes de coordination pour l'auto-assemblage : (i) les complexes d'utilité uniquement structurale ; (ii) les complexes d'utilité à la fois structurale et fonctionnelle.

Les systèmes que nous visons sont les suivants : un triangle **V.T.1** (Figure V-1) et un carré **V.C.4:4** (Figure V-3) supramoléculaires, tirant avantage des angles de 60° et 180° présentés par nos POMs fonctionnalisés. Pour cela, nous nous sommes intéressés à deux motifs de coordination : $\text{Pd(II)Cl}_2\text{L}_2$ et $\text{Re(I)Br(CO)}_3\text{L}_2$ (avec L = ligand monodentate). En général, la formation des espèces moléculaires entre en compétition avec celle d'espèces polymériques (par exemple, Figure V-2) et passe par la formation d'intermédiaires de complexation (par exemple, Figure V-4).

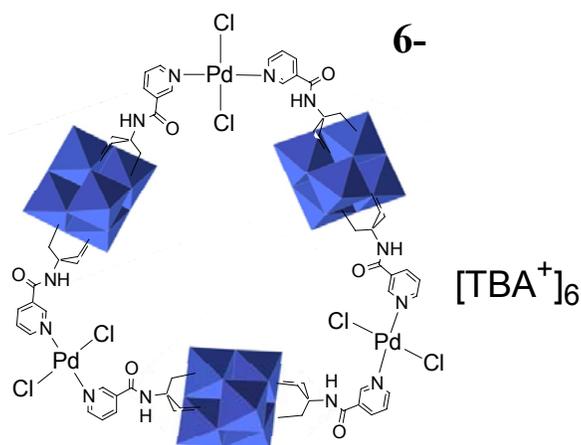


Figure V-1. Triangle moléculaire V.T.1 à base de POMs (III.L.1) et de Pd(II). Dans ce cas, le métal assure la fonction d'arête et le POM celle de coin.

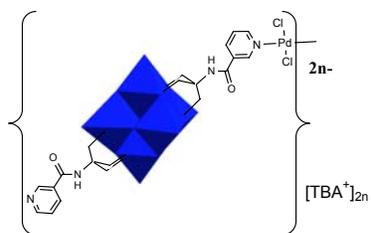


Figure V-2. Polymère V.P.1 en compétition avec la formation du triangle V.T.1.

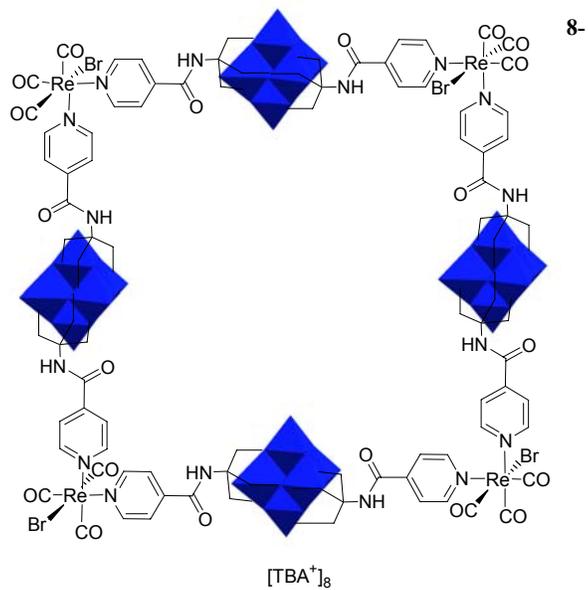
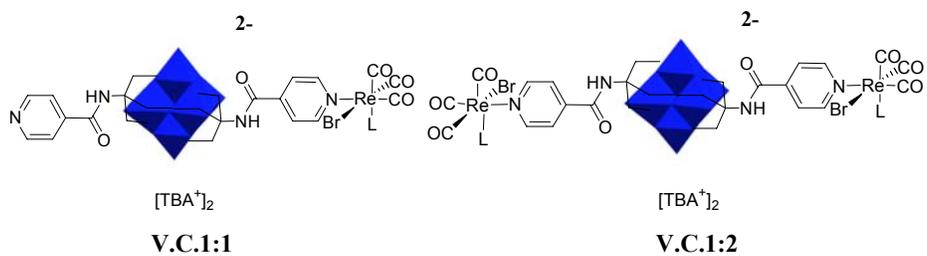
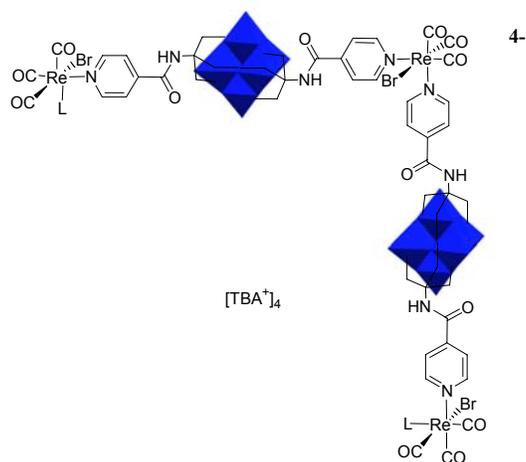


Figure V-3. Carré moléculaire V.C.4:4 à base de POMs et de Re(I). Dans ce cas, le métal assure la fonction de coin et le POM celle d'arête.





V.C.2:3

Figure V-4. Quelques uns des intermédiaires (« demi-haltère » V.C.1:1, « haltère » V.C.1:2, « coin » V.C.2:3) de l'auto-assemblage en carré (V.C.4:4) du POM III.L.1 avec Re(I).

V.1.4.a. Motif de coordination *trans* : Pd(II)Cl₂(CH₃CN)₂

Le motif de coordination Pd(II)Cl₂L₂ (avec L = ligand monodentate) est abondamment utilisé pour : (i) son mode de coordination *trans* et sa géométrie de coordination définie (plan-carré) ; (ii) sa relative labilité vis-à-vis de ligands monodentates. De plus, il offre les avantages d'être neutre et diamagnétique. Ce motif peut former des carrés¹⁷ et des assemblages discrets étendus¹⁸ avec des métalloporphyrines comprenant des sites de coordination de type pyridyl (Figure V-5 ; dans le cas du carré, c'est la géométrie des vecteurs de coordination de la métalloporphyrine, formant un angle de 90° entre les ligands pyridyles, qui dirige l'assemblage).

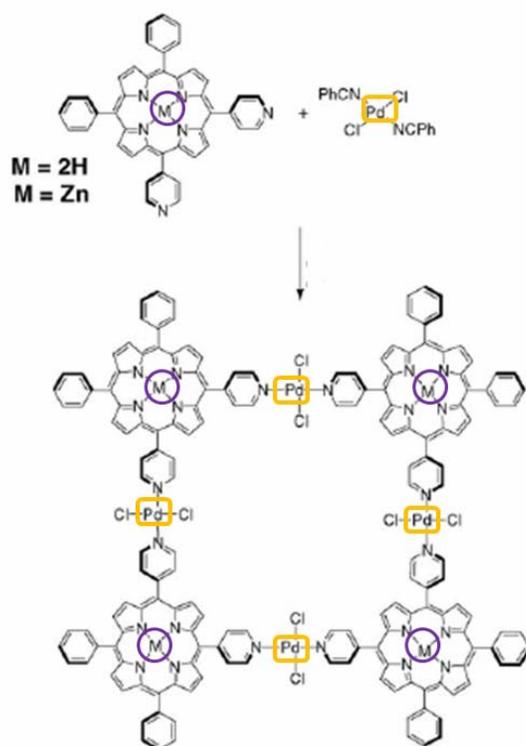


Figure V-5. Auto-assemblage en carré de métalloporphyrines avec Pd(II).¹⁷ Dans ce cas, le métal assure la fonction d'arête et la métalloporphyrine celle de coin.

La formation de triangles moléculaires est moins abondamment rapportée que les carrés, et apparaît encore comme difficile à prédire, malgré un design attentif des briques élémentaires de l'assemblage.¹⁹ Dans certains cas, on observe la formation d'un triangle à la place du carré attendu, et inversement.²⁰ Dans d'autres cas, il existe un équilibre triangle/carré en solution.²¹ Cela s'explique par le fait que les carrés, moins contraints que les triangles sur le plan géométrique, sont plus favorables du point de vue enthalpique ; tandis que l'entropie favorise les triangles. Lorsque l'un des paramètres prime sur l'autre, la géométrie favorisée l'emporte. D'autre part, les effets stériques sont à prendre en compte car ils permettent également de tirer l'équilibre vers une forme géométrique, plutôt qu'une autre.²¹

V.1.4.b. Motif de coordination cis : ReBr(CO)₃L₂

Le motif de coordination Re(I)Br(CO)₃L₂ (avec L = ligand monodentate) est abondamment utilisé pour : (i) sa géométrie de coordination

définie (octaédrique, 90° entre les ligands L et Br, donnant l'isomère *fac*) et la possibilité d'effectuer des polysubstitutions (jusqu'à trois selon les conditions choisies); (ii) ses bonnes propriétés photophysiques.²² De plus, il offre les avantages d'être neutre lorsqu'il garde le ligand halogénure, monocationique sous forme $\{\text{Re}(\text{CO}_3)^+\}$, et diamagnétique (dans les deux cas précédents). Ce motif peut former des carrés avec des ligands ditopiques monodentates²¹ et des métalloporphyrines, lorsque celles-ci comprennent des sites de coordination de type pyridyle avec des vecteurs de coordination antiparallèles à 180° (Figure V-6).²³

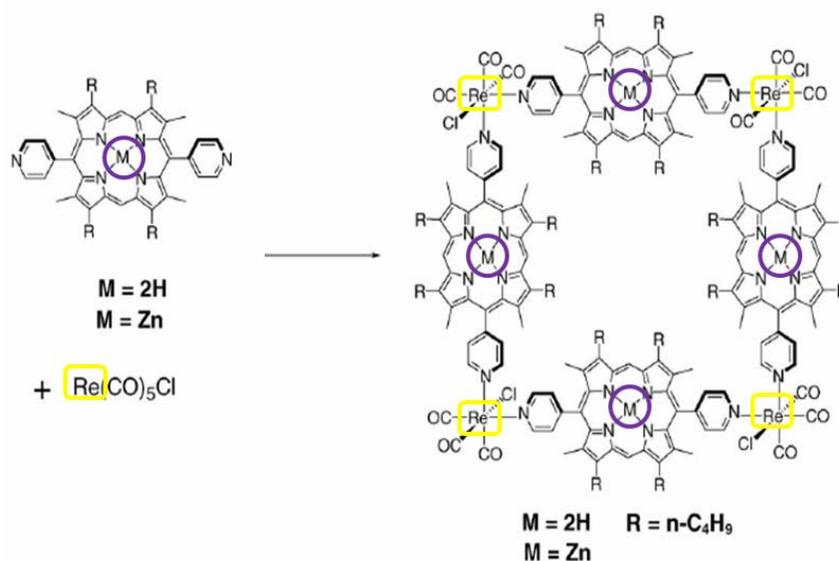


Figure V-6. Auto-assemblage en carré de métalloporphyrines avec Re(I). Dans ce cas, le métal assure la fonction de coin et la métalloporphyrine celle d'arête.²³

V.1.4.c. Outils de caractérisation spécifiques aux auto-assemblages : diffraction des rayons X, ESI-TOF MS, RMN diffusionnelle (PFG-NMR), GPC

L'auto-assemblage, procédant par reconnaissance moléculaire, conduit typiquement au produit thermodynamiquement le plus stable avec un rendement élevé. Une difficulté majeure rencontrée dans ce domaine est la caractérisation des espèces et la confirmation de la pureté des échantillons,¹ les méthodes usuelles ne permettant pas de lever l'ambiguïté entre espèces oligomériques apparentées (AE, RMN ^1H , UV-vis) (en raison de la haute symétrie des édifices et de leurs compositions similaires).

La Diffraction des Rayons X sur Monocristal

La croissance de cristaux est nécessaire à la caractérisation formelle de la structure des espèces supramoléculaires en question. Cependant, des cristaux de qualité suffisante ne sont pas toujours obtenus et on a alors recours à des combinaisons d'autres techniques, pour réunir des informations complémentaires. Une fois l'espèce souhaitée identifiée, certaines de ces techniques peuvent être avantageusement utilisées pour la vérification : (i) de la pureté d'échantillons ; (ii) du maintien de la structure lors du passage de l'état solide à l'état en solution.

La Spectrométrie de Masse

Dans le cas des espèces polymétalliques, supramoléculaires et de coordination, la spectrométrie de masse est traditionnellement destinée à l'identification des entités et non à leur quantification (en raison des fragmentations souvent observées et de la volatilité variable et non-prédictive des espèces). Dans certains cas pour lesquels des conditions douces d'analyse et une bonne résolution ont été atteintes (par exemple utilisant ESI-TOF MS, « Electro-Spray Ionization Time-of-Flight »), il est possible de différencier les espèces polymériques des espèces discrètes, ainsi que les espèces discrètes entre elles. Cronin *et al.* utilisent la technique ESI-MS pour vérifier la pureté des fractions de POMs hybrides non-symétriques récoltées par précipitation.²⁴ Schalley *et al.* ont recours à des techniques pointues telles CSI-MS (« Cold-Spray Ionization ») et FT-ICR-MS (« Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance ») pour étudier les mécanismes de formation des espèces moléculaires triangles et carrées, ainsi que les équilibres en solution.²⁵

La RMN à gradient de champ

Hupp *et al.* ont réalisé une étude visant à estimer la taille et à contrôler la pureté des espèces macrocycliques en solution, en utilisant la RMN à « gradient de champ » (« PFG-NMR », Pulsed-Field Gradient NMR spectroscopy).²⁶ Cette technique de RMN repose sur le fait que des espèces de

tailles différentes diffusent en solution à des vitesses différentes. En appliquant un gradient de champ magnétique dans une direction, on peut mesurer ce coefficient de diffusion D , lequel est inversement proportionnel au rayon hydrodynamique r (selon la relation de Stokes-Einstein : $D = k_B T / (6\pi\eta r)$ où k_B est la constante de Boltzmann, r le rayon effectif moléculaire et η la viscosité du solvant). A l'exception des espèces parfaitement sphériques, le coefficient de diffusion D mesuré n'est pas directement lié à la masse moléculaire MW de l'espèce en question, mais plutôt à son rayon hydrodynamique r , lequel rend compte de la taille et de la forme de la molécule. Cependant, une première approximation peut être faite telle que $D \approx 1/(MW)^{1/3}$. Une évaluation plus précise de la masse moléculaire d'une espèce requiert d'établir une courbe de calibration pour les coefficients de diffusion, en utilisant des espèces similaires servant de standards (la Figure V-7 représente la métalloporphyrine dont la formation du carré est soumise à l'étude). En utilisant cette technique, Hupp *et al.* ont pu : (i) déterminer la taille de l'espèce macrocyclique en solution (courbe de calibration), excluant ainsi la présence d'espèces catenanes et de polymères de coordination ; (ii) confirmer la pureté de l'échantillon. Ce dernier point était soumis à question, en raison de la complexité inattendue du spectre RMN ^1H observé pour une espèce aussi symétrique qu'un carré (Figure V-8) : l'élargissement des pics est-il dû à la présence de plusieurs espèces aux déplacements chimiques très proches (monomères, coins, oligomères non-cycliques de nucléarité variée) ou bien à l'existence de plusieurs conformations du carré en solution ? Hupp a rapporté que le spectre RMN ^1H se simplifie lorsque l'on chauffe, ou que l'on utilise un solvant moins visqueux tel que d_8 -THF. Ces observations, en faveur de la formation d'un carré (la deuxième hypothèse), sont corroborées par le fait que les protons aromatiques, soumis à des gradients de champ, montrent un même coefficient de diffusion, assurant l'existence d'une seule espèce.

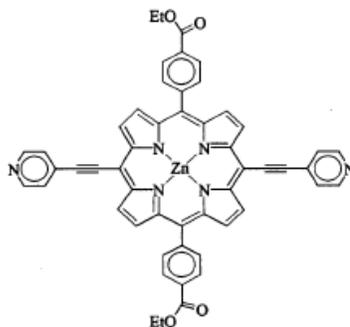


Figure V-7. Métalloporphyrine substituée, assemblée avec Re(I) et utilisée comme arête du carré (référence 26).

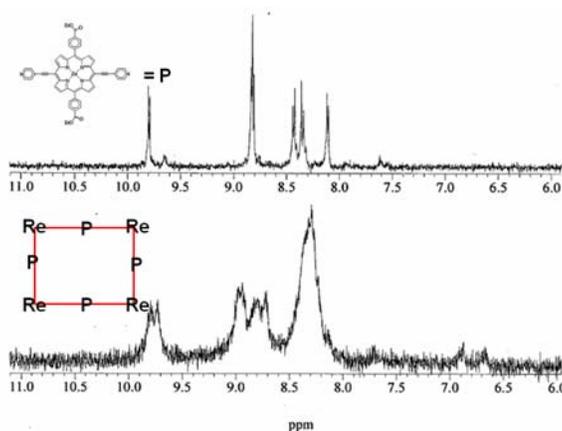


Figure V-8. Comparaison RMN ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) de l'arête et du carré (référence 26). La complexité du carré n'est pas due à la présence de nombreuses espèces de tailles différentes qui présenteraient des environnements chimiques proches, mais bien à l'existence de plusieurs conformations carrées (l'élargissement des signaux traduisant la différence conformationnelle, qui augmente avec la viscosité du solvant).

En utilisant la PFG-NMR, les auteurs ont ainsi confirmé la structure moléculaire carrée (laquelle n'avait pu être confirmée par MS). Cette technique est relativement performante car elle permet de distinguer des espèces de tailles assez peu différentes dans un mélange complexe. Son utilisation dans le domaine des POMs reste encore très limitée²⁷ : Parac-Vogt *et al.* ont eu recours à cette technique pour étudier le mécanisme réactionnel de phosphoestérase de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, distinguant ainsi des espèces $\{\text{Mo}_5\}/\{\text{Mo}_6\}/\{\text{Mo}_7\}$.^{28a} Cadot *et al.*,^{28b} et Müller *et al.*^{28c} l'ont utilisé pour distinguer des structures POTMs et POMs beaucoup plus volumineuses.

La chromatographie d'exclusion de taille

La chromatographie d'exclusion de taille (GPC, Gel Permeation Chromatography), est une technique analytique qui repose sur la séparation des espèces d'un mélange, en fonction de leur taille respective et non pas de leur affinité avec la phase stationnaire.²⁹ De ce fait, la GPC est couramment utilisée pour déterminer la pureté, la dispersité et le poids moléculaire d'un polymère.³⁰ Cette technique a été utilisée par Hupp³¹ pour caractériser des espèces supramoléculaires auto-assemblées par des métaux (Re(I), Rh(II)). Le but de cette étude était de faciliter l'évaluation qualitative des espèces en question (taille moléculaire, poids, forme) et la vérification de la pureté des échantillons. Deux difficultés principales restent à surmonter : (i) les interactions potentielles entre les analytes et la phase stationnaire (conduisant à la dégradation ou la complexation des analytes) ; (ii) la séparation des espèces oligonucléaires de nucléarités proches, qui reste délicate et pour laquelle de meilleures conditions de travail sont à déterminer dans chaque cas/type de systèmes. Hupp *et al.* ont réussi à séparer trois composants d'un mélange artificiel (Figure V-9) : (a) les temps de rétention observés, significativement différents, suivent la tendance prévue en fonction de la taille (la molécule la plus petite élue en dernier) ; (b) l'indice de polydispersité (PDI, « Poly-Dispersity Index ») égal à 1.00 confirme la pureté de l'espèce macromoléculaire. Aucune décomposition n'a été observée sur la colonne. De même, les auteurs sont parvenus à séparer un mélange d'espèces carrées et triangulaires, ainsi qu'un mélange d'isomères *syn* et *anti*, démontrant la performance atteinte par cette technique (Figure V-10). Pour déterminer les poids moléculaires des espèces, les auteurs ont établi une courbe de calibration basée sur les carrés de ligands de la même famille.

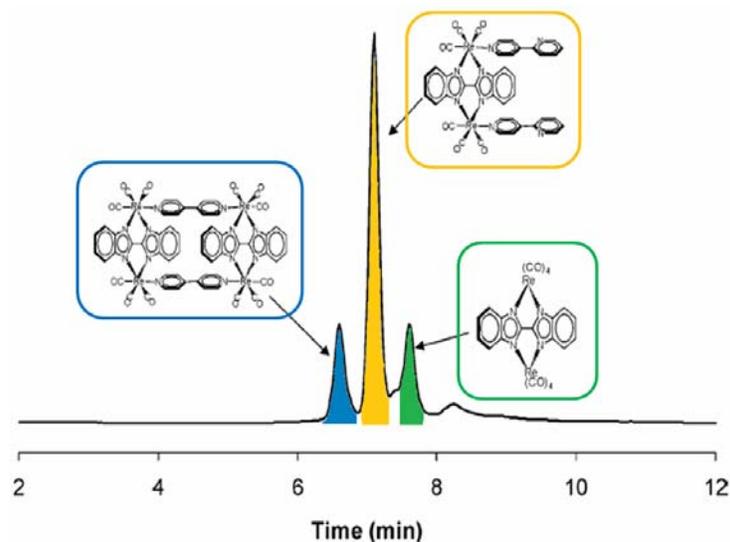


Figure V-9. Séparation analytique en GPC de trois espèces formant un mélange artificiel : un rectangle, un coude et un coin sont ainsi nettement séparés (référence 31).

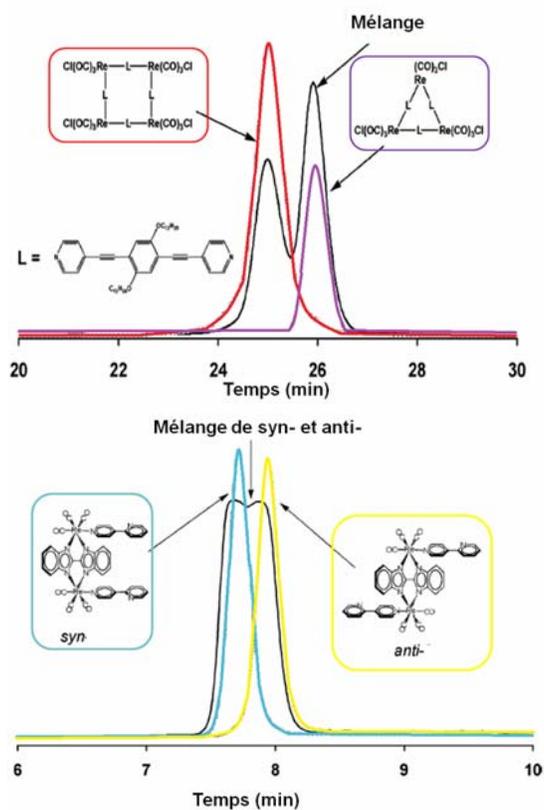


Figure V-10. Séparations analytiques obtenues en GPC préparative pour un mélange triangle/carré (en haut) et pour un mélange d'isomères *syn/anti* (en bas) (référence 31).

V.2. Résultats et discussion

V.2.1. Complexation des plateformes POMs avec $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$

V.2.1.a. Complexation de Pd(II) : vers des espèces monomériques discrètes

Nous avons commencé par tester la complexation du Pd(II), relativement labile, sur nos POMs fonctionnalisés de manière à obtenir des espèces discrètes. Sachant que la configuration d^8 du métal donne préférentiellement une géométrie de coordination plan-carré (P.C.), nous avons choisi d'étudier la complexation sur les POMs-tpy. Les complexes de coordination de type $[(\text{R-tpy})\text{PdCl}]\text{Cl}$ sont utilisés dans des processus de reconnaissance moléculaire, d'auto-assemblage et d'intercalation.³² L'obtention de complexes discrets est ici garantie par la denticité tridentate du ligand, laquelle bloque toute oligomérisation voire polymérisation (cas rencontrés pour des ligands mono- et bidentates).

Deux équivalents de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (**V.R.4**) mis à réagir avec **III.A.3** dans DMAc forment quantitativement le bis-complexe **V.1.A** (confirmé par RMN ^1H) (Figure V-11). Le rendement de complexation est également quantitatif en **V.1.A** si on utilise seulement un équivalent de **V.R.4** (laissant du POM de départ non-réagi en solution), ce qui indique que la réaction de complexation est tirée vers la formation du complexe bis-métallé. La force motrice de cette réaction est probablement ici la précipitation de **V.1.A**, celui-ci étant le complexe présent le moins soluble.

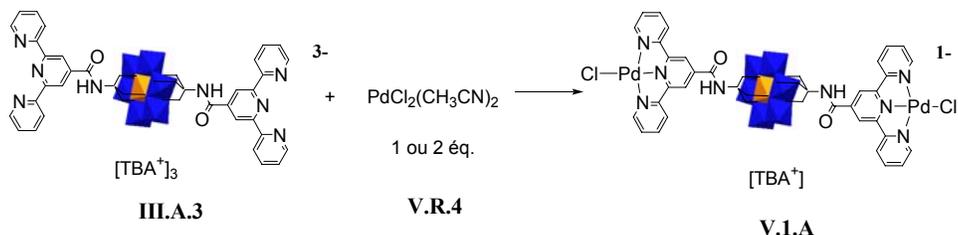


Figure V-11. Formation du bis-complexe **V.1.A** par complexation du précurseur de Pd(II) **V.R.4** avec le POM **III.A.3**.

V.1.A a été caractérisé par RMN ^1H , IR, ESI-MS et AE. De par sa très faible solubilité, il nous a été impossible d'obtenir des monocristaux (les

techniques de diffusion et de dépôts par couches sont restées sans succès). Malgré l'absence de structure cristallographique, la bis-complexation du Pd(II) sur le site terpyridyl est confirmée par les spectres RMN ^1H (de par la symétrie et les déplacements chimiques observés, lesquels sont caractéristiques d'un complexe $[\text{Pd}(\text{tpy})\text{Cl}]^+$ ³³ - Figure V-12) et IR (de par le maintien des bandes caractéristiques d'une structure de type Anderson).

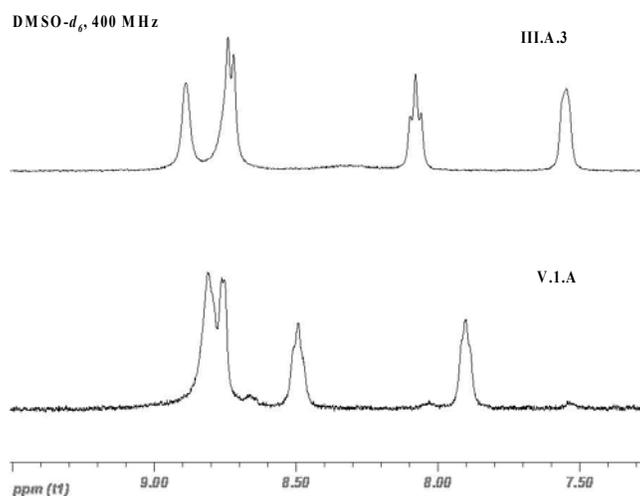


Figure V-12. Spectres RMN ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO) montrant la complexation du fragment $\{\text{PdCl}\}^+$ sur III.A.3.

V.1.A constitue ainsi une brique moléculaire métallée et linéaire pouvant servir à la construction d'espèces supramoléculaires plus larges, incorporant des POMs. Pour atteindre cette stratégie versatile de construction dirigée par le métal, laquelle pourrait mener à des systèmes mixtes (par alternance de POMs, aboutissant à la modulation des propriétés), il est nécessaire de pouvoir déshalogéner le Pd(II) complexé au POM. Cette étape représente une certaine difficulté dans le cas de V.1.A. En effet, l'abstraction d'un ligand chloro par Pd présent, est nécessaire et doit faire passer l'espèce chargée négativement d'abord à une espèce neutre, puis à une espèce positive. Les sels d'argent (AgNO_3 , AgBF_4 , AgPF_6 , et autres) constituent la méthode la plus courante de déshalogénéation d'un complexe de coordination. Cependant, nos tentatives utilisant AgNO_3 ont conduit seulement à la précipitation du POM en sels d'argent, par échange de contre-ions avec les TBA^+ (confirmé par RMN ^1H). La précipitation du POM étant un problème récurrent, nous avons tenté de contourner ce problème en ayant recours à un sel alkyl-

thiocarbamate d'argent **V.R.6** (Figure V-13) pour maintenir le POM soluble autant que possible (préparation et caractérisation en Annexe C). En effet, au cours de la complexation se forme l'espèce LM-C (avec L = ligand tridentate, M = métal à déshalogéner, C = contre-ion de l'argent(I), fourni par le sel d'argent). La « capacité » de déshalogénéation du sel original **V.R.6** a d'abord été testée sur un complexe de Pd(II) modèle : $[(\mathbf{II.1})\text{PdCl}]\text{Cl}$ **V.R.7** (Figure V-13, préparation et caractérisation en Annexe C). Après 2h, aucun changement n'est observé (RMN ^1H). Après 3h on ajoute 1.1 éq. de 4-aminopyridine, pour substituer le chlore. Après une nuit à 80°C dans DMF, la déshalogénéation de **V.R.7** est totale (confirmée par RMN ^1H dans DMF+DMSO- d_6). Cependant, après traitement de la réaction (précipitation et lavage), on observe une complexation résiduelle consécutive de l'espèce dithiocarbamate (RMN ^1H). En conclusion, **V.R.6** parvient à déshalogéner le Pd(II), complexé sur un motif tridentate, mais il entre également en compétition avec le ligand entrant (ligand monodentate de type pyridyl) en raison de sa nucléophilie. De ce fait nous avons abandonné son utilisation. Nous avons vérifié la déshalogénéation de **V.R.7** par AgNO_3 : elle est totale dans DMF à 80°C après plusieurs heures, indiquant que la précipitation de Ag^+ avec le POM est bien le facteur limitant de ce type de réaction.

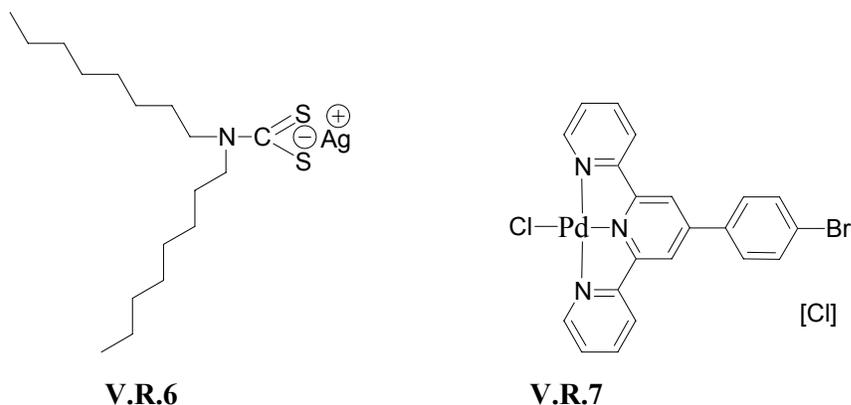


Figure V-13. Structures de V.R.6 et V.R.7.

Cette étape de déshalogénéation est nécessaire car la simple mise en réaction de **V.1.A** et de **V.R.1** (ratio 1 : 1) dans DMSO à 80°C pendant 1 nuit n'a pas permis d'observer de produit de complexation.

Pour y remédier nous envisageons l'utilisation d'autres espèces abstractrices d'halogène. Nous travaillons également à la déshalogénéation sur **V.1.L.**

V.2.1.b. Complexation de Pd(II) pour obtenir des espèces oligomériques discrètes

Première approche

Nous avons tenté de former une espèce triangulaire **V.T.1** (Figure V-1). par assemblage du POM **III.L.1**, lequel présente un angle de 60° entre les vecteurs de coordination des ligands (Figure V-14). Nous avons tenté plusieurs conditions de synthèse de **V.T.1**, présentées avec leurs résultats respectifs dans le Tableau V-1.

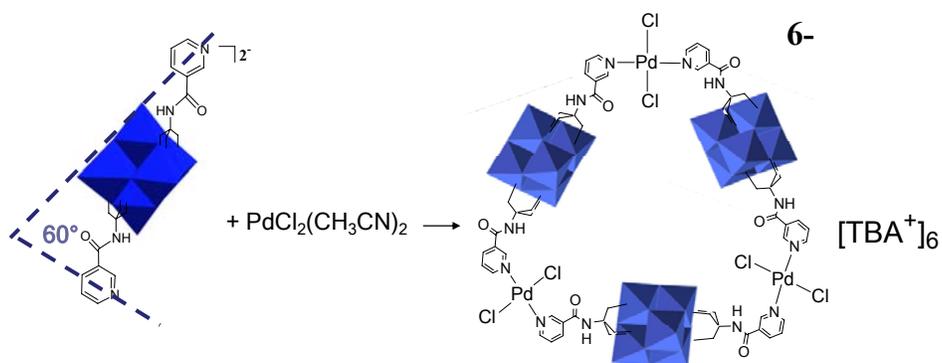


Figure V-14. L'auto-assemblage du POM **III.L.1**, lequel présente un angle de 60° entre ses vecteurs de coordination, dirigé par le motif de coordination linéaire $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ a été choisi pour former l'espèce triangulaire moléculaire **V.T.1**.

Tableau V-1. Conditions de synthèse de V.T.1 et résultats.

Entrée	Conditions Ratio POM / Pd, T, solvant, Conc., traitement de la réaction	Résultats	Conclusions
E1	Conditions similaires à référence (10) 1/1 ; t.a. ; CH ₃ CN sec ; 4 mM ; précipitation à l'éther puis acétone : pâte (sous vide quelques minutes, solide microcristallin)	<i>RMN</i> ¹ <i>H</i> multiples espèces dont une espèce complexée majoritaire (pas de différence entre 1h et 31h à t.a. ; 10% py non complexé) <i>GPC</i> 3 pics	Chauffage nécessaire pour faire progresser la réaction.
E2	(a) 1/1 ; 80°C ; CH ₃ CN sec ; 8 mM (b) après 16h à 80°C, précipitation d'un solide (c) évaporation CH ₃ CN ; DMAc ; environ 5 mM ; 80°C pendant 2 jours ; précipitation à l'éther puis acétone : pâte (sous vide quelques minutes, solide microcristallin, faible solubilité*) * DMSO décomplexe le POM du Pd à hauteur de 50% en quelques heures	<i>RMN</i> ¹ <i>H</i> (a) ressemble à E1 multiples espèces dont une espèce complexée majoritaire (c) nouvelle espèce très symétrique (espèces très minoritaires 5-10%) <i>ESI-MS</i> triangle + fragments <i>AE</i> ratio Pd/POM 1/1 <i>XRay</i> microcristallin, aspect de blocs, pas de diffraction (perte problématique de solvant ou amorphe) <i>GPC</i> 3 pics <i>PGF-NMR</i> l'espèce majoritaire est unique	Cf. discussion
E3	1/2 ; 80°C ; CH ₃ CN sec ; ≈ 25 mM ; au cours de l'addition à chaud un précipité (insoluble par redissolution dans CH ₃ CN), se forme ; 1h à 80°C	<i>RMN</i> ¹ <i>H</i> une espèce majoritaire (75%), la similaire à celle observée dans E2(a) ; une des espèces minoritaires est celle de E2(c) .	Cf. discussion
E4	1/1 ; 80°C ; DMAc ; 10 mM ; 4j	<i>RMN</i> ¹ <i>H</i> Idem E2 après 2j dans DMAc <i>GPC</i> 2 pics	Cf. discussion

La réaction **E1**, suivie par RMN ^1H , ne montre pas d'évolution à t.a. entre 1h et 31h. On observe les pics correspondants à un motif pyridyle non-complexé (10%) et plusieurs complexes. On décide de pousser la réaction par chauffage à 80°C (réaction **E2**). La réaction **E2**, suivie par RMN ^1H , montre une progression plus rapide vers un mélange d'espèces de complexité croissante (Figure V-15). Après plusieurs heures à 80°C dans CH_3CN , un précipité se forme. On poursuit le chauffage pendant 2j sans observer de changements visuels. Après cette période, nous nous attendions à observer, par la formation de ce précipité, l'existence d'une espèce de complexation unique. Cependant, la complexité du mélange nous a conduit à conclure que les intermédiaires de complexation ont précipité dans CH_3CN . Pour éviter cela, nous avons repris le mélange dans DMAc et avons chauffé pendant 2j supplémentaires. A la fin de cette période, nous avons pu observer en RMN ^1H la formation d'une espèce symétrique majoritaire (sa formation est estimée à plus de 90%).

La comparaison des spectres RMN ^1H de **E1** et **E2** (Figure V-16) montre que **E2** permet de pousser la complexation vers un produit très majoritaire qui n'est pas présent dans **E1**. Cette apparente sélectivité est encourageante en ce qui concerne la preuve de la formation de **V.T.1** mais doit être confirmée par la combinaison d'autres techniques (en raison des formations compétitives – *vide supra*).

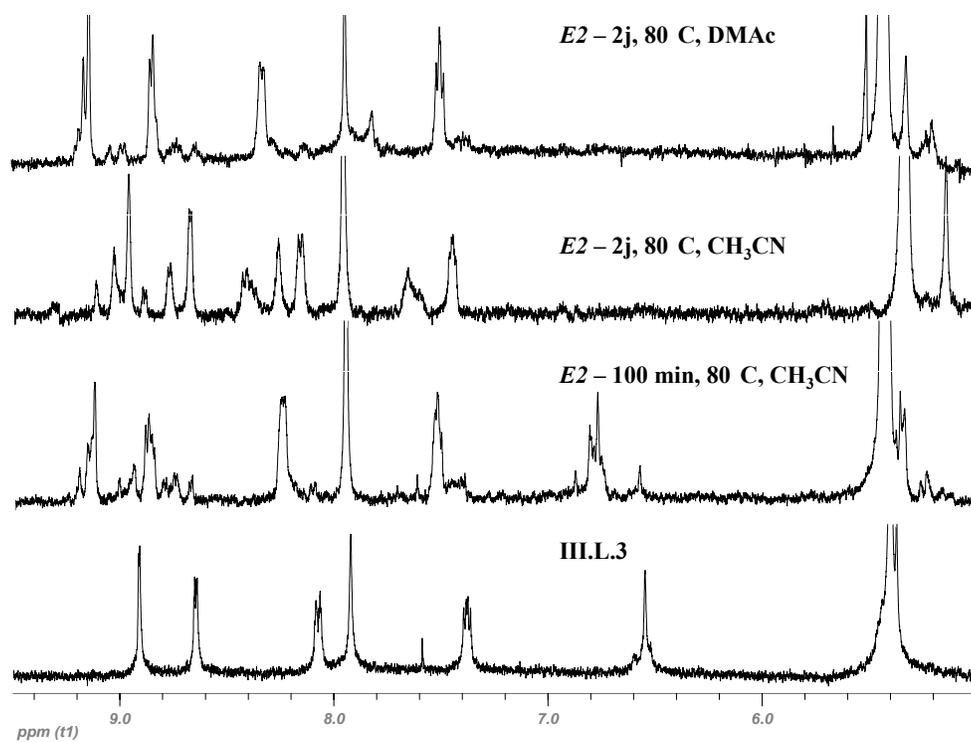


Figure V-15. Suivi de l'évolution de *E2* au cours du temps par RMN ^1H .

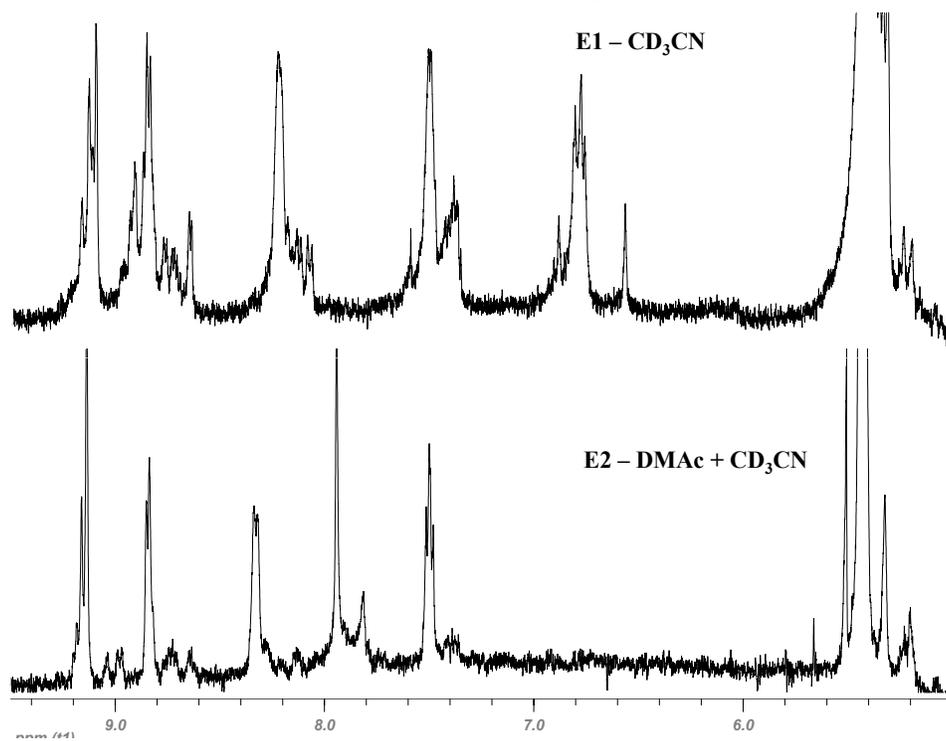


Figure V-16. Comparaison *E1* et *E2* : spectres RMN ^1H enregistrés à 400 MHz.

Pour identifier le produit de complexation obtenu dans les conditions *E2*, nous avons eu recours à la spectrométrie de masse, laquelle a confirmé

l'existence de l'espèce trimère $\text{TBA}[(\text{III.L.1})_3(\text{PdCl}_2)_3]^{5-}$ (Figure V-17) ainsi que des fragments $[(\text{III.L.1})]^{2-}$, $[(\text{III.L.1})(\text{PdCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2-}$, $[(\text{III.L.1})_2(\text{PdCl}_2)]^{4-}$ et un agrégat $\text{TBA}_6\text{H}_2[(\text{III.L.1})_6(\text{PdCl}_2)_6]^{4-}$ (pic de très faible intensité) (Annexe C).

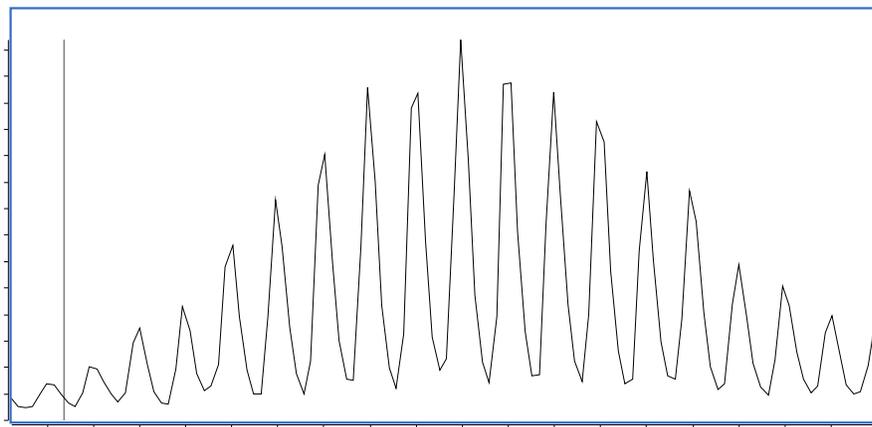


Figure V-17. Distribution isotopique expérimentale de l'espèce trimère $\text{TBA}[(\text{III.L.1})_3(\text{PdCl}_2)_3]^{5-}$ (la superposition avec la distribution isotopique théorique n'a pas été possible en raison d'un « problème de logiciel ». La masse exacte expérimentale pour $\text{C}_{76}\text{H}_{102}\text{N}_{13}\text{O}_{63}\text{Cl}_6\text{V}_{18}\text{Pd}_3$ (chargé 5-) est de : 729.7932 ; la masse exacte calculée est : 729.8070.

De plus, l'analyse élémentaire du solide microcristallin obtenu a confirmé un ratio $\text{POM} / \{\text{PdCl}_2\}$ 1/1. Ce solide n'a montré aucune diffraction en rayons X (perte du solvant ou solide amorphe). Nos essais de cristallisation (diffusion Et_2O , toluène) n'ont pas abouti à la formation de cristaux de taille suffisante pour la diffraction en rayons X.

Pour essayer de séparer, quantifier et identifier les espèces présentes, nous avons entrepris des mesures GPC (travail effectué par M. Pierre Ménard-Tremblay, agent de recherche à l'Université de Montréal). Les résultats sont résumés dans le Tableau V-2. Les échantillons de POMs $\text{TBA}_5[\text{H}_4\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}]$ et **III.L.1** nous ont servi de modèles/standards (leur identification et leur pureté ne faisant pas de doute pour nous). Ils présentent une belle courbe gaussienne relativement étroite (Figure V-18). Les indices de polydispersité obtenus sont respectivement 1.05 et 1.02, confirmant leur stabilité respective sur la colonne. **III.L.1** "monomérique" présente, comme prévu, un temps de rétention plus long que la structure de Dawson qui est plus volumineuse.

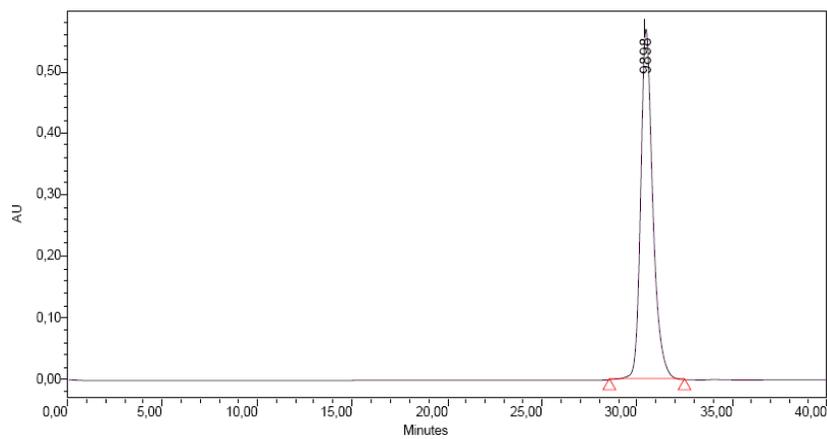
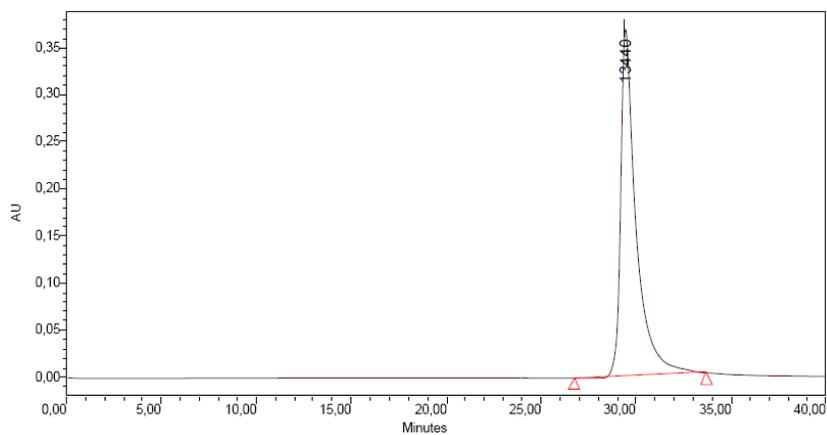


Figure V-18. Chromatogrammes obtenus pour TBA₅[H₄P₂W₁₅V₃O₆₂] (en haut), $t_{ret} = 29.4$ min ; et pour III.L.1 (en bas), $t_{ret} = 30.4$ min.

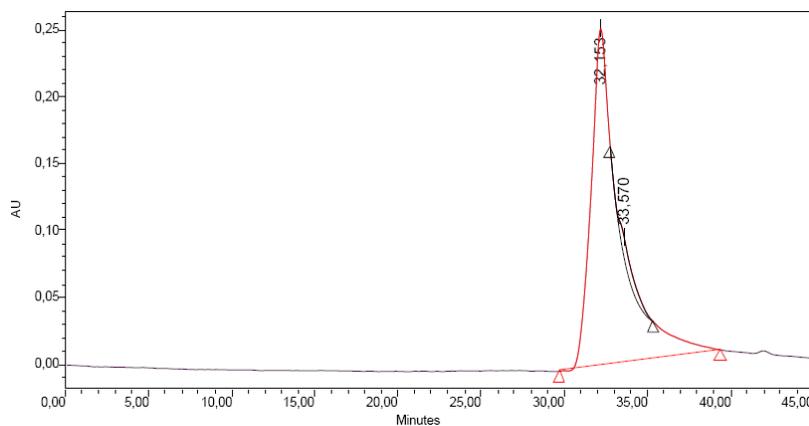


Figure V-19. Chromatogramme obtenu pour V.R.4, montrant un t_{ret} à 32.1 min.

Les échantillons issus des réactions *E1* et *E2* (après traitement) montrent trois pics aux temps de rétention distincts (*i.e.* de poids moléculaires/volumes distincts – Figure V-20). Les intensités relatives

observées dépendent du coefficient d'absorption molaire de l'espèce en question (détecteur UV), lequel est considéré relativement similaire d'une espèce à l'autre ([POM], [POM+Pd], [triangle], [polymère]). Les réactions **E1** et **E2** présentent des caractéristiques quasi-identiques (même en ce qui concerne les intensités relatives observées pour chaque pic), amenant à conclure que l'ensemble d'espèces formées dans ces deux conditions est similaire. L'échantillon **E4** présente un profil général différent, en ce qui concerne les intensités relatives : le pic le plus retenu est plus intense que dans **E1** et **E2**, tandis que le pic à $t_{\text{ret}} = 28$ min n'est quasiment plus visible.

Ces premières observations pour **E1-E3**, nous ont d'abord laissé penser que le complexe $[\text{PdCl}_2(\text{solvant})_2]$ est élué au temps de rétention le plus élevé ($t_{\text{ret}} = 32$ min ; confirmé par injection du précurseur - Figure V-19), tandis que le pic à $t_{\text{ret}} = 30$ min correspondrait au POM monomérique **III.L.1** (selon le témoin ; pour discuter cette observation du POM de départ *vide infra*). Le pic observé au temps de rétention le plus faible ($t_{\text{ret}} = 28$ min) correspondrait alors à une espèce de poids moléculaire significativement plus élevé, en l'occurrence une espèce cyclique ou un polymère. Cependant, l'établissement d'une courbe de calibration, basée sur des composés analogues, est nécessaire pour confirmer ces attributions et déterminer le poids moléculaire correspondant à chaque pic. Ce travail est actuellement en cours par M. Pierre Ménard-Tremblay de l'Université de Montréal.

Selon les résultats GPC préliminaires, on aurait le POM monomère comme espèce majoritaire en solution. Mais la RMN montre clairement que ce n'est pas le cas. Nous avons alors décidé d'étudier plus en détail ce genre de systèmes par GPC.

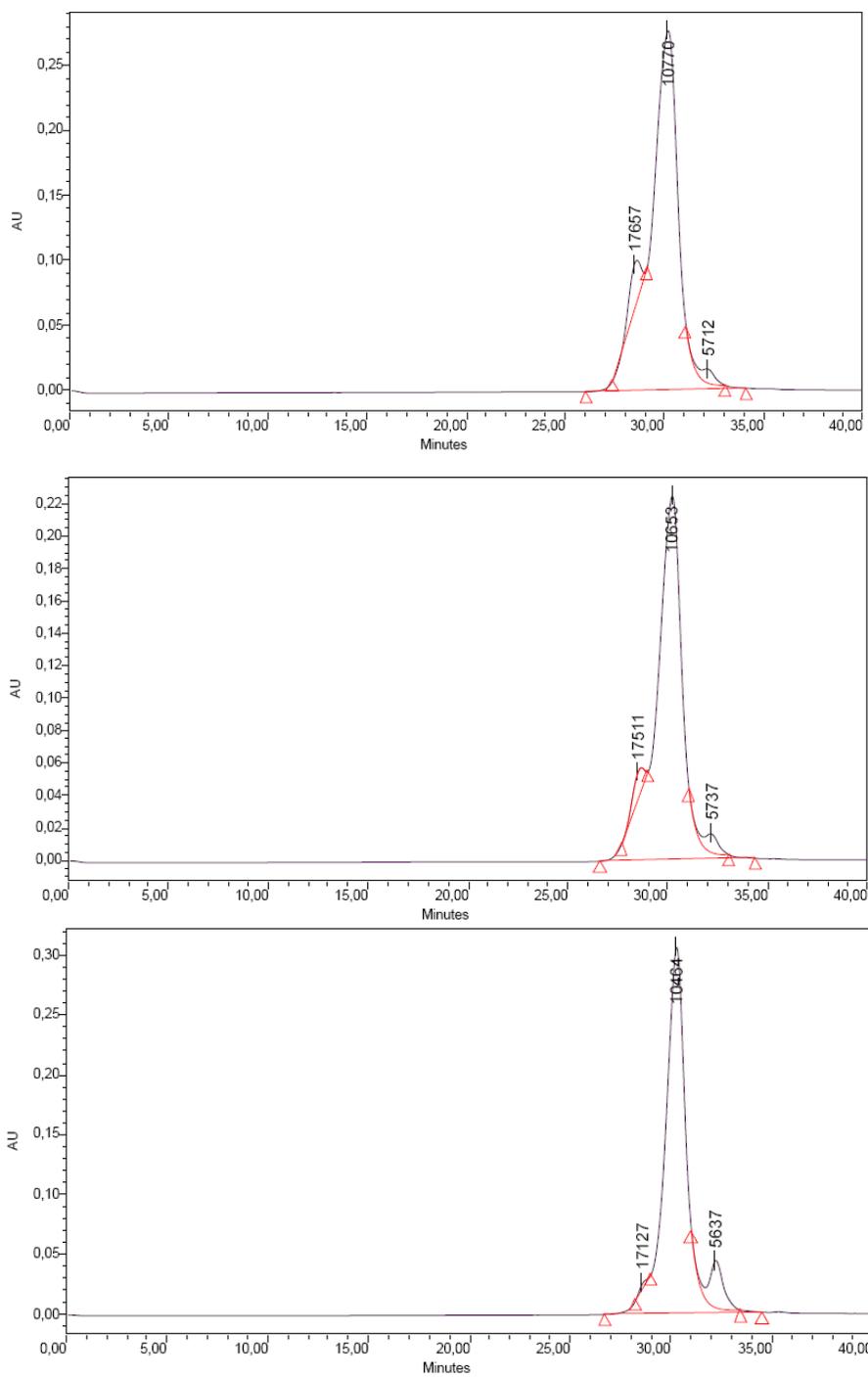


Figure V-20. Chromatogrames obtenus pour E1 (en haut), $t_{ret} = 28.4 / 30.1 / 32.1$ min ; E2 (au milieu), $t_{ret} = 28.4 / 30.2 / 32.1$ min ; et E4 (en bas), $t_{ret} = 28.5 / 30.2 / 32.2$ min.

Tableau V-2. Résultats des analyses GPC quant à la formation de V.T.1.

Entrée	Observations	Conclusion
TBA ₅ [H ₄ P ₂ W ₁₅ V ₃ O ₆₂]	1 seule espèce à $t_{ret} = 29.4$ min	Stabilité confirmée. Identification connue : peut servir de standard de calibration et de témoin.
III.L.1	1 seule espèce à $t_{ret} = 30.4$ min.	Stabilité confirmée. Identification connue : peut servir de standard de calibration et de témoin.
E1	3 pics distincts à $t_{ret} = 28.4 / 30.1 / 32.1$ min	Séparation des pics. Motif similaire à E2 . Il est difficile de croire qu'il reste du Pd libre, après traitement. Le pic majoritaire est similaire à III.L.1 . Existence d'un pic à plus haut poids moléculaire.
E2	3 pics distincts à $t_{ret} = 28.4 / 30.2 / 32.1$ min	Idem E1 .
E3	2 pics distincts à $t_{ret} = 30.2 / 32.2$ min	Similaire à E1-2 à l'exception de la quasi-disparition du pic à 28.4 min.

Approche parallèle numéro 1 : étude comparative avec des polymères de coordination POM-Pd

Dans le but de déterminer si la réaction **E2** a permis de former une espèce cyclique ou un polymère, nous avons cherché à synthétiser un polymère de coordination analogue, décrit par Favette au cours de sa thèse dans l'équipe POM.10 Nous souhaitons comparer le comportement du polymère **V.P.1** à celui du solide obtenu en **E2**. Favette a rapporté les caractéristiques suivantes pour ce type de polymères (Tableau V-3).

Tableau V-3. Caractéristiques des polymères POM-Pd rapportées par Favette.¹⁰

Technique d'analyse	Observations
RMN	Chauffage 30 min dans CH ₃ CN, complexation totale (1 équiv.).
IR	Identique entre POM de départ et POM complexé avec Pd(II) (entre 4000-500 cm ⁻¹).
AE	Ratio POM/Pd 1/1.
Comportement macroscopique	Gels transparents obtenus par vieillissement des solutions de CH ₃ CN. Le solide obtenu par précipitation à l'éther est très peu soluble dans CH ₃ CN, insoluble dans les autres solvants.
Microscope Polarisé	Gels vieillis (après synérèse, <i>i.e.</i> expulsion du solvant) sont transparents et biréfringents (stabilité sur plusieurs années).
MEB, TEM	Aucune structure caractéristique.

V.P.1 analysé en ESI-MS a donné un spectre de fragments quasi-identique à celui de **E2**, à quelques exceptions près : pour le polymère, on n'observe pas le pic correspondant au triangle TBA[(**III.L.1**)₃(PdCl₂)₃]⁵⁻. Cette observation nous a confirmé que ce pic n'était pas issu de la fragmentation fortuite d'une espèce polymérique, sans toutefois exclure la présence de polymères dans le solide **E2**.

Nous avons alors cherché à utiliser **V.P.1** comme témoin en GPC, pour prouver que ces assemblages sont stables sur la colonne et sous ces conditions, en particulier la liaison de coordination Pd-N. Cependant, on observe encore une fois un pic majoritaire à $t_{ret} = 32$ min (Figure V-21). Le profil du chromatogramme obtenu est quasi-identique aux profils des chromatogrammes précédents, et le pic majoritaire semble être attribuable à **III.L.1(4)**.

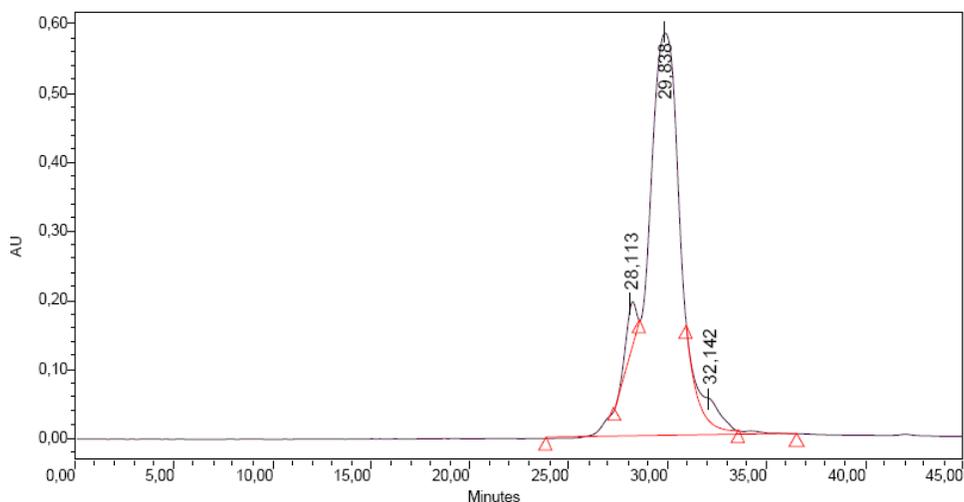


Figure V-21. Chromatogramme obtenu pour V.P.1, $t_{\text{ret}} = 28.1 / 29.8 / 32.1$ min.

Deux explications sont ici possibles : (i) le polymère et les autres espèces de coordination ne sont pas stables (au niveau de la liaison de coordination Pd-N) dans les conditions utilisées, conduisant à **III.L.1** décomplexé ; (ii) les conditions utilisées ne sont pas encore atteintes pour différencier les espèces de complexation de manière non-équivoque. En effet, les colonnes utilisées sont adaptées à la séparation de polymères organiques. Donc on peut imaginer que les différents oligomères de coordination ont la même affinité pour le support.

Il nous faut tester ces deux hypothèses, en utilisant des colonnes capables de séparer des espèces de poids moléculaires plus faibles, avant de pouvoir conclure sur ces expériences GPC. Cependant, il est clair que le POM ne subit pas de dégradation ou de complexation sur la colonne, contrairement aux autres techniques de séparation testées en vain (chromatographie sur gels de silice, Sephadex® LH-20). Nous disposons donc maintenant d'une technique à perfectionner en vue de séparer des mélanges réactionnels issus de complexations.

Une expérience préliminaire de PFG-NMR conduite sur le produit issu de la réaction **E2** a montré que le produit majoritaire appartient à une seule espèce. Son coefficient de diffusion a été évalué à $D = 3.5-4.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans un mélange de DMAc et CD_3CN (concentration indéterminée de l'échantillon). Nous envisageons de refaire l'expérience et d'établir une

courbe de calibration nous permettant de déterminer la taille (*via* le rayon hydrodynamique) et le poids moléculaire de cette espèce.

Nous avons également tenté, en vain, de faire des composés intermédiaires dans l'assemblage du triangle POM/Pd (en variant le ratio POM/Pd) pour deux raisons : (i) ces complexes nous auraient servi de modèles dans notre étude et nous auraient vraisemblablement aidé à trancher entre un polymère ou une espèce cyclique ; (ii) ils auraient constitué des briques élémentaires intéressantes pour l'assemblage d'édifices mixtes.

Approche parallèle numéro 2 : étude comparative avec des assemblages oligomériques de ligands purement organiques

Dans le but de trancher quant à la formation d'un triangle, nous nous sommes intéressés aux conditions de formation : (i) d'un complexe bis-pyridyl modèle **V.R.8** ; (ii) d'un triangle dans le cas d'un ligand purement organique possédant un angle de 60° entre vecteurs de coordination d'un ligand, tel que la 4,7-phénanthroline. Ce ligand a démontré la possibilité de faire de tels assemblages avec Pd(II).^{34,35} Cependant, à ce jour et à notre connaissance, rien n'a encore été décrit en ce qui concerne l'assemblage de ce ligand et de ce précurseur PdCl₂(CH₃CN)₂ neutre.

La synthèse du complexe modèle **V.R.8** est réalisée dans CH₃CN (environ 5 mM) à t.a (Figure V-22). La solution de **V.R.4** est ajoutée lentement goutte à goutte à la solution de ligand. La coloration vire progressivement vers le jaune pâle et ce n'est que vers la fin de l'addition qu'un solide se forme (après traitement : 78% ; caractérisations en Annexe C). Une comparaison des spectres RMN ¹H de **V.R.8** et **V.T.1** montre que les déplacements chimiques observés des cycles aromatiques sont identiques.

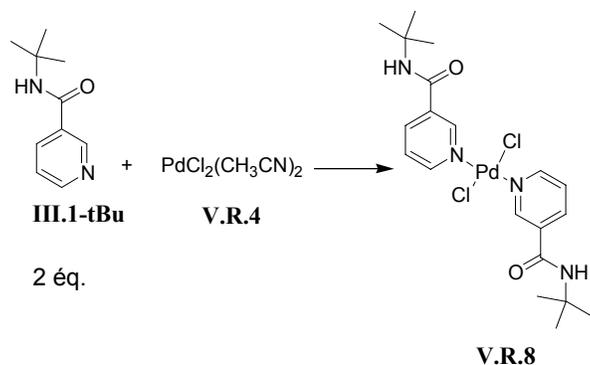


Figure V-22. Synthèse de V.R.8 pour modéliser la complexation du motif $\{\text{PdCl}_2\}$ par un POM-3-py.

En conclusion, le modèle V.R.8 nous confirme la bis-complexation du Pd dans la tentative *E2* de formation du triangle avec le POM.

Après ce premier modèle de complexation, nous nous sommes intéressés à la formation de V.T.2 comme modèle d'assemblage en triangle (Figure V-23). La formation d'autres espèces oligomériques cycliques et d'un polymère de coordination V.P.2 pourrait intervenir, selon les conditions de synthèse adoptées.

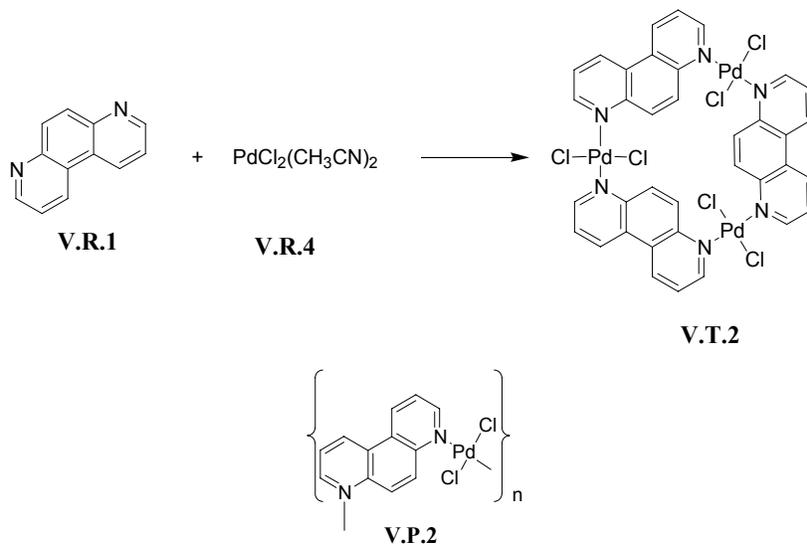


Figure V-23. Formation du triangle V.T.2 (à gauche), modèle de la formation d'un triangle, et son polymère de coordination V.P.2 (à droite), dont la formation entre en compétition avec celle du triangle.

Le Tableau V-4 assemble les différentes conditions utilisées pour tenter d'optimiser la formation de V.T.2, par rapport aux autres éventuels sous-produits.

Tableau V-4. Conditions de synthèse pour V.T.2.

Entrée	Conditions Ratio V.R.1 / Pd, T, solvant, Conc., traitement de la réaction	Résultats	Conclusions et Commentaires
E11	<i>Conditions inspirées de référence (34) (ratio, solvant, gamme de concentration)</i> 1/1 ; t.a. ; acétone ; 1 M ; addition goutte à goutte d'une solution de Pd à une solution de ligand conduit à la précipitation quasi-instantanée et progressive d'un solide. Chauffage à 50°C pendant 30 min ne change rien en RMN ¹ H et à l'aspect général.	RMN ¹ H complexation, 1 espèce symétrique ESI-MS [triangle + Na] ⁺ AE triangle·4H ₂ O XRay N/A	Cf. discussion
E12	1/1 ; t.a. ; acétone ; 1 M ; addition goutte à goutte d'une solution de Pd à une solution de ligand conduit à la précipitation quasi-instantanée et progressive d'un solide.	GPC Similaire à E11	Cf. discussion
E13 (<i>idem</i> E12 , <i>échelle</i> × 10)	1/1 ; t.a. ; acétone ; 1 M ; addition goutte-à-goutte (sur 30 min) d'une solution de Pd à une solution de ligand conduit à la précipitation progressive d'un solide.	-	<i>Soxhlet</i> (DMAc) échec : particules de Pd(0)
E14	1/1 ; 40°C ; acétone ; 0.6 mM (synthèse « haute dilution »); addition goutte-à-goutte (sur 45 min) d'une solution de Pd et d'une solution de ligand à acétone. La précipitation est très progressive. Agitation 2 jours à t.a.	RMN ¹ H aucun signal après 4h d'acquisition	Cf. discussion
E15	1/1 ; t.a. ; DMAc ; 7	RMN	Cf. discussion

	mM ; addition goutte-à-goutte d'une solution de Pd à solide. Centrifugation, trituration.	1H complexation, 1 espèce symétrique – 30 min acquisition (Figure V-24) AE à faire	
--	---	---	--

Les techniques de caractérisation standard telles la RMN 1H et l'AE, bien que confirmant la complexation du métal (Figure V-24), ne nous permettent pas de distinguer un triangle d'une espèce oligomérique macrocyclique ou d'un polymère. Pour faire cette distinction (plus ou moins quantitative selon les techniques) nous avons eu recours à la spectrométrie de masse (ESI-MS), à la spectroscopie (IR et Raman ; PFG-NMR s'est révélée inadaptée en raison de la très faible solubilité des espèces de complexation) et à la chromatographie (GPC) (résultats rassemblés dans le Tableau V-6).

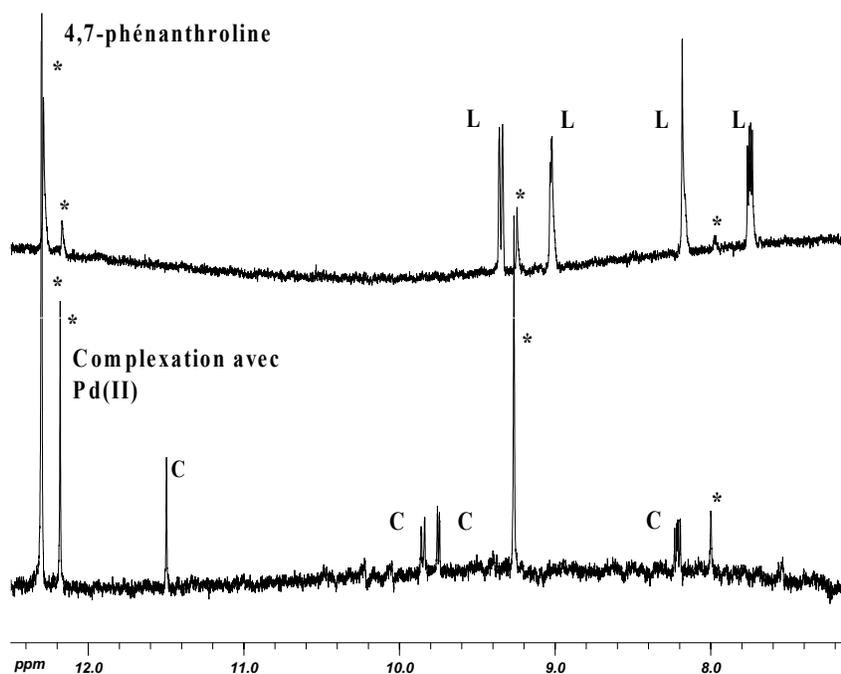


Figure V-24. Spectres RMN 1H du ligand libre 4,7-phénanthroline V.R.1 (en haut) et du produit de complexation avec Pd (II) (entrée E15 - en bas), dans DMAc/CD₃CN 6/1. Les pics du ligand (L) et du complexe (C) sont ici indiqués. Une impureté dans le DMAc est indiquée par un astérisque.

L'analyse par ESI-MS a établi l'existence de **V.T.2** (entrée *E11*) sous la forme $[M + Na]^+$ ce qui s'est révélé surprenant au prime abord. En effet : (i) les ions Na^+ sont présents à l'état de traces dans le système d'analyse et proviennent uniquement des solvants commerciaux ; (ii) le mode d'ionisation observé ici diffère de celui observé précédemment pour les complexes métalliques possédant des ligands chloro (Pd(II), Ru(II), Ru(III)) (cf. Annexe C) : on observait habituellement la perte d'un ligand Cl^- . D'abord intrigués par la formation de cet adduit cationique, nous avons ensuite envisagé la possibilité de la formation d'adduit par effet électrostatique de type ion-dipôle entre les ligands chloro et l'ion Na^+ : la complexation de Na^+ serait ainsi favorisée par la « couronne » formée par trois ligands chloro pointant du même côté du plan formé par le triangle.

Fujita *et al.* ont rapporté la formation de structures de type « couronne » (ou « bol ») à partir de **V.R.1** (Figure V-25),³⁵ lesquelles, positivement chargées, ont démontré la complexation d'anions et de molécules neutres dans la cavité (la complexation de SO_4^{2-} a été suivie par titration RMN 1H , par exemple).³⁶

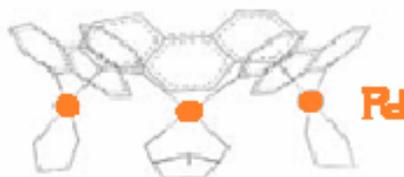


Figure V-25. Structure en forme de « couronne » obtenue par complexation de **V.R.1** avec $[Pd(NO_3)_2(en)]$ dans l'eau à t.a (référence 35).

Nous avons donc cherché à rationaliser le comportement en solution (et dans les conditions de ESI-MS) de cet adduit, en présence de divers autres ions. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau V-5.

Tableau V-5. Observations en ESI-MS en présence du sel AB. Les conditions expérimentales de MS ont été maintenues identiques d'une injection l'autre.

Sel AB	Observation en mode positif	Observation en mode négatif
aucun	$[M + Na]^+$	$[M + Cl]^-$
TBACl	pas d'adduit avec Na^+ , ni TBA^+	-
TBABr	pas d'adduit avec Na^+ , ni TBA^+	-
TBAI	pas d'adduit avec Na^+ , ni TBA^+	pas d'adduit avec Cl^- , ni I^-
TBANO ₃	pas d'adduit avec Na^+ , ni TBA^+	pas d'adduit avec Cl^- , ni NO_3^-

NaBF ₄	Pas de signaux. On devrait avoir davantage de [M + Na] ⁺ mais agrégations multiples	Pas de signaux
NH ₄ BF ₄	Aggrégations multiples et polymères	Aggrégations multiples et polymères
KPF ₆	[M + Na] ⁺ (minoritaire) et [M + K] ⁺ (majoritaire)	pas d'adduit avec Cl ⁻ , ni PF ₆ ⁻
AgCF ₃ CO ₂	pas d'adduit avec Na ⁺ mais fragments issus de la déshalogénéation [M - PdCl ₂ + Na] ⁺	[M + Cl] ⁻

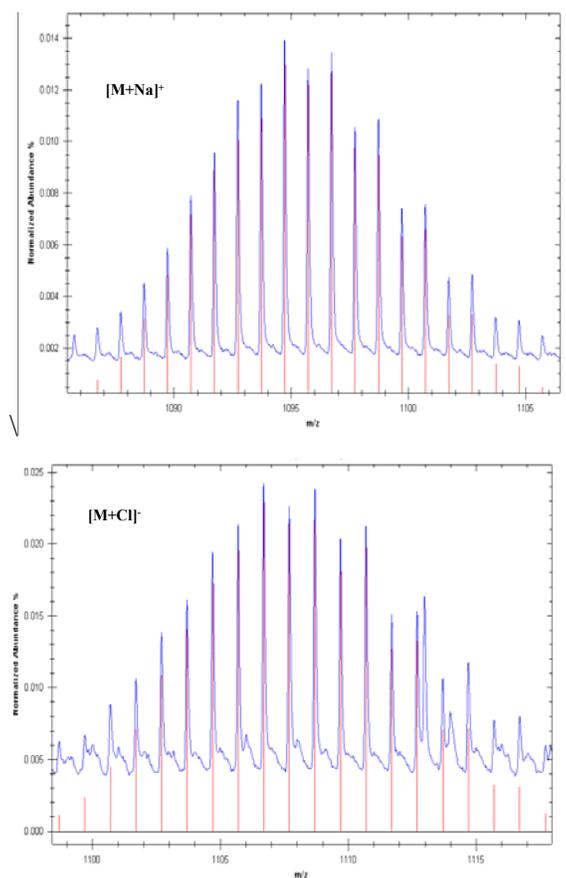


Figure V-26. Superposition des patrons expérimentaux (en bleu) et des patrons théoriques (en rouge) montrant les adduits de V.T.2 avec Na⁺ et Cl⁻ en modes positif et négatif, respectivement.

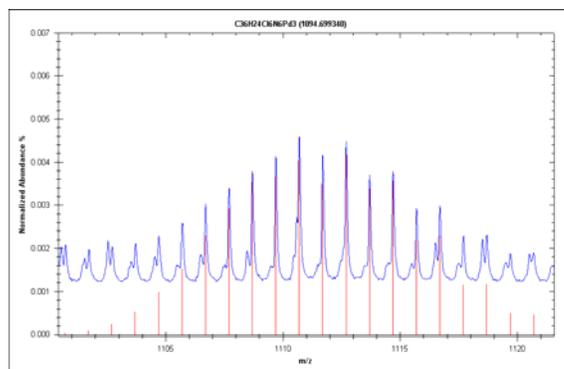


Figure V-27. Superposition des patrons expérimentaux (en bleu) et des patrons théoriques (en rouge) montrant les adduits de V.T.2 avec K^+ en mode positif.

En conclusion, l'étude ESI-MS : (i) a confirmé l'existence de l'espèce triangle ; (ii) n'a pas permis d'observer de polymères (la très faible solubilité et capacité d'ionisation en sont peut-être la cause) ; (iii) a révélé la capacité de former des adduits avec les ions Na^+ et Cl^- présents en faibles quantités (Figure V-26) ; (iv) a révélé la capacité de former des adduits avec K^+ en compétition avec Na^+ (une forte affinité pour Na^+ est constatée ; Figure V-27). Aucun adduit de sodium ou de chlorure n'a pu être observé en présence d'halogénures de TBA^+ , ce qui peut être dû à une neutralisation des espèces ioniques (formation de paires d'ions plus ou moins fortes, lesquelles peuvent ne plus être détectées sous ces conditions de MS). Dans le cas des sels de BF_4^- , nous avons observé des signaux caractéristiques d'adduits multiples et de polymères, (il ne nous a pas été possible d'en faire une attribution).

En conclusion, les résultats de cette étude MS seraient en faveur d'une espèce triangulaire *neutre* comportant une « cavité » capable d'accueillir à la fois des cations et des anions possédant un rayon ionique compris entre 116 pm et 167 pm.³⁷

Les résultats GPC pour la formation de **V.T.2** sont réunis dans le Tableau V-6. Pour tous les échantillons, on observe une espèce qui traîne sur la colonne à $t_{ret} = 40$ min (confirmée comme étant le ligand libre). Au vu de l'absence de ligand libre par RMN 1H , nous envisageons deux possibilités : (i) une décomplexation sur la colonne; (ii) des conditions d'élution propices aux interactions analyte-phase stationnaire. Nous travaillons à résoudre ce problème.

Tableau V-6. Résultats des analyses GPC conduites pour déterminer la répartition des espèces

Entrée	Observations	Conclusions
<i>E11</i>	Un pic majoritaire à $t_{\text{ret}} = 30.9$ min et un pic minoritaire à $t_{\text{ret}} = 31.7$ min	Mélange de deux produits en quantités indéterminées (faible séparation)
<i>E13</i>	Un pic minoritaire à $t_{\text{ret}} = 30.8$ min et un pic majoritaire à $t_{\text{ret}} = 31.5$ min	Mélange de deux produits en quantités indéterminées (faible séparation)
<i>E15-insoluble DMac</i>	Deux pics à $t_{\text{ret}} = 31.2$ min et $t_{\text{ret}} = 39.8$ min	Correspond vraisemblablement au triangle (avec un autre produit traînant)
<i>E15-soluble DMac</i>	Un pic majoritaire à $t_{\text{ret}} = 31.2$ min	Correspond vraisemblablement au triangle, presque pur.

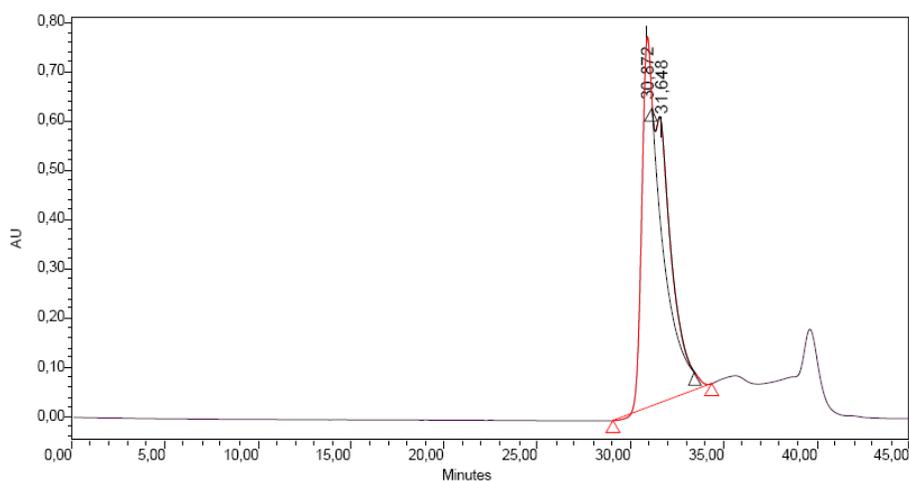


Figure V-28. Chromatogramme obtenu pour *E11*.

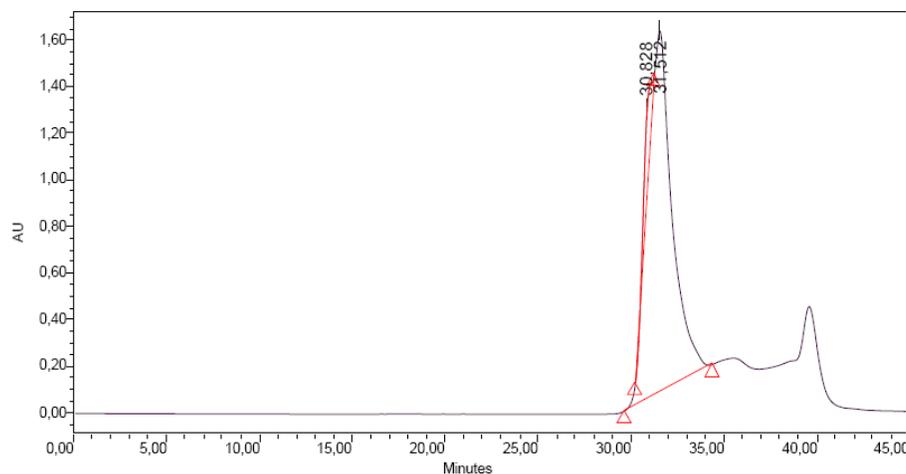


Figure V-29. Chromatogramme obtenu pour *E13*.

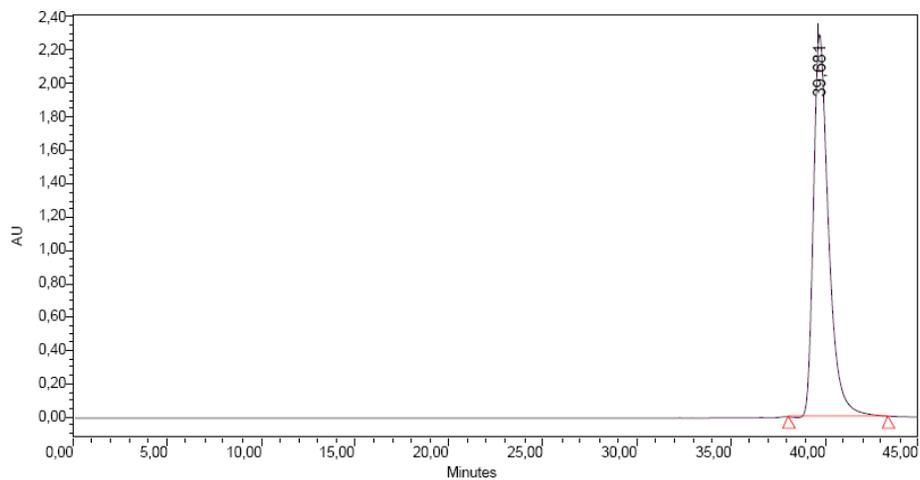


Figure V-30. Chromatogramme obtenu pour le ligand libre V.R.1, $t_{ret} = 39.7$ min.

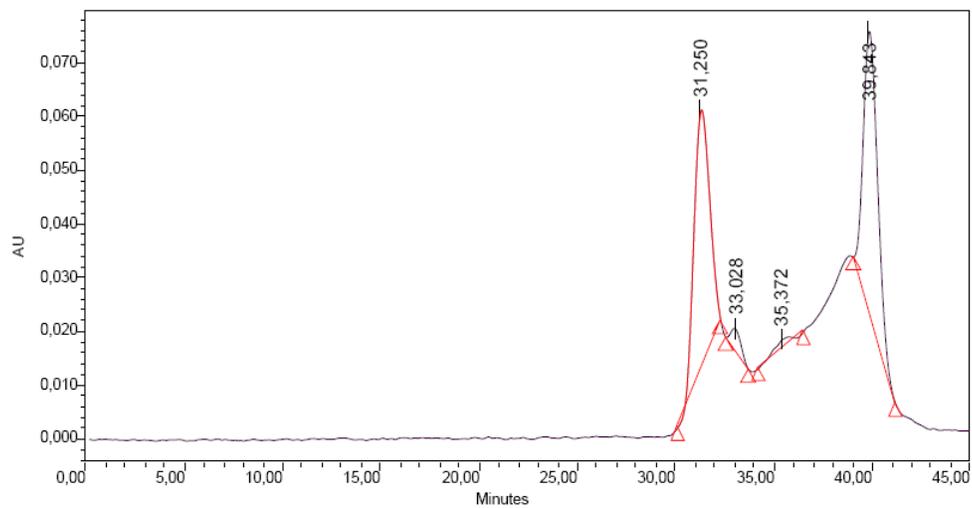


Figure V-31. Chromatogramme obtenu pour *E13*-insoluble DMAC.

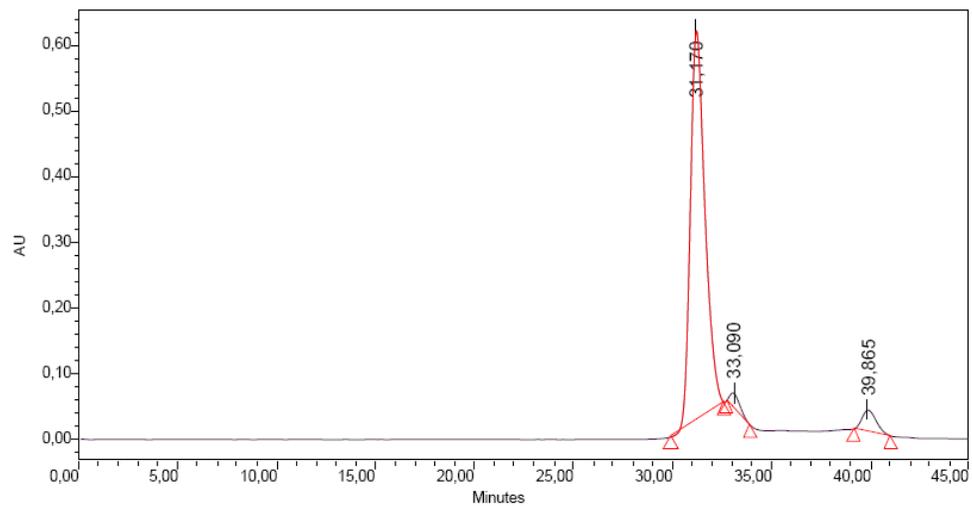


Figure V-32. Chromatogramme obtenu pour *E13*- soluble DMAC.

Pour confirmer une structure triangulaire (vs. une structure polymérique), le Dr. Hans Hagemann (Université de Genève) nous a suggéré de faire de l'IR. Par ailleurs, Hupp *et al.* ont rapporté le « splitting » d'une bande de vibration CO dans des rectangles de Re(I) dont la symétrie locale d'une arête se différencie de la symétrie locale du coin (respectivement C_{2v} vs. D_{2h} , dans cet exemple ; Figure V-33).³⁸ Dans notre cas de triangle **V.T.2**, l'arête possède une symétrie locale D_{2h} (environnement du Pd(II)) tandis que la symétrie globale est D_{3h} . Dans ce cas, on ne s'attend pas à observer un dédoublement de bandes mais plutôt une variation dans des rapports d'intensités, certaines devenant plus permises que d'autres par des distorsions et ruptures de symétrie.

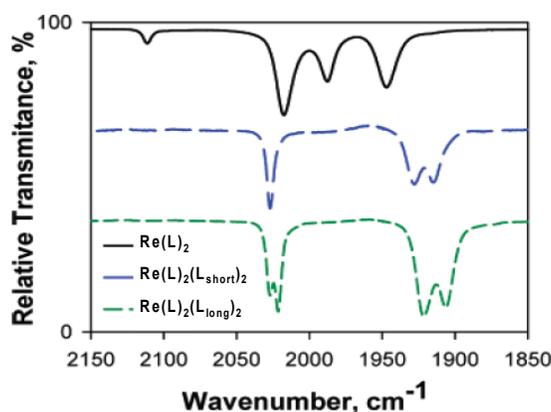


Figure V-33. Spectres IR (enregistré dans THF) de la référence 38 montrant le dédoublement de la bande CO située à plus haute énergie dans les rectangles les plus grands.

Nous avons donc enregistré les spectres des différents produits (**E11-E15**) sur un ATR-FTIR pour nous permettre d'observer également la zone 400-500 cm^{-1} . L'observation des rapports d'intensité s'est révélée relativement peu informative dans cette gamme de fréquences. Pour compléter les observations IR, nous avons enregistré le spectre Raman de ces mêmes échantillons (travail effectué par Mlle Valérie Baslon (doctorante) du groupe du Pr. Christian Reber à l'Université de Montréal). Les résultats (Figure V-34 et Figure V-35) sont en cours d'assignation. Cependant, on voit clairement que d'un échantillon à l'autre, utilisant les mêmes précurseurs, on obtient des bandes Raman différentes, et donc, des structures différentes : le changement le plus frappant étant celui concernant les rapports d'intensités entre les bandes à 300

et 340 cm^{-1} . D'autre part, la luminescence de *E12* est significativement moindre que celle de *E14*. De plus amples investigations sont en cours. Une explication possible serait que la luminescence du complexe serait davantage « quenchée » dans une espèce cyclique que dans un polymère de coordination, en raison de la proximité des chromophores voisins.¹⁸ Les spectres de luminescence enregistrés pour *E14* et *E15-insDMAc* ont également montré un shift du maximum de l'émission de 666 à 678 nm (cf. Annexe C). Des expériences supplémentaires sont envisagées pour déterminer la structure.

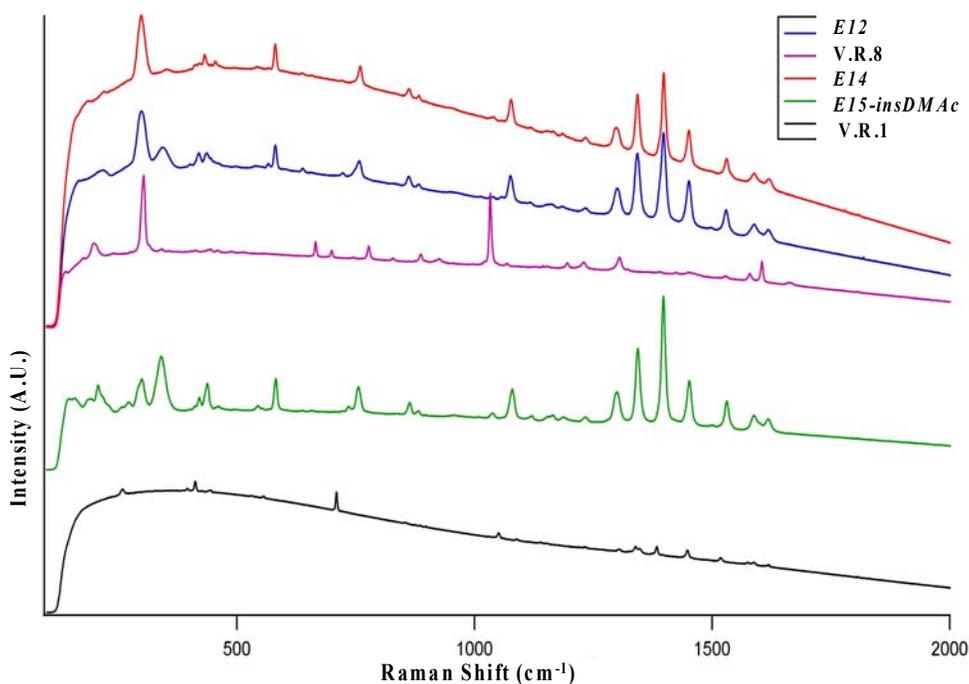


Figure V-34. Spectres Raman enregistrés à t.a. (excitation par laser Infra-Rouge).

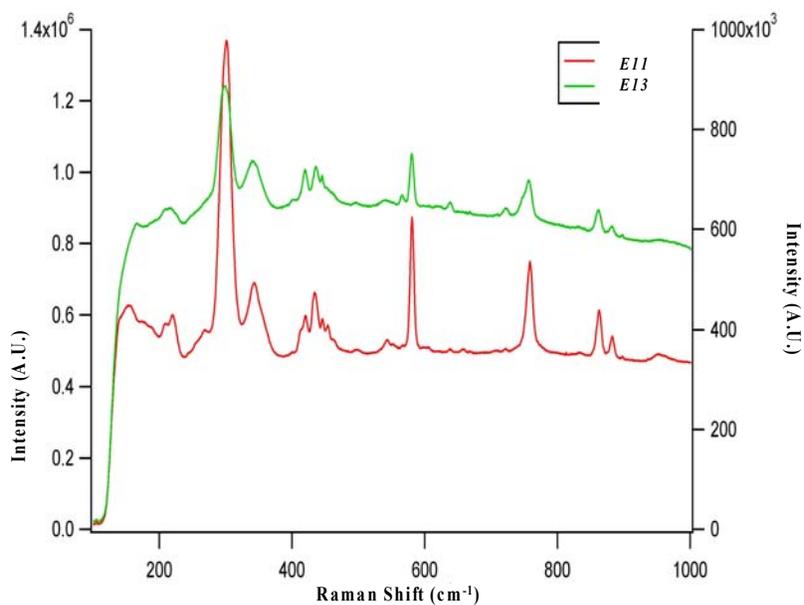


Figure V-35. Spectres Raman enregistrés à t.a. (excitation par laser Infra-Rouge).

V.2.2. Complexation des plateformes POMs avec $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$

L'assemblage de POMs dirigés par le motif $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{BrL}_2]$ (Figure V-36), connu pour la disponibilité de sites de coordination en configurations *fac*, a été commencé par le Dr Clémence Allain pendant son stage postdoctoral dans l'équipe POM en 2008. Le Dr Allain avait d'abord suivi des protocoles décrivant la formation de complexes $[\text{Re}(\text{L})_2(\text{CO})_3\text{Br}]$ (avec L = ligand monodentate de type pyridyl) à partir de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, utilisant la triméthylamine N-oxide (TMNO) comme agent de décarbonylation.³⁹ Des résultats peu concluants ont conduit à l'abandon de cette méthode et

l'utilisation de solvates de THF et d'acétonitrile.⁴⁰

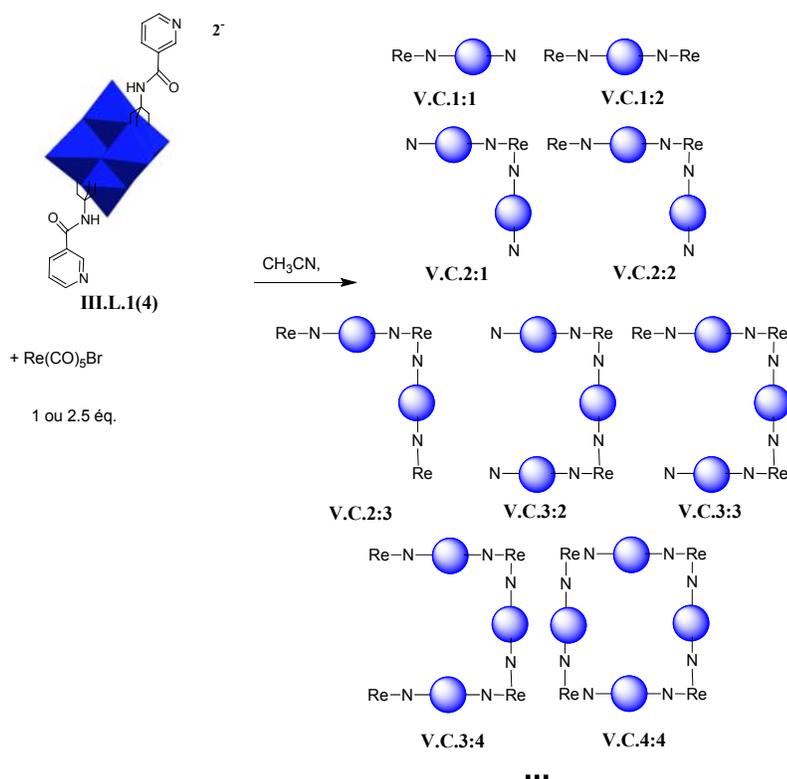


Figure V-36. Conditions de synthèse employées pour l'auto-assemblage de III.L.1(4) par $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$. On dénombre 9 espèces de complexation possibles vers la formation du carré V.C.4:4. En réalité, il y en a davantage, les espèces oligomériques supérieures se dissociant au cours de la réaction, pour donner le produit le plus stable.

Les conditions testées sont réunies dans le Tableau V-7.

Tableau V-7. Conditions testées pour la synthèse de V.C.4:4.

Entrée	Conditions Ratio POM / Re, T, Conc., solvant	Résultats
<i>E21</i> ⁴¹	1/1.03, 80°C, 7.8 mM, (a) CD ₃ CN pendant 24h (b) transfert dans un tube à pression et réaction à 100°C pendant plusieurs jours ⁴²	Deux groupes de signaux : (i) pyridyl libre (à 7.6 et 8.8 ppm) (ii) pyridyl complexé (à 7.8 et 9.1 ppm) Ratio maximum en faveur de (ii) 0.6/1 après plusieurs jours sans évolution.
<i>E22</i>	1/2.5, 100°C, 5.6 mM, CD ₃ CN	Deux groupes de signaux : (i) pyridyl libre (à 7.6 et 8.8 ppm) (ii) pyridyl complexé (à 7.8 et 9.1 ppm) Après 2h, ratio (i)/(ii) est de 1.38/1 Après 3j, ratio (i)/(ii) est de 2.78/1 et solide a commencé à précipiter (échange de contre-ions, mélange des espèces : confirmé par RMN ¹ H dans DMSO- <i>d</i> ₆)
<i>E23</i>	1/2.5, 80°C, 7.4 mM, 20 équiv. TBABr, DMAc/THF 1/1 (schlenk, atmosphère N ₂) ⁴³	Deux groupes de signaux dont un nouveau : (i) pyridyl libre (à 7.6 et 8.8 ppm) (ii) pyridyl complexé (à 7.8 et 9.3 ppm)

Selon les conditions de complexation, on observe la croissance de deux paires de pics, respectivement à (7.8 et 9.3 ppm) et (7.8 et 9.1 ppm). Il reste difficile, de par la symétrie des espèces **V.C.x:y**, d'identifier avec certitude l'une de ces espèces. On s'attend cependant à ce que les espèces cycliques soient favorisées par l'entropie et par le chauffage prolongé du mélange réactionnel. L'analyse ESI-MS a révélé l'existence de **V.C.1:1 (E21)**, **V.C.1:1** et **V.C.1:2 (E22)**. Nous avons tenté de séparer et identifier les espèces présentes dans ces mélanges en utilisant la combinaison des techniques GPC et PFG-NMR.

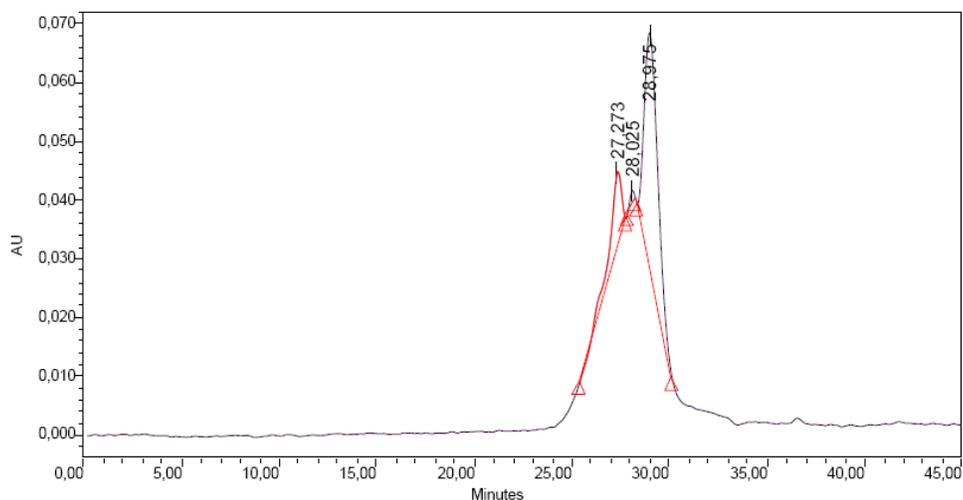


Figure V-37. Chromatogramme obtenu pour *E22* démontrant l'existence d'au moins trois espèces de poids moléculaires distincts. La séparation des espèces est ici envisageable.

D'une part, l'expérience GPC montre la présence d'au moins trois espèces de poids moléculaires distincts (Figure V-37), dont la séparation par GPC préparative est envisageable. D'autre part, l'identification des signaux RMN ^1H propres à chaque espèce nous est nécessaire pour espérer optimiser les conditions de synthèse vers la formation d'une espèce précise. Dans ce but, nous avons réalisé des expériences préliminaires en PFG-NMR : nous avons pu déterminer et classer les familles de signaux dans un ordre de diffusion décroissant. Cette expérience est à refaire avec des échantillons de concentrations déterminées pour pouvoir comparer avec le coefficient de diffusion de **III.L.1**, déterminé par DOSY à $8.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (dans CD_3CN , à 25°C et à 97 mM).

V.3. Conclusion et Perspectives

Les travaux de ce chapitre ont permis d'avancer sur les réactions de complexation de ligands greffés sur des POMs. Les ligands tpy greffés sur le POM **III.A.3** sont capables de complexer $\{\text{PdCl}\}^+$. Cependant, à ce jour, le complexe obtenu ne peut pas encore servir de brique de construction, parce que nous ne disposons pas de conditions permettant d'enlever les chlorures, libérant ainsi un site de coordination.

Par ailleurs, il n'a pas été possible d'isoler et de caractériser totalement un assemblage supramoléculaire discret composé de POM et de $\{\text{PdCl}_2\}$ ou de

{Re(CO)₃Br}. Néanmoins, nous avons clairement démontré la complexation de ces fragments sur les ligands pyridyl de **III.L.1**. Nous avons réussi à optimiser les conditions réactionnelles pour obtenir un produit majoritaire, dont les caractéristiques sont en accord avec la structure cible. Les caractéristiques du triangle **V.T.1** sont le plus avancées. Nous cherchons à lever les doutes qui persistent sur les structures obtenues : (i) en déterminant si les mesures GPC sont adaptées aux systèmes étudiés ; (ii) en tentant de cristalliser nos échantillons ; (iii) en faisant des études spectroscopiques pour obtenir des informations sur la symétrie au sein des structures.

Références du chapitre V

- ¹ (a) Fujita, M. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 417; (b) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853; (c) Dinolfo, P. H.; Hupp, J. T. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3113; (d) Holliday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2022.
- ² Fujita M. "Structure and Bonding" Springer Verlag Berlin Heidelberg **2000**, 96, 178.
- ³ Müller, A.; Kogerler, P.; Dress, A. W. M. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 193.
- ⁴ Kögerler, P.; Tsukerblat, G.; Müller, A. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 21.
- ⁵ Müller, A.; Kögerler, P.; Bögge, H. "Structure and Bonding" Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2000**, 96, 204.
- ⁶ Song, Y.-F.; Long, D.-L.; Cronin, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3900.
- ⁷ Numéro thématique récent sur les MOFs *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38.
- ⁸ Par exemple : Pradeep, C. P.; Long, D. L.; Newton, G. N.; Song, Y. F.; Cronin, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4388.
- ⁹ Par exemple, Rodriguez-Albelo, M. L.; Ruiz-Salvador, A. R.; Sampieri, A.; Lewis, D. W.; Gomez, A.; Nohra, B.; Mialane, P.; Marrot, J.; Sécheresse, F.; Mellot-Draznieks, C.; Ngo Biboum, R.; Keita, B.; Nadjo, L.; Dolbecq, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16078.
- ¹⁰ Favette, S.; Hasenknopf, B.; Vaissermann, J.; Gouzerh, P.; Roux, C. *Chem. Comm.* **2003**, 2664.
- ¹¹ Kang, J.; Xu, B.; Peng, Z.; Zhu, X.; Wei, Y.; Powell, D. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6902.
- ¹² Kobuke, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2333.
- ¹³ Sun, S.-S.; Lees, A. J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 171.
- ¹⁴ Caulder, D. L.; Raymond, K. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1185.
- ¹⁵ Kumara, A.; Sun, S.-S.; Lees, A. J. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 922.
- ¹⁶ Lee, S.-J.; Hupp, J. T. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1710.
- ¹⁷ Drain, C. M.; Lehn, J.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 2313.
- ¹⁸ Drain, C. M.; Nifiatis, F.; Vasenko, A.; Batteas, J. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2344.
- ¹⁹ Zangrando, E.; Casanova, M.; Alessio, E. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4979 et références citées.
- ²⁰ Derossi, S.; Casanova, M.; Iengo, E.; Zangrando, E.; Stener, M.; Alessio, E. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 11243.
- ²¹ Fujita, M.; Sasaki, O.; Mitsuhashi, T.; Fujita, T.; Yazaki, J.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1535.
- ²² Caspar, J. V.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2104.
- ²³ Slone, R. V.; Hupp, J. P. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5422.
- ²⁴ Song, Y.-F.; Long, D.-L.; Kelly, S. E.; Cronin, L. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9137.
- ²⁵ (a) Schalley, C. A.; Müller, T.; Linnartz, P.; Witt, M.; Schäfer, M.; Lützen, A. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3538; (b) Weilandt, T.; Troff, R. W.; Saxell, H.; Rissanen, K.; Schalley, C. A. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7588.
- ²⁶ Otto, W. H.; Keefe, M. H.; Splan, K. E.; Hupp, J. T.; Larive, C. K. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6172.
- ²⁷ Trois références recensées dans Scifinder en mars 2010 (références 28).
- ²⁸ (a) Lemonnier, J.-F.; Floquet, S.; Kachmar, A.; Rohmer, M.-M.; Bénard, M.; Marrot, J.; Terazzi, E.; Pigué, C.; Cadot, E. *Dalton Trans.* **2007**, 3043; (b) Lokeren, L. K. Cartuyvels, E.; Absillis, G.; Willem, R.; Parac-Vogt, T. *Chem. Comm.* **2008**, 2774; (c) Schäffer, C.; Bögge, H.; Merca, A.; Weinstock, I. A.; Rehder, D.; Haupt, E. T. K.; Müller, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8051.

²⁹ L'affinité avec la phase stationnaire des colonnes tentées précédemment constitue notre problème majeur (cf Chap IV). Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à la GPC.

³⁰ Par exemple, références (10-17) incluses dans la référence (31).

³¹ Graves, C. R.; Merlau, M. L.; Morris, G. A.; Sun, S.-S.; Nguyen, S.-B. T.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2013.

³² (a) Eryazici, I.; Moorefield, C. N.; Newkome, G. R. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1834 ; (b) Sommer, R. D. ; Rheingold, A. L.; Goshe, A. J.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3940.

³³ Les déplacements chimiques observés en RMN ¹H sont similaires à un composé analogue [(4-py-tpy)PdCl]Cl publié : Beves, J. E.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M. ; Schaffner, S. *Inorg. Chem. Comm.* **2007**, 10, 1185. Les signaux sont déblindés suite à la complexation de Pd(II).

³⁴ Hall, J. R.; Loeb, S. J.; Shimizu, G. K. H.; Yap, G. P. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 121.

³⁵ Yu, S.-Y.; Huang, H.; Liu, H.-B.; Chen, Z.-N.; Zhang, R.; Fujita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 686.

³⁶ Ces structures peuvent être optimisées pour que la taille de la cavité et le type d'interactions soit favorable à l'inclusion de l'invité, se traduisant parfois par des changements de couleur. Les applications potentielles sont envisagées en tant que détecteurs chimiques d'anions.

³⁷ Selon Huheey, J. E. ; Keiter, E. A.; R. L. Keiter "Principles of Structure and Reactivity – Inorganic Chemistry" 4ème Édition, HarperCollins **1993**, 292, les rayons ioniques des ions testés sont les suivants : Na⁺ (116 pm) ; K⁺ (152 pm) , Cl⁻ (167 pm).

³⁸ Dinolfo, P. H.; Williams, M. E.; Stern, C. L.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12989.

³⁹ Ouh, L.-L.; Müller, T.-E.; Yan, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3774.

⁴⁰ (a) Reimann, R. H.; Singleton, E. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 59, C24-C26; (b) Slone, R. V.; Hupp, J. T.; Stern, C. L.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4096.

⁴¹ Dr Allain a effectué la même expérience à une concentration trois fois moindre et a obtenu les mêmes résultats dans des conditions et un temps de réaction similaires. Dans le but de séparer les espèces, une séparation sur CCM préparative a été tentée à deux reprises (sur des échantillons de mélanges réactionnels différents) mais n'a pas abouti, cette technique se révélant problématique à cause des POMs.

⁴² Dr Allain avait tenté une complexation dans benzonitrile à 150°C, conduisant à la réduction du POM et à l'observation de produits de complexation à l'état de traces (RMN ¹H, ESI-MS).

⁴³ Dr Allain avait tenté une complexation dans toluène /THF (1/1 et 8/3) avec 2 équiv. TOABr, conduisant respectivement à l'observation des signaux {(9.3, 7.6) et (8.8, 7.6) en ratio 2/0.5/1.2} et {(9.3, 7.6) et (8.8, 7.6) en ratio 1/2.4}.

Conclusion Générale et Perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'utiliser l'interaction covalente entre un complexe de métal de transition et un POM visant à la construction d'assemblages photoactifs de type LHD. Le complexe de coordination, en tant que chromophore, avait pour rôle d'activer photochimiquement le POM, en vue de réaliser des processus photocatalytiques multi-électroniques dans le visible. En effet, les applications des POMs sont maintes et variées, mais certaines restent limitées au domaine UV : par exemple, leur activité en déshydrogénation photocatalytique des alcools, générant H₂.

Le chapitre I nous a montré que les exemples de tels systèmes covalents, à base de POMs, sont moins nombreux que leurs analogues ioniques, en raison du travail élaboré de synthèse, et parfois aussi de purification, requis pour obtenir des hybrides covalents. Cependant, des systèmes robustes, aussi bien discrets que polymériques, ont été conçus avec succès : ces nouveaux hybrides présentent des propriétés catalytiques, électrocatalytiques ou photocatalytiques applicables en science des matériaux.

Les systèmes hybrides covalents que nous avons envisagés, du type D-P-A-CAT (D = donneur d'électrons ; P = pont ; A = accepteur d'électrons ; CAT = catalyseur redox), avaient pour but de modéliser un système LHD. Nous visions des systèmes covalents permettant de diriger vectoriellement les transferts de charges, dans le but de minimiser les processus retours et d'obtenir un assemblage fonctionnel.

Dans le chapitre II, nous avons fait le design de chromophores de Ru(II), avec pour objectifs : (i) la prolongation du temps de vie de l'état excité ; (ii) le transfert efficace et uni-directionnel d'énergie, (ces unités ayant la fonction de collecter l'énergie solaire au sein d'un LHD). Les systèmes modèles ont montré que le motif triazine, électroattracteur, est capable de convoyer, quantitativement et rapidement, l'énergie absorbée par les deux centres métalliques vers l'état ³MLCT(taz) émissif. **II.13** constitue ainsi un chromophore intéressant à incorporer dans un système LHD. Pour leur part, les chromophores **II.14-15** ont montré la capacité, peu commune pour ce genre de systèmes, dans le stockage d'un grand nombre d'électrons (6 à 8) sur

le plan moléculaire, tout en conservant leur structure globale. En plus de cette caractéristique potentiellement exploitable en photocatalyse, leurs temps de vie de l'état excité se sont avérés prolongés par la délocalisation accrue, permise par le pont **II.4**.

Assurer la connexion covalente entre le chromophore et le POM nécessitait de fonctionnaliser les plateformes POM, de manière à y introduire une fonctionnalité organique de réactivité adaptée ou un site de coordination. La première option nous a d'abord séduite, en raison de l'expérience de l'équipe UPMC avec des dérivés stannylés des POMs portant une fonction acide. Cependant, cette approche s'est révélée très difficile en raison des problèmes rencontrés lors des couplages peptidiques sur **III.T1**. La deuxième option s'est quant-à elle avérée plus accessible, nous conduisant à concevoir et synthétiser de nouveaux ligands ditopiques polydentates (**III.1-3**). Après la fonctionnalisation et la caractérisation des nouveaux POMs dérivés, nous nous sommes intéressés à leur capacité de complexation vis-à-vis de certains métaux de transition.

Le chapitre IV a montré que les réactions de complexation, relativement peu sélectives, nécessitent des techniques de purification efficaces et compatibles avec les POMs. La meilleure voie de complexation a été identifiée comme étant celle utilisant des précurseurs neutres, ce qui permet de limiter la précipitation des réactifs. La complexation a pu être démontrée dans plusieurs cas (Ru(III), Ru(II), Re(I), Co(II)), grâce à une combinaison de techniques d'analyse complémentaires (RMN, ESI-MS, UV, AE, IR). L'hybride **IV.8** constitue le premier système cible, de type *transfert de charge*, atteint. Dans l'avenir, nous envisageons d'explorer davantage de techniques de séparation analytique, dans le but d'améliorer la purification de ces mélanges complexes. Les études préliminaires en production photocatalytique de H₂ nous ont permis de confirmer : (i) la photoréduction du POMs sous irradiation visible ; (ii) l'absence de production de H₂ dans un système ionique {chromophore-POMs + catalyseur}. Des études photophysiques et photochimiques détaillées, sur les systèmes hybrides complets, seront nécessaires pour comprendre le rôle de chaque composant et les mécanismes impliqués ici.

Le chapitre V a montré que les ligands polypyridines greffés sur les POMs sont capables de complexer des précurseurs neutres de Pd(II) (en accord avec ce qui avait été rapporté au sujet des analogues pyridyls) et de Re(I). Dans le cas des POMs substitués par des ligands tpy, les hybrides métallés (complexation formelle d'un fragment $\{PdCl\}^+$) constitueraient des briques de construction utiles vers la formation d'assemblages mixtes. Cependant, la déshalogénéation de la brique reste une étape indispensable à franchir avant d'atteindre cette utilisation. Nous envisageons ainsi de poursuivre le travail commencé dans cette voie. L'isolation et la caractérisation complète des assemblages supramoléculaires discrets, initiés à partir de POMs et des motifs de coordination $\{PdCl_2\}$ ou de $\{Re(CO)_3Br\}$, restent à réaliser. Néanmoins, nous avons clairement démontré la complexation de ces fragments sur les ligands pyridyls des POMs de type Lindqvist.

Pour lever les doutes persistant sur l'identité des espèces de complexation obtenues, nous envisageons : (i) d'établir si la séparation par GPC est adaptée aux systèmes (y a-t-il une décomplexation des espèces sur la colonne ou non ?) ; (ii) d'estimer les masses moléculaires respectives des espèces de complexation, en utilisant la technique PFG-NMR et en établissant une courbe de calibration. A ce stade, il ne nous a pas été possible de confirmer les structures hybrides par DRX, faute de cristaux de qualité suffisante. Nous envisageons des études plus poussées en IR, Raman et des expériences en AFM (Atomic force microscopy) pour tenter de confirmer des structures cycliques (*vs.* des structures polymériques).

L'assemblage des sous-unités, dirigé par le métal et les motifs de coordination, représente pour nous un outil privilégié de construction dans l'approche « bottom-up » de construction des LHD et des matériaux moléculaires multi-fonctionnels.

ANNEXES

Annexe A. Matériel et Instrumentation

Nota bene : We have drawn, for easier handling of figures and schemes, tridentate motifs with *cisoid* configuration in any cases (free ligand and complexed ligand), but we remind here that the preferred configuration for free tridentate and bidentate ligands is a *transoid* configuration.

Dry solvents were kept in Schlenk flask, under nitrogen, on activated molecular sieves (sometimes for several months). Triethylamine is dried by filtration on activated alumina and kept on activated molecular sieves (3Å), or on KOH pellets, under nitrogen atmosphere.

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded in CD₃CN at room temperature (r.t.) on a Bruker AV spectrometers at 300, 400, 500 or 700 MHz for ¹H NMR (as stated) and at 75, 100, 125 or 175 MHz for ¹³C NMR. Chemical shifts are reported in part per million (ppm) relative to residual solvent protons (1.94 ppm for acetonitrile-*d*₃) and the carbon resonance of the solvent.

IR spectra were recorded using KBr pellets (unless otherwise stated) on a Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer, ranging from 500 to 4000 cm⁻¹. Relative intensities are given after the wavenumber as vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, sh = shoulder, br = broad. For IR experiments, KBr pellets were used whenever a POMs was involved in order to be able to compare the obtained data with published database. Moreover, contrary to KBr experiments, the separation of some M-O bands is not effective in ATR experiments. ATR-IR spectra were recorded on a Bruker Alpha-P ATR-IR spectrometer (Diamond).

Accurate mass measurements were performed on a 6210 TOF mass spectrometer from Agilent technologies, coupled to a 1100 series LC system in negative (or positive) electrospray mode. Appropriate [M]ⁿ⁻ species were used for empirical formula determination, and exact masses were calculated using Analyst® QS Software from Applied Biosystems.

Nota Bene : Exact masses were calculated using the Analyst software. This software enables us to determine the right monoisotopic peak for this calculation. The results reported here correct slightly the results published in *Dalton Trans.* in early 2009, but the difference is not significant and does not question the identity of these compounds.

Electrochemical measurements were carried out in the argon-purged stated solvent (acetonitrile or *N,N'*-diméthylformamide), at room temperature with a BAS CV50W multipurpose equipment interfaced to a PC. The working electrode was a Pt or a glassy carbon electrode, as stated. The counter electrode was a Pt wire, and the pseudo-reference electrode was a silver wire. The reference was set using the redox couple ferrocene/ferrocinium at 395 mV *vs.* SCE in acetonitrile and 432 mV *vs.* SCE in DMF (internal reference). The concentration of the compounds was about 1 mM, unless otherwise stated. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) was used as supporting electrolyte and its concentration was 0.10 M. Cyclic voltammograms were obtained at scan rates between 50 and 500 mV/s and were stated in each case. For irreversible processes, we used the potential determined by OSWV. The criteria for reversibility were the separation of 60 mV between cathodic and anodic peaks, the close to unity ratio of the intensities of the cathodic and anodic currents, and the constancy of the peak potential on changing scan rate. The number of exchanged electrons was established using OSWV.

Absorption spectra, in acetonitrile solution at room temperature, have been obtained with a JASCO V-560 spectrophotometer and with a Cary 500iUV-vis-NIR spectrophotometer, and steadystate luminescence spectra were obtained with a Horiba Spex-JobinYvon Fluoromax P, equipped with a red-sensitive photomultiplier (Hamamatsu R3896). Luminescence spectra are corrected for photomultiplier response with software purchased from the manufacturer. Luminescence lifetimes have been performed with an Edinburgh OB-900 time-correlated single-photon-counting (TCSPC) spectrometer, employing a Hamamatsu PLP2 laser diode as pulse (wavelength output, 408 nm; pulse width, 59 ps). Emission quantum yields were measured at room temperature using the

optically dilute method.¹ [Ru(bpy)3]2+ (bpy = 2,2'-bipyridine) in air-equilibrated aqueous solution was used as quantum yield standard ($U = 0.028$).² Nanosecond transient measurements were performed with an Applied Photophysics laser flash photolysis apparatus, with frequency doubled, (532 nm, 330 mJ) or tripled, (355 nm, 160 mJ) Surelite Continuum II Nd/YAG laser (halfwidth 6–8 ns). Photomultiplier (Hamamatsu R928) signals were processed by means of a LeCroy 9360 (600 MHz, 5 Gs s⁻¹) digital oscilloscope. Transient spectra were recorded by using as detection system a Princeton Instruments gated intensified CCD-Camera PI-MAXII equipped with an Acton SpectraPro 2300i triple grating flat field monochromator, a RB GenII intensifier, an ST133 controller and a PTG pulser. Femtosecond time-resolved experiments were performed using a pump-probe setup based on the Spectra-Physics Hurricane Ti:sapphire laser source and the Ultrafast Systems Helios spectrometer.³ The 560 nm pump pulses were generated with a Spectra Physics 800 OPA. Probe pulses were obtained by continuum generation on a sapphire plate (useful spectral range, 450–800 nm). Effective time resolution *ca.* 300 fs, temporal chirp over the white-light 450–750 nm range *ca.* 200 fs, temporal window of the optical delay stage 0–1000 ps. The time-resolved spectral data were analyzed with the Ultrafast Systems Surface Explorer Pro software.

Experimental uncertainties are as follows: UV-visible absorption maxima, ± 2 nm; UV-visible molar absorption coefficient, 10%; emission maxima, ± 5 nm; excited state lifetimes, 10%; luminescence quantum yields, 20%; redox potentials, ± 10 mV; IR and Raman absorption maxima, ± 4 cm⁻¹.

Photochemical hydrogen production from TEOA in DMAc/H₂O mixtures (x/y) was analysed using the H₂ monitoring system developed in Pr Ken Sakai's group at Kyushu University⁴ : (1) Ar-deaerated photolysis solutions were stirred continuously and irradiated with an Ushio Xenon short arc lamp UXL500D-O (operated at 350 W). Photolysis vial was immersed in a water bath thermostated at

¹ Demas, J. N.; Crosby, G. A. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991.

² Nakamaru, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 2697.

³ Chiorboli, C.; Rodgers, M. A. J.; Scandola, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 483.

⁴ More details are available on the Sakai's group webpage : <http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Sakutai/index.eng.html>

20°C; (2) manual extraction of a sample volume of gas (0.5 mL) using a gas-tight syringe was performed and sample gas was immediately injected in the analyser (GC column) ; (3) quantitative analysis of molecular H₂ was performed by GC (gas chromatography). Calibration was done using a commercial standard gas (defined composition : Ar, H₂ 500 ppm and O₂ 2000 ppm).

GPC experiments were run on Phenomenex/Water Sterogel columns (Waters, Breeze) with dilute DMF solutions of samples. Data acquisition and treatment was performed using Breeze 3.2 software.

Solid-state luminescence was performed using an Ar laser source (488 nm) at r.t. (at low power). Raman spectra were recorded on a Renishaw Invia Raman spectrometer (excitation by laser source at 785 nm).

Regarding X-ray measurements, see Annexe D and cif files.

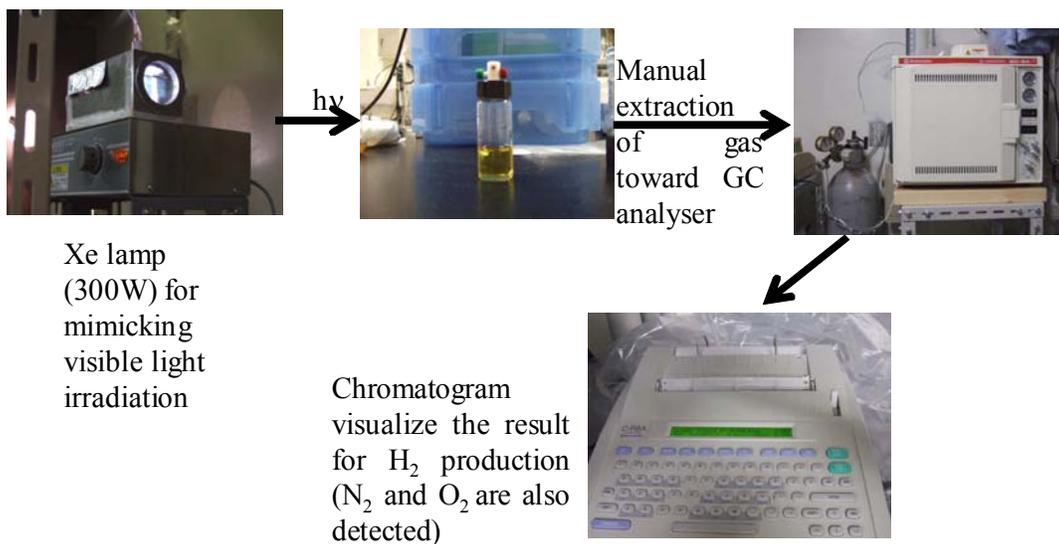
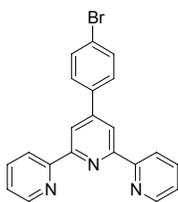


Figure 0-1. Set-up for hydrogen evolution experiments in Pr Ken Sakai's group at Kyushu University.

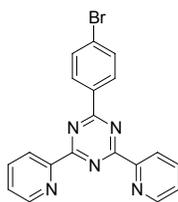
Annexe B. Numérotation des composés par chapitres

Chapitre II

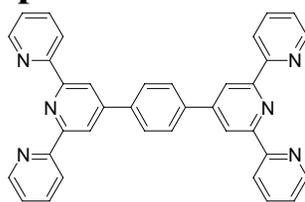
Complexes dinucléaires linéaires de Ru(II), modèles de chromophores dans les LHD



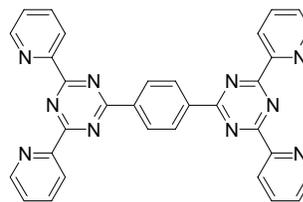
II.1



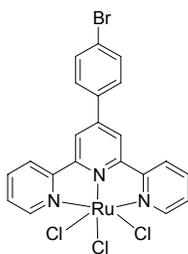
II.2



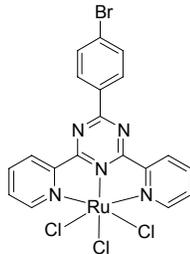
II.3



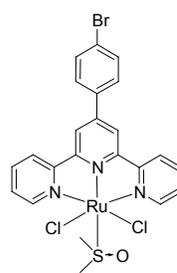
II.4



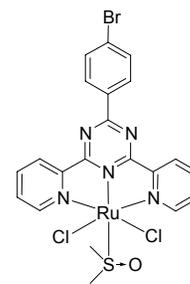
II.5



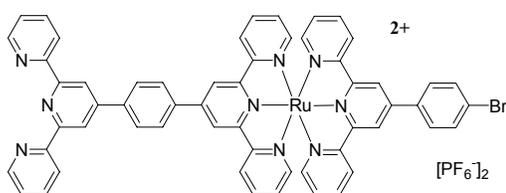
II.6



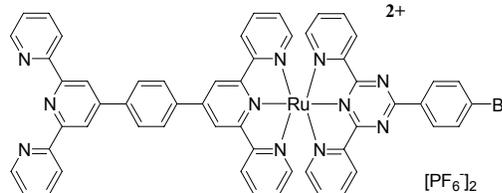
II.7



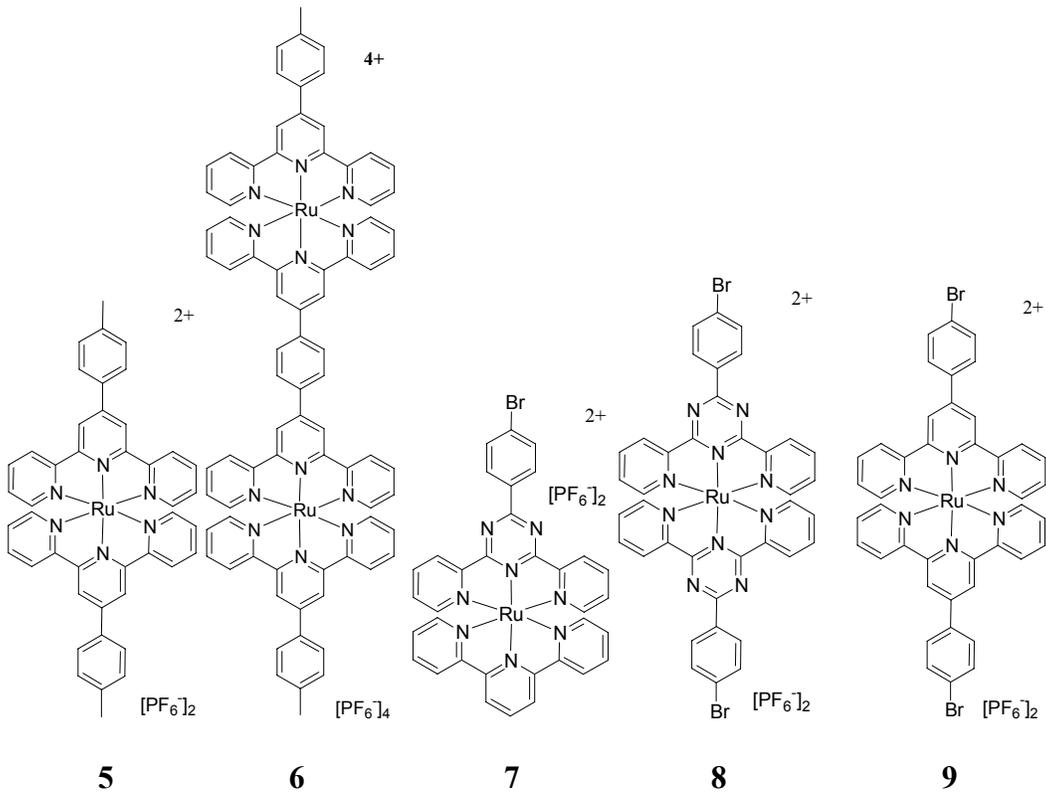
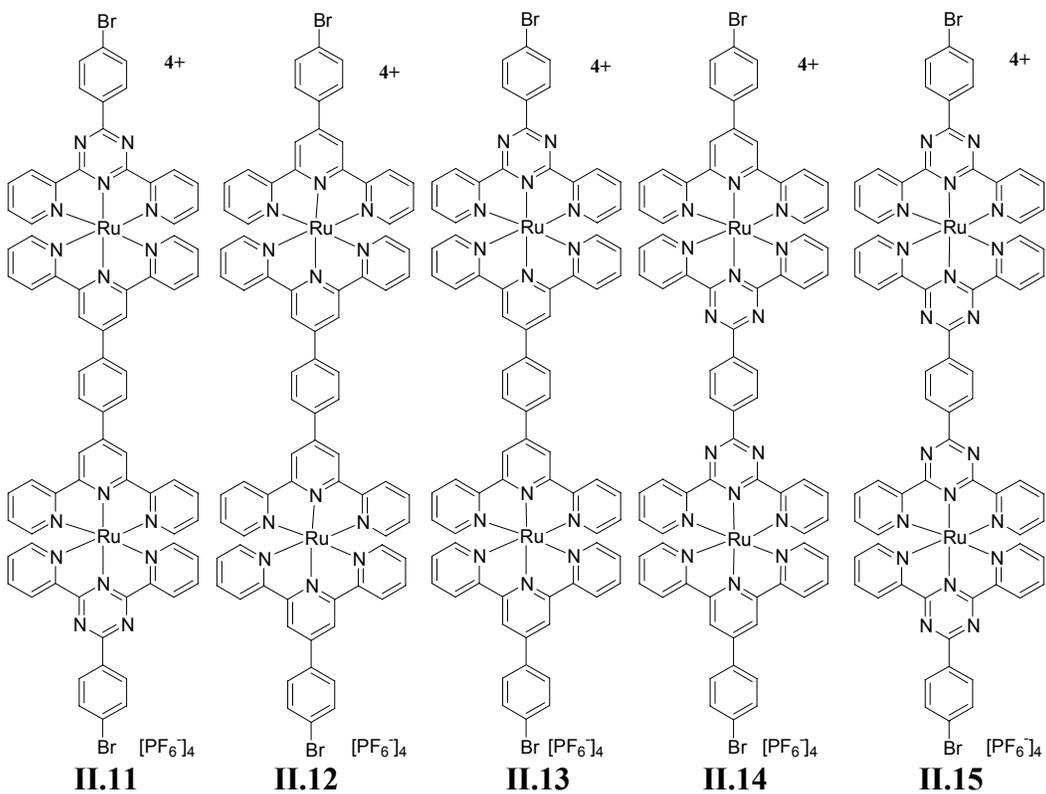
II.8



II.9

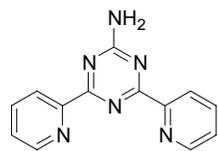


II.10

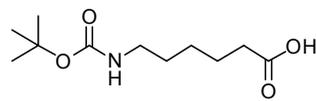


Chapitre III

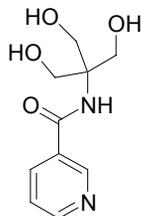
POMs hybrides covalents pour la coordination de divers métaux de transition par introduction de motifs 3-py, bpy et tpy



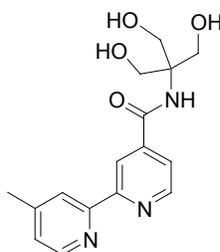
III.T1



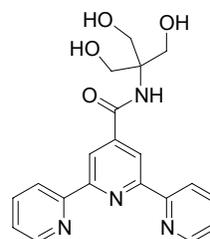
Boc-Cp-COOH



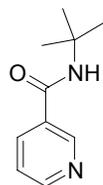
III.1



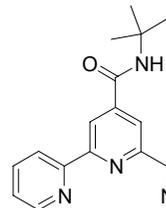
III.2



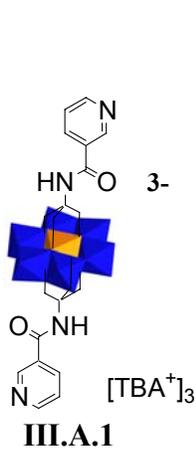
III.3



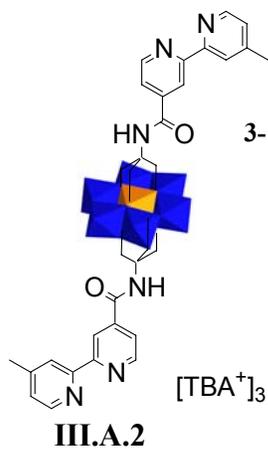
III.1-tBu



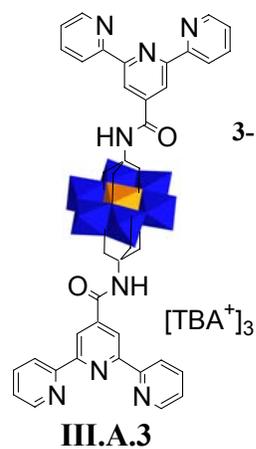
III.3-tBu



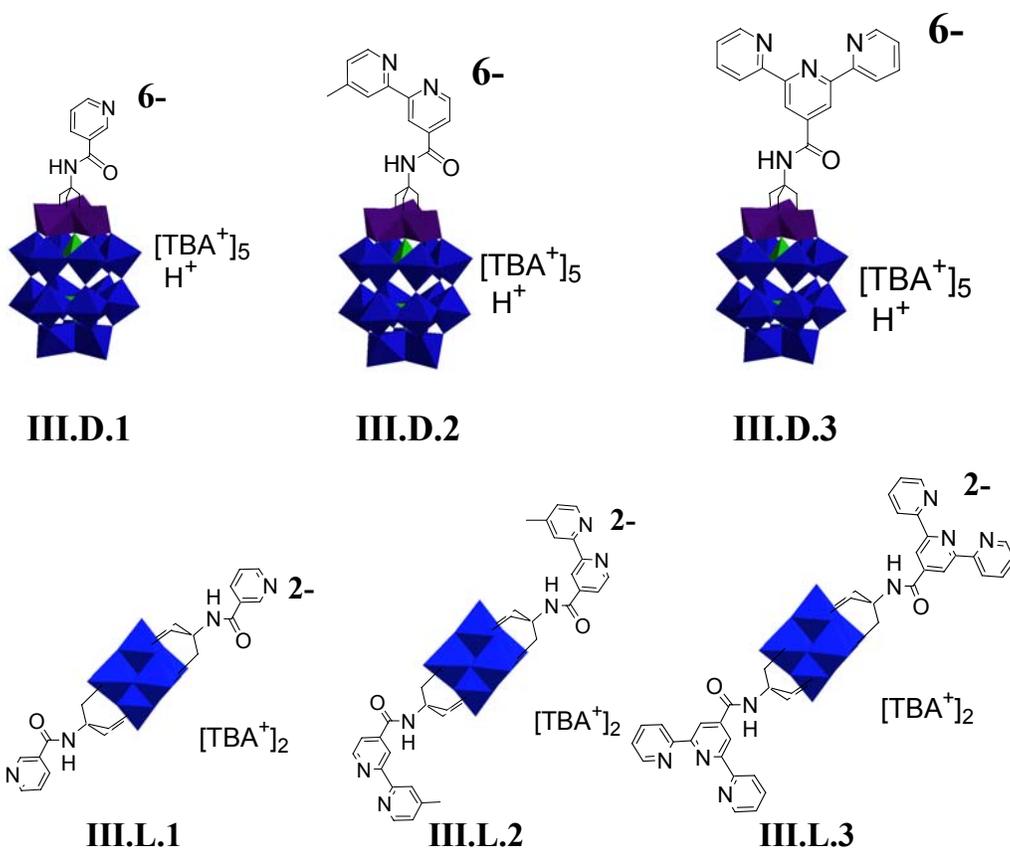
III.A.1



III.A.2



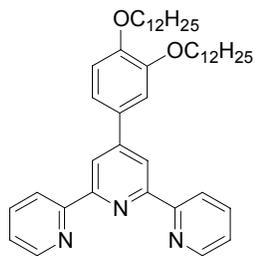
III.A.3



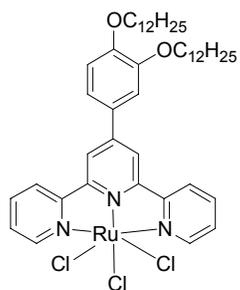
Chapitre IV

Complexation sur les Polyoxométallates Hybrides : vers des Systèmes Covalents Photoactifs en Production de H_2

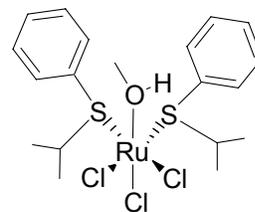
Composés précurseurs



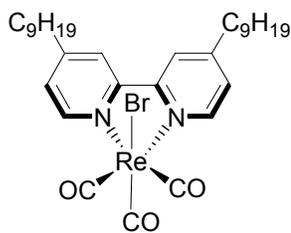
IV.P.1



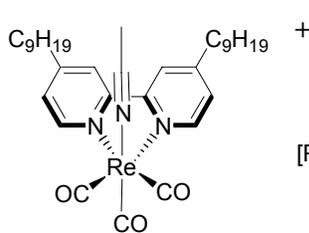
IV.P.2



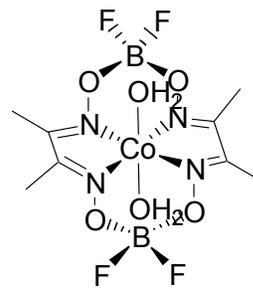
IV.P.3



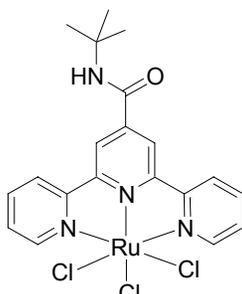
IV.P.4



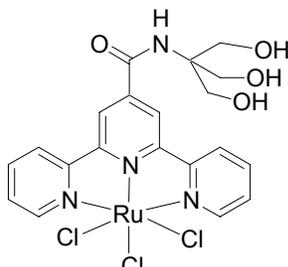
IV.P.5



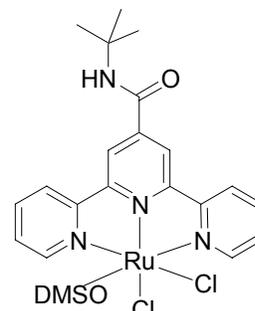
IV.P.6



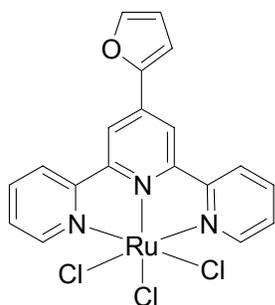
IV.M.1



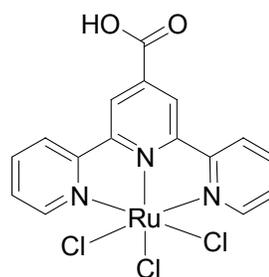
IV.M.2



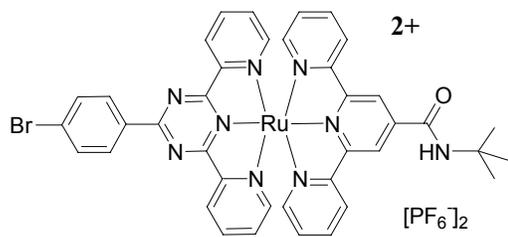
IV.M.3



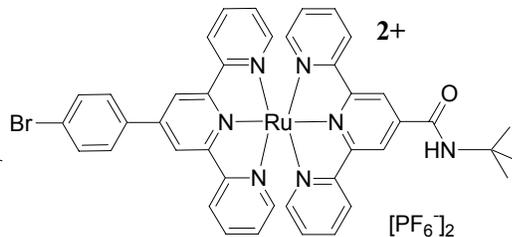
IV.M.4



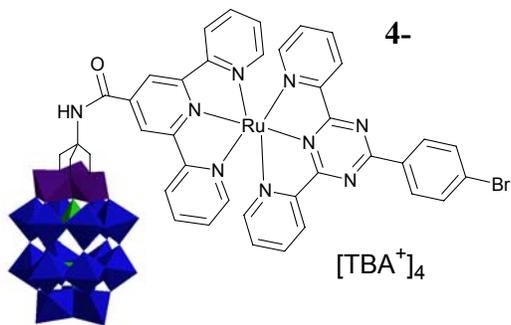
IV.M.5



IV.M.6



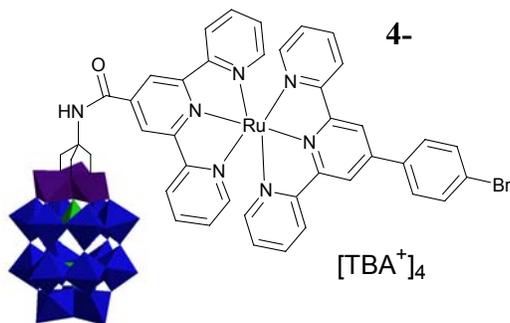
IV.M.7



IV.1



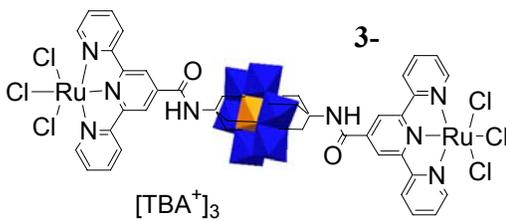
IV.2



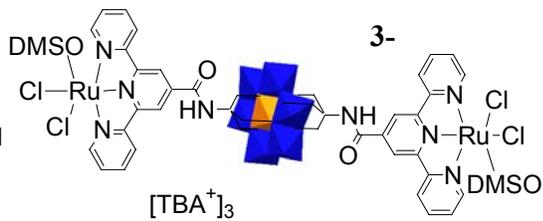
IV.3



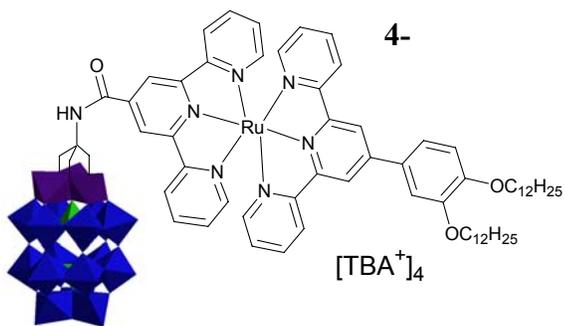
IV.4



IV.5



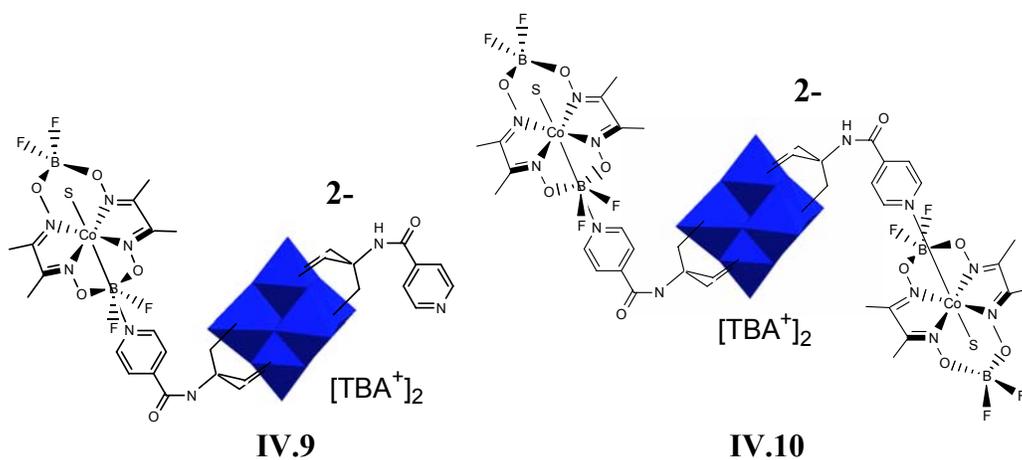
IV.6



IV.7



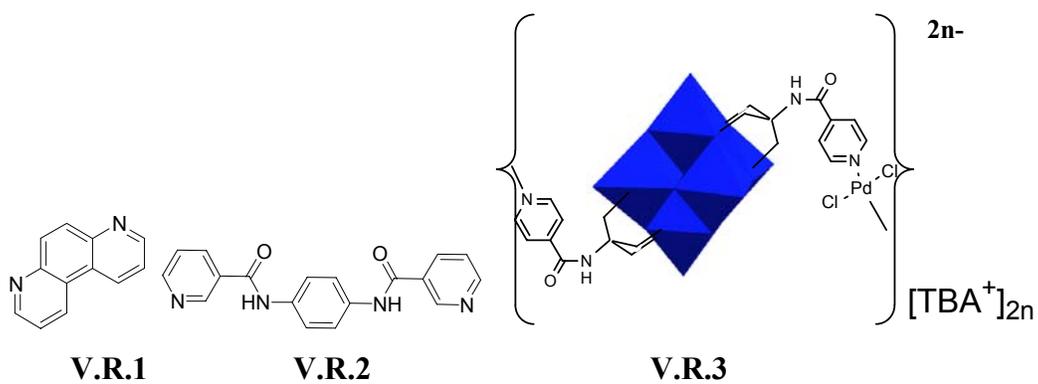
IV.8

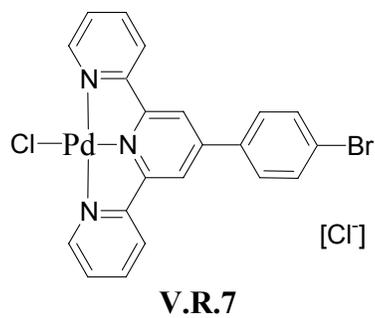
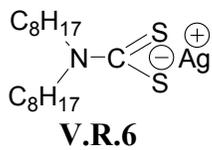
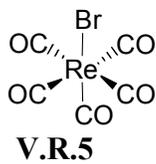
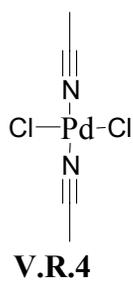


Chapitre V

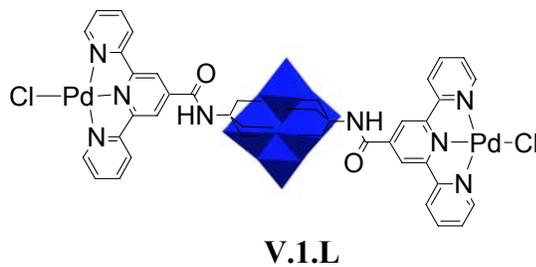
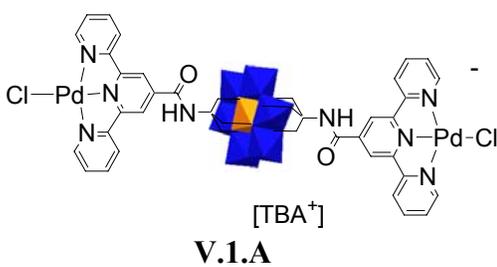
Auto-assemblages de POMs dirigés par le métal (Pd(II), Re(I))

Composés précurseurs et de références

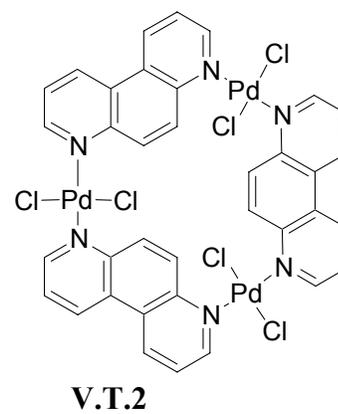
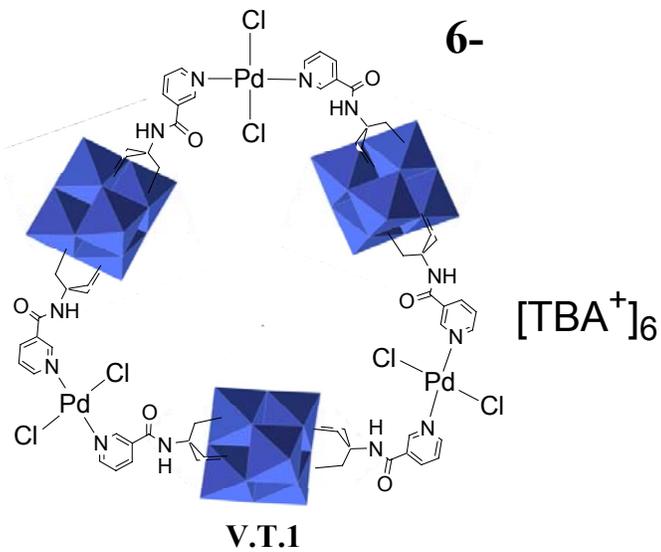




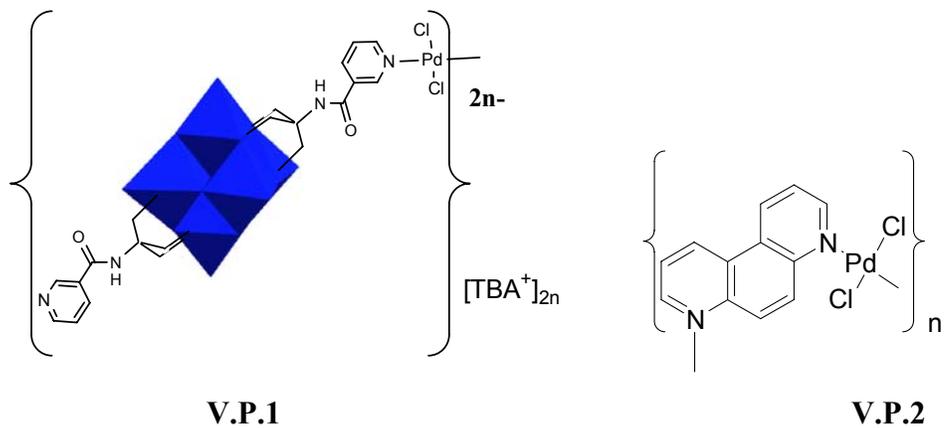
Complexes de Pd-Cl à base de POMs



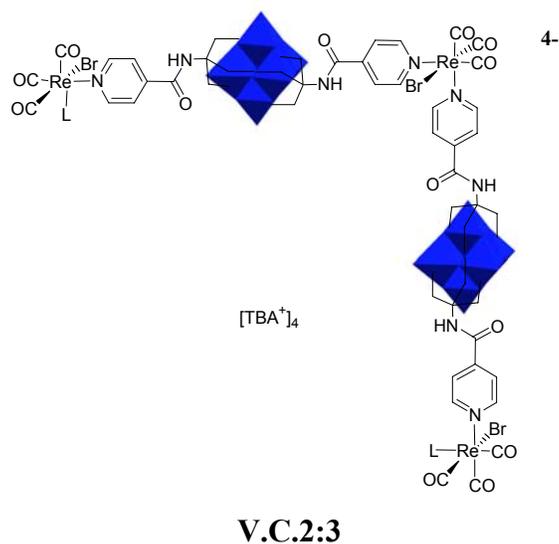
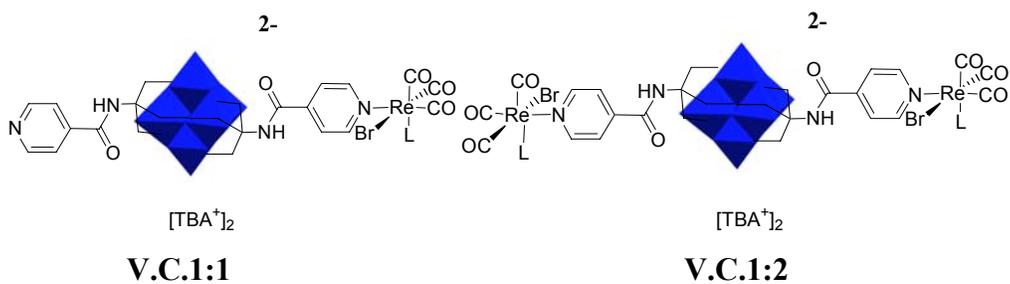
Triangles

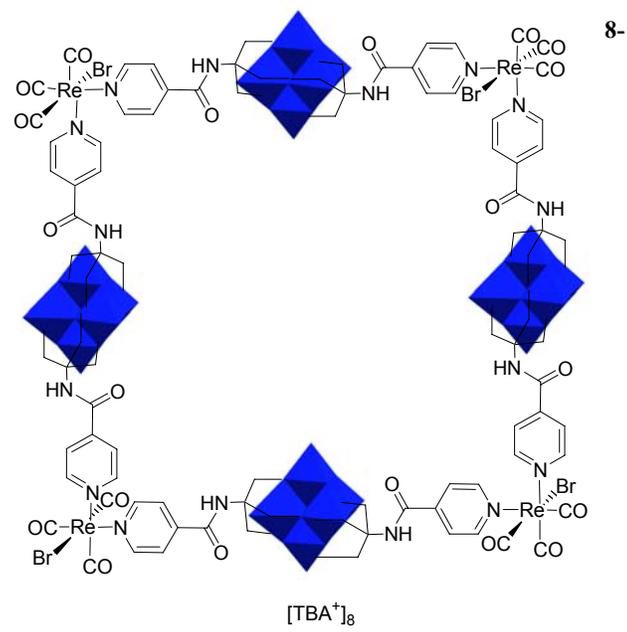


Espèces Polymériques



Carrés et Éléments Constituants (arêtes, coins)





V.C.4:4

Annexe C. Partie expérimentale

NMR assignment:

NMR spectra have been interpreted using the following assignments for protons in synthesized molecules

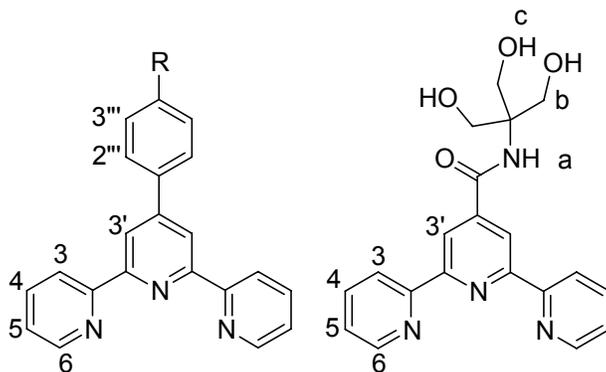


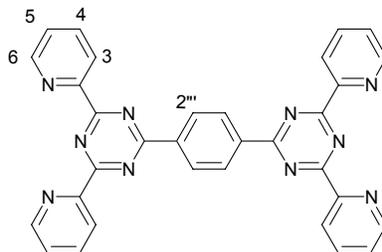
Figure C-1. Assignment of NMR ^1H signal for tridentate ligands.

Chapitre II

Complexes dinucléaires linéaires de Ru(II), modèles de chromophores dans les LHD

Starting materials such as ligands **II.1** (4'-(p-bromophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine)ⁱ, **II.2** (2,4-bis(2-pyridyl)-6-p-bromophenyl-1,3,5-triazine)ⁱⁱ, **II.3** (1,4-bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzene)ⁱⁱⁱ were prepared following the respective published procedures.

[taz-ph-taz], **II.4**



In anhydrous conditions, $n\text{BuLi}$ (4.9 mL, 7.8 mmol) was added dropwise to a solution of HNMe_2 (3.9 mL, 7.8 mmol) in dry Et_2O (160 mL) and some white precipitate formed after a few minutes. After 30 min under stirring, a solution of 1,4-dicyanobenzene (1 g, 7.8 mmol) in dry THF (30 mL) was added dropwise. During addition, the mixture turned from colorless to pale green then yellow,

orange and brown. Precipitation increased during addition. The mixture is left stir overnight before liquid 2-cyanopyridine was added dropwise (3 mL, 31.2 mmol), which led a dark green color within 15 min. After stirring overnight, the system was opened to air for 30 min. The dark solid was filtered, washed with Et₂O (5×30 mL), then with hot EtOH/H₂O 3/1. **II.4** is obtained as a grey insoluble solid (500 mg, 16%). ¹H NMR (*d*₆-DMSO, 400 MHz, 298 K): δ 9.01 (s, 4H, *H*_{2''}), 8.96 (d, *J* = 5 Hz, 4H, *H*₃), 8.83 (d, *J* = 8 Hz, 4H, *H*₆), 8.18 (td, *J* = 8 Hz, 1 Hz, 4H, *H*₄), 7.76 (td, *J* = 6 Hz, 1 Hz, 4H, *H*₅). ¹³C{¹H} NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, 298 K): δ 166.5 (CO), 156.7, 156.0, 150.7, 147.0, 138.8, 125.9, 122.2, 119.9, 52.5 (CCH₃), 29.7 (CH₃). ESI-MS: [M+H]⁺ calcd for C₃₂H₂₁N₁₀ 545.1945; found 545.1937. Anal. Calcd for C₃₂H₂₈N₁₀O₄: C, 62.33; H, 4.58; N, 22.71. Found: C, 62.65; H, 4.38; N, 21.79.

[(Br-ph-tpy)RuCl₃], **II.5**

First method: from RuCl₃·xH₂O

II.1 (3.260 g, 8.40 mmol) and RuCl₃·xH₂O (2.199 g, 8.40 mmol) were suspended in EtOH 85% (300 mL) and refluxed for 4h. The mixture turned progressively dark brown. After cooling down to r.t., the precipitate formed was filtered, sonicated with CH₃CN, washed with CH₃CN then hot EtOH (200 mL). Washing with Et₂O and vacuum-drying the obtained brown solid gave still some impur **II.5** (4.748 g, 95%).

Comments : ¹H NMR shows the presence of the homoleptic complexe in a ratio 85% trichloride /15% homoleptic. It is even more difficult to get rid of the homoleptic species in **II.5** than in the case of **II.6**.

Second method: from RuCl₃(iPrSPh)₂(CH₃OH), IV.P.3^{iv} (vide infra)

II.1 (574 mg, 1.47 mmol) and RuCl₃(iPrSPh)₂(CH₃OH) **IV.P.3** (800 mg, 1.47 mmol) were refluxed in air for 9h30 in CH₃CN (60 mL). After cooling down to r.t., the brown precipitate formed was filtered, washed with EtOH (2×30 mL), EtOH/H₂O 1/1 (30 mL), acetone (30 mL), and Et₂O (30 mL). After 6h under vacuum, the obtained dark purple solid gave analytically pure **II.5** (547 mg, 62%).

Comments : The ruthenium complex dissolves quickly giving an orange colour to the mixture. During reflux the ligand is progressively solubilized and trichloride complex is formed, which subsequently drives the reaction forward. NMR was reported in Chapter IV.

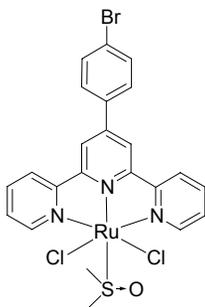
¹H NMR (*d*₆-DMSO, 700 MHz, 298 K): δ 9.85 (d, *J* = 16 Hz, 2H, *H*_{3''}), 7.28 (br, 2H, *H*_{3'}), -1.04 (d, *J* = 17 Hz, 2H, *H*_{2''}), -2.67 (br, 2H, *H*_{3/4/5}), -8.76 (br, 2H, *H*_{3/4/5}), -9.17 (br, 2H, *H*_{3/4/5}), -35.32 (br, 2H, *H*₆). ESI-MS: [M-Cl+CH₃CN]⁺ calcd for C₂₃H₁₇N₄BrRuCl₂ 601.9037; found 601.9012. Anal. Calcd for C₂₁H₁₄BrN₃RuCl₃: C, 42.34; H, 2.37; N, 7.05. Found: C, 42.65; H, 2.39; N, 7.31.

[(Br-ph-taz)RuCl₃], II.6ⁱⁱ

II.2 (1.05 g, 2.7 mmol) and RuCl₃·xH₂O (0.706 g, 2.7 mmol) were suspended in EtOH 85% (80 mL) and refluxed for 3h. The mixture turned progressively dark purple. After cooling down to r.t., the precipitate formed was filtered, washed with hot EtOH and sonicated. Washing with Et₂O and air-drying the obtained dark purple solid gave **II.6** (1.077 g, 67%). ¹H NMR (*d*₆-DMSO, 400 MHz, 298 K): δ 9.69 (d, *J* = 7 Hz, 2H, *H*_{3'''}), 0.88 (d, *J* = 6 Hz, 2H, *H*_{2'''}), -1.13 (br, 2H, *H*_{3/4/5}), -3.83 (br, 2H, *H*_{3/4/5}), -6.49 (br, 2H, *H*_{3/4/5}), -26.1 (br, 2H, *H*₆). ESI-MS: [M-Cl]⁺ calcd for C₁₉H₁₂BrCl₂N₅Ru 560.8691; found 560.8694; [M-Cl+CH₃CN]⁺ calcd for C₂₁H₁₅BrCl₂N₆Ru 601.8956; found 601.8957; [M+Na]⁺ calcd for C₁₉H₁₂BrCl₃N₅RuNa 618.8277; found 618.8282; [M-Cl+DMSO]⁺ calcd for C₂₁H₁₈BrCl₂N₅RuSO 638.8830; found 638.8835.

Comments : (i) NMR assignement was done based on the results for **II.5**. It is interesting to notice that the signal assigned to *H*_{2'''} is up-shielded by a stronger paramagnetic effect of then Ru(III), compared to the situation in **II.5**. (ii) The solid was sonicated in EtOH and CH₃CN in order to remove has much as possible of the homoleptic complex; still a little of it remains, but if it is not a problem for Ru complexation/dinuclear formation (Chapter II), it can be a big one for direct complexation on POMs (Chapter IV).

[(Br-ph-tpy)Ru(DMSO)Cl₂], II.7^v

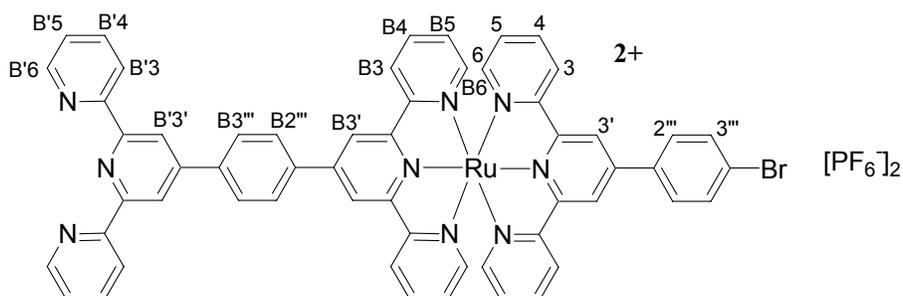


RuCl₂(DMSO)₄ (4.341 g, 8.96 mmol) was dissolved in Ar saturated CHCl₃ (200 mL). Br-ph-tpy (3.480 g, 8.96 mmol) was added (as a solid so transfer was quickly done to maintain under protected atmospher) giving a clear brown solution which was heated at reflux for 7h. After cooling down to r.t., the dark mixture was reduced to half-volume and kept at -32°C for 2 days. The dark purple precipitate formed was filtered and washed with CHCl₃ until the obtention of a colorless filtrate. The pasty solid obtained was washed with Et₂O, before being dried under vacuum for several hours, to give **II.7** as a purple solide (2.346 g, 41%). ¹H NMR (*d*₆-DMSO, 400 MHz, 298 K): δ 9.83 (d, *J* = 4 Hz, 2H, *H*₃), 9.04 (s, 2H, *H*_{3'}), 8.84 (d, *J* = 8 Hz, 2H, *H*₆), 8.24 (d, *J* = 6 Hz, 2H, *H*_{3'''}), 8.04 (t, *J* = 7 Hz, 2H, *H*₄), 7.91 (d, *J* = 6 Hz, 2H, *H*_{2'''}), 7.56 (t, *J* = 5 Hz, 2H, *H*₅), 3.61 (s, 6H, *H*_{DMSO}). ESI-MS: [M-Cl-DMSO]⁺ calcd for C₂₁H₁₄BrClN₃Ru 523.9097; found 523.9095; [M-Cl]⁺ calcd for C₂₃H₂₀BrClN₃ORuS 601.9236; found 601.9235; [M-Cl+DMSO]⁺ calcd for C₂₅H₂₆BrClN₃O₂RuS₂ 679.9374; found 679.9376. Anal.

Calcd for $C_{23}H_{20}BrCl_2N_3ORuS$: C, 43.27; H, 3.16; N, 6.58; S, 5.02. Found: C, 43.13; H, 2.80; N, 6.40; S, 4.40*.

Comments : (i) This elemental analysis had to be run 4 times instead of the usually 2, giving significant differences between the 4 runs. The experimenter (Mme F. Bélanger-Gariépy) reported to us the difficulty to weight the product accurately on a small scale. The experimental values reported are an average of the 4 runs. We have considered the obtained results to be reasonable and accepted them like they are presented here.

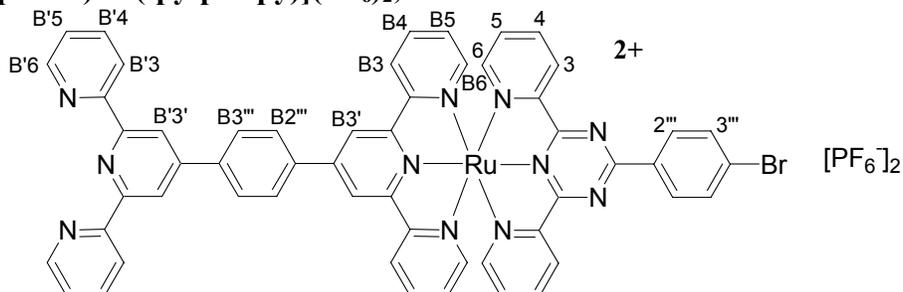
[(Br-ph-tpy)Ru(tpy-ph-tpy)](PF₆)₂, II.9



II.5 (370 mg, 0.62 mmol) and $AgNO_3$ (316 mg, 1.86 mmol) were refluxed in acetone (150 mL) for 1h. The resulting brown mixture was filtered. The clear filtrate was evaporated and the resulting solid was dissolved again in degassed DMF (200 mL). Separately, ligand **II.3** (400 mg, 0.74 mmol) was suspended in hot (80°C) degassed DMF (200 mL) for a few hours under N_2 . The solution of ruthenium was added drop-wise under N_2 to the hot solution of ligand. The mixture was refluxed for 15h under N_2 before being reduced to dryness. The residue was dissolved in acetonitrile and added to an aqueous solution of KPF_6 , precipitating the crude product. After purification by column chromatography (SiO_2 , acetonitrile/saturated aqueous KNO_3 ; 9:1): the third band was collected and precipitated by addition to an aqueous solution of KPF_6 . The obtained solid was redissolved in acetonitrile and the solution poured into water thus precipitating the product. The procedure was repeated by dissolving the product in acetonitrile and precipitating it again by the addition of Et_2O to give the complex **II.9** (95 mg, 15%). 1H NMR (CD_3CN , 400 MHz, 298 K): 9.14 (s, 2H, $H_{3'}$), 9.03 (s, 2H, $H_{B3'}$), 8.97 (s, 2H, $H_{B'3'}$), 8.82 (m, 4H, $H_{B'3+B'6}$), 8.72 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_{B3}), 8.67 (d, $J = 8$, 2H, H_3), 8.46 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $H_{B2''}$), 8.35 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $H_{B3''}$), 8.15 (m, 4H, $H_{2''+B'4}$), 7.98 (m, 6H, $H_{3''+4+B4}$), 7.60 (m, 2H, $H_{B'5}$), 7.49 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H_6), 7.47 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H_{B6}), 7.23 (m, 4H, H_{B5+5}). ESI-MS: $[M+H]^{3+}$ calcd for $C_{57}H_{39}N_9BrRu$ 343.3846; found 343.3849; $[M]^{2+}$ calcd for $C_{57}H_{38}N_9BrRu$ 514.5733; found 514.5738; $[M+H+PF_6]^{2+}$ calcd for $C_{57}H_{39}N_9BrRuPF_6$ 587.5593; found 587.5598; $[M+PF_6]^+$ calcd for $C_{57}H_{38}N_9BrRuPF_6$ 1174.1113; found 1174.1123. Anal. Calcd for $C_{57}H_{38}N_9BrRuP_2F_{12} \cdot (KPF_6)_{0.3}$, * C, 49.79; H, 2.78; N, 9.17. Found: C, 49.63; H, 2.80; N, 9.29.

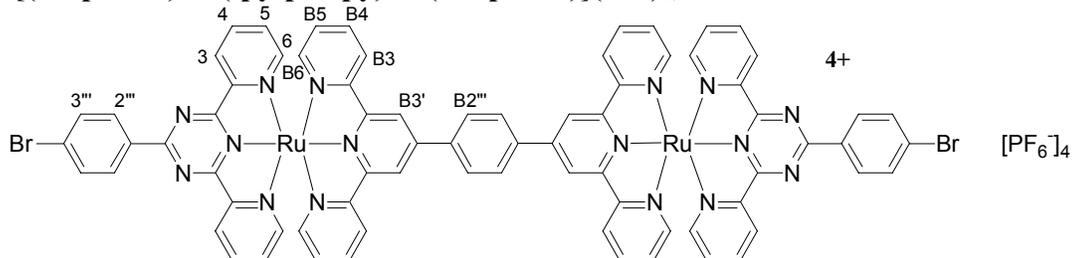
* The product is pure by NMR ^1H and TLC. Salts coming from the work-up would not be seen in NMR but in elemental analysis.

[(Br-ph-taz)Ru(tpy-ph-tpy)](PF₆)₂, II.10



II.6 (258 mg, 0.43 mmol) and AgNO_3 (219 mg, 1.29 mmol) were refluxed in acetone (60 mL) for 2h. The resulting purple mixture was filtered. The clear filtrate was evaporated and the resulting solid was dissolved again in degassed DMF (100 mL). Separately, ligand **II.3** (400 mg, 0.74 mmol) is suspended in hot (80°C) degassed DMF (200 mL) for a few hours under N_2 . The solution of ruthenium was added drop-wise under N_2 to the hot solution of ligand. The mixture is refluxed for 1h15 under N_2 before being reduced to dryness. The resulting solid was dissolved in acetonitrile, then added to an aqueous solution of KPF_6 to precipitate the crude product, before being purified by column chromatography and reprecipitated as described for **II.9**. **II.10** was obtained as a red solid (104 mg, 18%). ^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz, 298 K): 9.12 (s, 2H, $H_{B3'}$), 9.08 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_3), 8.98 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $H_{2''}$), 8.95 (s, 2H, $H_{B'3}$), 8.79 (d, $J = 4$ Hz, 2H, $H_{B'6}$), 8.77 (d, $J = 8$, 2H, H_{B3}), 8.71 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $H_{B'3}$), 8.44 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $H_{B2''}$), 8.32 (d, $J = 8$, 2H, $H_{B3''}$), 8.14 (td, $J = 8$, 1 Hz, 2H, H_4), 8.04 (dd, $J = 8$, 2H, H_{B4}), 8.02 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $H_{3''}$), 7.97 (dd, $J = 8$, 2 Hz, 2H, $H_{B'4}$), 7.69 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H_6), 7.52 (d, $J = 6$, 2H, H_{B6}), 7.46 (dd, $J = 6$, 2 Hz, 2H, H_5), 7.44 (dd, $J = 6$, 1 Hz, 2H, $H_{B'5}$), 7.15 (td, $J = 7$, 1 Hz, 2H, H_{B5}). ESI-MS: $[\text{M}]^{2+}$ found for $\text{C}_{55}\text{H}_{36}\text{N}_{11}\text{BrRu}$ 515.6.

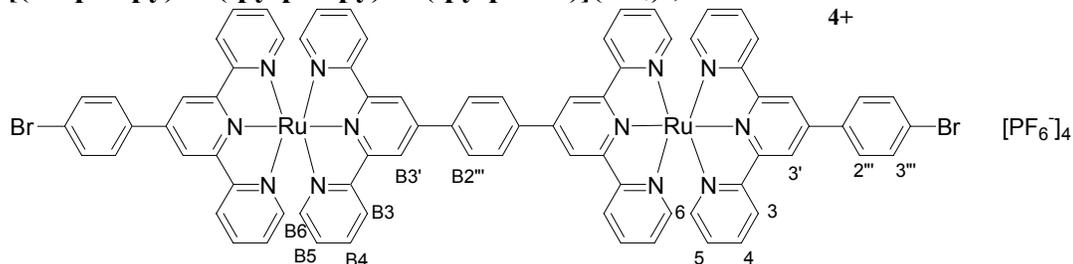
[(Br-ph-taz)Ru(tpy-ph-tpy)Ru(taz-ph-Br)](PF₆)₄, II.11



II.6 (80 mg, 0.13 mmol), AgNO_3 (70 mg, 0.40 mmol) and **II.3** (30 mg, 0.06 mmol) were suspended in DMF (30 mL). The mixture was refluxed for 1h turning from brown to deep red. After cooling, KPF_6 was added to precipitate a solid

which was removed by filtration and the filtrate was evaporated. The resulting solid was dissolved in acetonitrile and then added to an aqueous solution of KPF_6 to precipitate the crude product. The solid, collected by filtration, was dissolved in acetonitrile and purified by chromatography (SiO_2 , acetonitrile/saturated aqueous KNO_3 ; 9:1): the third band was collected and precipitated by addition to an aqueous solution of KPF_6 . The obtained solid was redissolved in acetonitrile and the solution poured into water thus precipitating the product. The procedure was repeated by dissolving the product in acetonitrile and precipitating it again by the addition of Et_2O to give the complex **II.11** (65 mg, 50%). ^1H NMR (CD_3CN , 700 MHz, 298 K): δ 9.23 (s, 4H, $H_{B3'}$), 9.12 (dd, $J = 8, 1$ Hz, 4H, H_3), 8.99 (d, $J = 7$ Hz, 4H, $H_{2''}$), 8.78 (d, $J = 8$ Hz, 4H, H_{B3}), 8.63 (s, 4H, $H_{B2''}$), 8.17 (td, $J = 8, 1$ Hz, 4H, H_4), 8.03 (d, $J = 9$ Hz, 4H, H_{B4}), 8.00 (dd, $J = 5, 1$ Hz, 4H, $H_{3''}$), 7.73 (dd, $J = 5, 1$ Hz, 4H, H_6), 7.51 (dd, $J = 6, 1$ Hz, 4H, H_{B6}), 7.48 (td, $J = 6, 1$ Hz, 4H, H_5), 7.18 (td, $J = 6, 1$ Hz, 4H, H_{B5}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 175 MHz, 298 K): 170.4, 168.2, 158.1, 155.6, 154.3, 154.2, 153.2, 147.9, 138.8, 138.6, 138.5, 134.1, 132.9, 131.2, 130.7, 129.1, 128.9, 128.2, 127.5, 124.8, 121.9. ESI-MS: $[\text{M}]^{4+}$ calcd for $\text{C}_{74}\text{H}_{48}\text{N}_{16}\text{Br}_2\text{Ru}_2$ 380.519; found 380.5156; $[\text{M}+\text{PF}_6]^{3+}$ calcd for $\text{C}_{74}\text{H}_{48}\text{N}_{16}\text{Br}_2\text{Ru}_2\text{PF}_6$ 555.6775; found 555.6772; $[\text{M}+2\text{PF}_6]^{2+}$ calcd for $\text{C}_{74}\text{H}_{48}\text{N}_{16}\text{Br}_2\text{Ru}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$ 905.9987; found 906.0003. Anal. Calcd for $\text{C}_{74}\text{H}_{48}\text{N}_{16}\text{Br}_2\text{Ru}_2\text{P}_4\text{F}_{24}\cdot\text{KPF}_6$, C, 38.86; H, 2.11; N, 9.80. Found: C, 38.92; H, 2.70; N, 9.28.

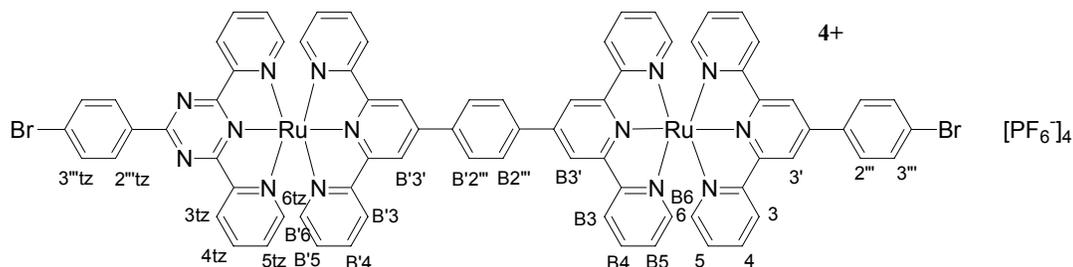
[(Br-ph-tpy)Ru(tpy-ph-tpy)Ru(tpy-ph-Br)](PF₆)₄, II.12



II.5 (127 mg, 0.21 mmol), AgNO_3 (111 mg, 0.65 mmol) and ligand **II.3** (55 mg, 0.10 mmol) were suspended in DMF (50mL). The resulting brown mixture was refluxed for 15 min. The same procedure as followed for **II.11** gave orange complex **II.12** (64 mg, 30 %). ^1H NMR (CD_3CN , 700 MHz, 298 K): δ 9.19 (s, $J = 9$ Hz, 4H, $H_{3'}$), 9.03 (s, 4H, $H_{B3'}$), 8.75 (d, $J = 9$ Hz, 4H, H_{B3}), 8.67 (d, $J = 9$ Hz, 4H, H_3), 8.60 (s, 4H, $H_{B2''}$), 8.15 (d, $J = 9$ Hz, 4H, $H_{2''}$), 7.99 (m, 12H, $H_{3''+B4+4}$), 7.48 (t, $J = 6$ Hz, 8H, H_{B6+6}), 7.23 (t, $J = 6$ Hz, 8H H_{B5+5}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 175 MHz, 298 K): δ 158.1, 155.6, 155.5, 152.6, 152.5, 152.4, 147.1, 147.0, 138.5, 138.2, 138.1, 136.0, 132.8, 129.7, 129.0, 127.6, 127.5, 124.7, 124.6, 124.5, 121.7, 121.6. ESI-MS: $[\text{M}]^{4+}$ calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{Br}_2\text{Ru}_2$ 379.5217; found 379.5222; $[\text{M}+1\text{e-}]^{3+}$ calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{Br}_2\text{Ru}_2$ 506.0291; found 506.0298; $[\text{M}+\text{PF}_6]^{3+}$ calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{Br}_2\text{Ru}_2\text{PF}_6$ 554.3505; found 554.3512; $[\text{M}+2\text{PF}_6]^{2+}$ calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{Br}_2\text{Ru}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$ 904.0088; found 904.0092. Anal. Calcd for

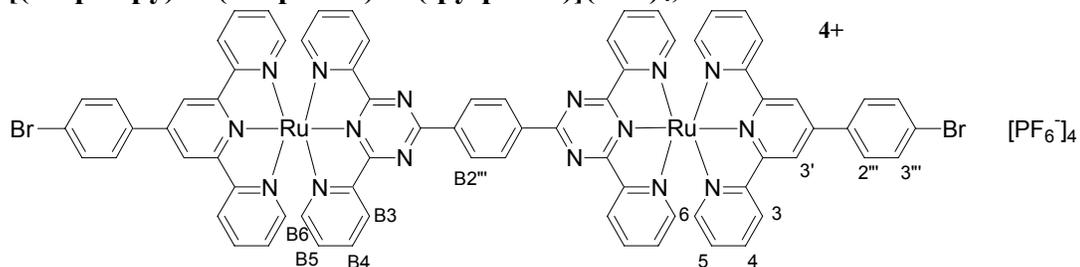
$C_{78}H_{52}N_{12}Br_2Ru_2P_4F_{24} \cdot 2KPF_6$, C, 37.97; H, 2.12; N, 6.81. Found: C, 37.69; H, 3.02; N, 7.46.

[(Br-ph-taz)Ru(tpy-ph-tpy)Ru(tpy-ph-Br)](PF₆)₄, II.13

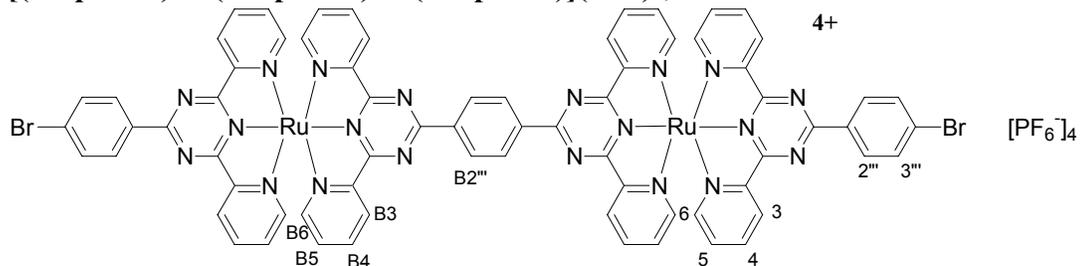


The mononuclear complex **II.9** (56 mg, 0.04 mmol) was treated with **II.6** (30 mg, 0.05 mmol) and $AgNO_3$ (26 mg, 0.15 mmol) in DMF (60mL). The resulting dark orange mixture was refluxed in air for 15 min. The obtained red solution was evaporated. The resulting solid was dissolved in acetonitrile and then added to an aqueous solution of KPF_6 to precipitate the crude product. The solid was purified by chromatography (SiO_2 , acetonitrile/saturated aqueous KNO_3 ; 9:1) and the collected product was precipitated by addition to an aqueous solution of KPF_6 , giving complex **II.13** (overall yield = 65 mg, 15 %). 1H NMR (CD_3CN , 500 MHz, 298 K): δ 9.25 (s, 2H, $H_{B'3'}$), 9.21 (s, 2H, $H_{B3'}$), 9.15 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_{3tz}), 9.05 (s, 2H, H_3'), 9.02 (dd, $J = 2, 7$ Hz, 2H, $H_{2''tz}$), 8.80 (t, $J = 9$ Hz, 4H, H_{3+B3}), 8.70 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $H_{B'3}$), 8.64 (s, 4H, $H_{B2'''+B'2''}$), 8.20 (t, $J = 7$ Hz, 2H, H_{4tz}), 8.17 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $H_{2''}$), 8.03 (m, 10H, $H_{3''tz+3'''+B'4+B4+4}$), 7.75 (d, $J = 5$ Hz, 2H, H_{6tz}), 7.52 (m, 8H, $H_{B6+B'6+6+5tz}$), 7.27 (t, $J = 6$ Hz, 4H, $H_{B5+B'5}$), 7.22 (t, $J = 6$ Hz, 2H, H_5). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (CD_3CN , 125 MHz, 298 K): δ 173.1, 171.6, 169.7, 169.4, 161.4, 159.3, 159.2, 156.8, 156.7, 156.7, 155.4, 154.4, 153.7, 153.6, 149.1, 148.3, 148.1, 139.9, 139.8, 139.70, 139.5, 139.3, 139.3, 137.1, 135.2, 134.0, 133.9, 132.3, 131.7, 130.8, 130.1, 130.1, 130.1, 129.3, 128.7, 128.7, 128.6, 125.9, 125.8, 125.6, 123.0, 122.8, 122.7. ESI-MS: $[M]^{4+}$ calcd for $C_{76}H_{50}N_{14}Br_2Ru_2$ 380.0193; found 380.0198; $[M+1e]^{3+}$ calcd for $C_{76}H_{50}N_{14}Br_2Ru_2$ 506.6926; found 506.6933; $[M+PF_6]^{3+}$ calcd for $C_{76}H_{50}N_{14}Br_2Ru_2PF_6$ 555.0140; found 555.0147; $[M+2PF_6]^{2+}$ calcd for $C_{76}H_{50}N_{14}Br_2Ru_2P_2F_{12}$ 905.0034; found 905.0044. Anal. Calcd for $C_{76}H_{50}N_{14}Br_2Ru_2P_4F_{24} \cdot 2H_2O$, C, 42.70; H, 2.55; N, 9.18. Found: C, 42.12; H, 2.85; N, 9.35.

Comment : NOE experiment showed through-space communication between respectively $\{H_{B2''}$ and $H_{B3'}\}$ and $\{H_{B'2''}$ and $H_{B'3'}\}$ and proved the magnetic equivalence of $H_{B2''}$ and $H_{B'2''}$ by improvement of the respective signals from $H_{B3'}$ and $H_{B'3'}$ upon selective irradiation of the singlet signal at $\delta = 8.64$ ppm.

[(Br-ph-tpy)Ru(taz-ph-taz)Ru(tpy-ph-Br)](PF₆)₄, **II.14**

II.5 (51 mg, 0.08 mmol), AgNO₃ (43 mg, 0.25 mmol) and **II.4** (38 mg, 0.07 mmol) were suspended in DMF (50mL) and refluxed in air for 30 min. The same procedure as followed for **II.11** gave purple complex **II.14** (30 mg, 20 %). ¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz, 298 K): δ 9.50 (s, 4H, H_{B2''}), 9.24 (d, *J* = 8 Hz, 4H, H_{B3}), 9.11 (s, 4H, H_{3'}), 8.73 (d, *J* = 8 Hz, 4H, H₃), 8.24 (dd, *J* = 8, 1 Hz, 4H, H_{B4}), 8.19 (d, *J* = 8 Hz, 4H, H_{2''}), 8.01(m, 8H, H_{4+3''}), 7.75 (d, *J* = 5 Hz, 4H, H_{B6}), 7.56 (d, *J* = 6 Hz, 4H, H₆), 7.52 (dd, *J* = 8, 1 Hz, 4H, H_{B5}), 7.22 (dd, *J* = 8, 1 Hz, 4H, H₅). ESI-MS: [M]⁴⁺ calcd for C₇₄H₄₈N₁₆Br₂Ru₂ 380.5169; found 380.5174; [M+PF₆]³⁺ calcd for C₇₄H₄₈N₁₆Br₂Ru₂PF₆ 555.6775; found 555.6781; [M+2PF₆]²⁺ calcd for C₇₄H₄₈N₁₆Br₂Ru₂P₂F₁₂ 905.9987; found 905.9996.

[(Br-ph-taz)Ru(taz-ph-taz)Ru(taz-ph-Br)](PF₆)₄, **II.15**

II.6 (0.192 g, 0.32 mmol), AgNO₃ (0.171 g, 0.96 mmol) and ligand **II.4** (0.087 g, 0.16 mmol) were suspended in DMF (70 mL). The mixture was refluxed for 2 h turning to deep purple. After cooling, the precipitate solid was removed by filtration and the filtrate was evaporated. The resulting solid was dissolved in acetonitrile and then added to an aqueous solution of KPF₆ to precipitate the crude product. The solid, collected by filtration, was dissolved in acetonitrile and purified by chromatography (SiO₂, acetonitrile-saturated aqueous KNO₃; 9 : 1): the third purple band was collected and precipitated by addition to an aqueous solution of KPF₆. The obtained solid was redissolved in acetonitrile and the solution poured into water thus precipitating the product. The procedure was repeated by dissolving the product in acetonitrile and precipitating it again by the addition of Et₂O to give the complex **II.15** (70 mg, 50%). ¹H NMR (CD₃CN, 400

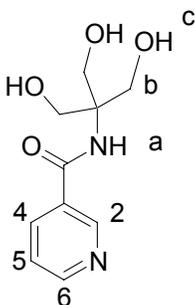
MHz, 298 K): δ 9.53 (s, 4H, $H_{B2''''}$), 9.26 (d, $J = 8$ Hz, 4H, H_{B3}), 9.17 (d, $J = 7$ Hz, 4H, H_3), 9.04 (d, $J = 9$ Hz, 4H, $H_{2''''}$), 8.24 (td, $J = 8$ Hz, 1 Hz, 4H, H_{B4}), 8.20 (td, $J = 8$ Hz, 1 Hz, 4H, H_4), 8.07 (d, $J = 9$ Hz, 4H, $H_{3''''}$), 7.81 (d, $J = 5$ Hz, 8H, H_{B6+6}), 7.46 (m, 8H, H_{B5+5}). ESI-MS: $[M]^{4+}$ calcd for $C_{70}H_{44}N_{20}Br_2Ru_2$ 381.5122; found 381.5123.

Chapitre III

POMs hybrides covalents pour la coordination de divers métaux de transition par introduction de motifs 3-py, bpy et tpy

Starting materials such as **III.T1**,^{vi} tpy-COOH^{vii}, $TBA_3[\alpha-Mo_8O_{26}]^{viii}$ and $TBA_3[H_3V_{10}O_{28}]^{ix}$, $K_6[P_2W_{18}O_{62}]^x$, $TBA_5H[P_2W_{15}V_3O_{62}]^{xi}$ were synthesized following previously published procedures. $NH_2-C(CH_2OH)_3$ is commercially available. Tpy-COOEt and bpy-COOEt were obtained, respectively, from tpy-COOH and bpy-COOEt by refluxing in $SOCl_2$ and further treatment with absolute EtOH (identity and purity were checked by NMR 1H). Model ligand **III.1-tBu** was synthesized by Amlan Pal (2nd year Ph.D. student) in the same way than **III.3-tBu**.

[3-py-C(O)-NH-C(CH₂OH)₃], **III.1**

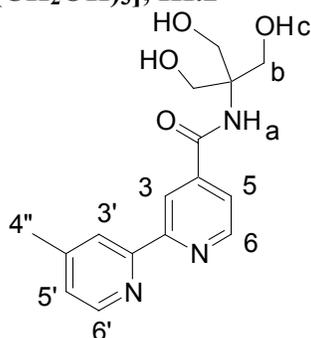


Following published procedure, the ester as a brown oil* (5.40 g, 35.7 mmol) was dissolved in dry DMSO (50 mL) before $H_2N-C(CH_2OH)_3$ (3.91 g, 32.2 mmol) and K_2CO_3 (4.45 g, 32.2 mmol) were added. The mixture was stirred under Ar for 16h at r.t. Insoluble K_2CO_3 was filtered off and the filtrate was concentrated to maximum (a few milliliters) under vacuum at 80-90°C. The resulting oil was triturated in DCM giving a yellowish paste. The paste was dissolved in minimum DCM/ CH_3OH and purified by chromatography (SiO_2 , gradient from pure DCM to DCM/ CH_3OH 1/1). The obtained product was recrystallized in EtOH to give **III.1** (2.639 g, 36 %). 1H NMR (d_6 -DMSO, 400 MHz, 298 K): δ 8.96 (d, $J = 2$ Hz, 1H, H_2), 8.69 (dd, $J = 5, 2$ Hz, 1H, H_6), 8.14

(dd, $J = 8, 2$ Hz, 1H, H_4), 7.49 (m, 2H, $H_5 + H_a$), 4.70 (t, $J = 6$ Hz, 3H, H_c), 3.69 (d, $J = 6$ Hz, 6H, H_b). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, 298 K): δ 165.3 (CO), 151.1, 148.0, 134.7, 130.4, 122.8, 62.6 (CCH₂O), 59.5 (CH₂O). ESI-MS: $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for C₁₀H₁₅N₂O₄ 227.1026; found 227.1027; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for C₁₀H₁₄N₂NaO₄ 249.0846; found 249.0841. Anal. Calcd for C₁₀H₁₄N₂O₄: C, 53.09; H, 6.24; N, 12.38. Found: C, 52.50; H, 6.38; N, 12.21.

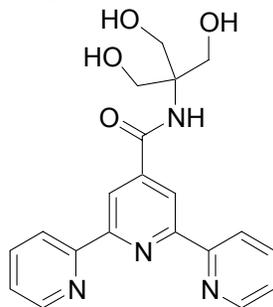
* we could see by NMR that the oil contained 20% DCM by integration, which could not be removed under vacuum overnight. This excess was calculated to give 1/1 stoichiometry reaction.

[(4''-Me)-bpy-C(O)-NH-C(CH₂OH)₃], III.2



Following published procedure, the solid ester (762 mg, 3.15 mmol) was dissolved in dry DMSO (10 mL) before H₂N-C(CH₂OH)₃ (318 mg, 2.62 mmol) and K₂CO₃ (394 mg, 2.83 mmol) were added. The mixture was stirred under N₂ for 68h at r.t. Insoluble K₂CO₃ was filtered off and the filtrate was concentrated to maximum (a few milliliters) under vacuum at 80-90°C. The resulting oil was triturated in Et₂O, dissolved in EtOH and precipitated in water. The solid was filtered and dried to give **III.1** (416 mg, 50 %). ^1H NMR (d_6 -DMSO, 400 MHz, 298 K): δ 8.86 (d, $J = 5$ Hz, 1H), 8.76 (s, 1H, $H_{3'}$), 8.66 (d, $J = 5$ Hz, 1H), 8.50 (br, 1H, H_a), 7.87 (d, 1H), 7.50 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 3.69 (d, $J = 4$ Hz, 6H, H_b), 2.54 (s, $H_{4''}$). ESI-MS: $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for C₁₆H₂₀N₃O₄ 318.1448; found 318.1448.

[tpy-C(O)-NH-C(CH₂OH)₃] III.3

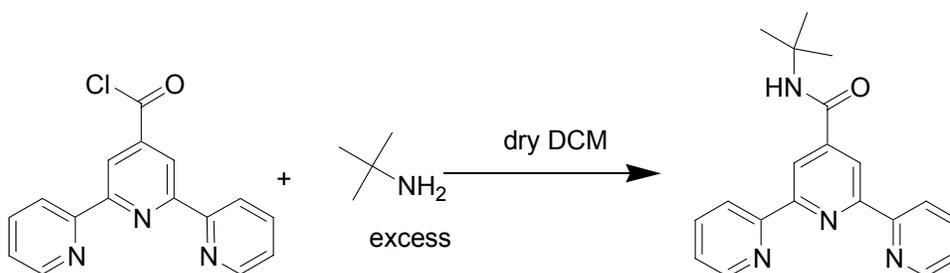


In a schlenk, tpyCOOEt (1.143 g, 3.7 mmol), H₂N-C(CH₂OH)₃ (0.376 g, 3.1 mmol), K₂CO₃ (0.467 g, 3.4 mmol) were suspended in dry DMSO (12 mL) and stirred at r.t. for 15h under nitrogen atmosphere. The reaction mixture was filtered and the volume of the brown filtrate was reduced to maximum under

vacuum (2 mL left). The remaining brown oil was dissolved in minimum EtOH and precipitated into H₂O (200 mL). The white solid obtained was centrifugated, washed with Et₂O and dried under vacuum to give pure **III.3** (0.830 g, 51%). ¹H NMR (d₆-DMSO, 400 MHz, 298 K): δ 8.78 (d, *J* = 4 Hz, 2H, *H*₆), 8.75 (s, 2H, *H*₃), 8.66 (d, *J* = 8 Hz, 2H, *H*₃), 8.05 (td, *J* = 8, 2 Hz, 2H, *H*₄), 7.54 (td, *J* = 8, 2 Hz, 2H, *H*₅), 4.75 (t, *J* = 4 Hz, 3H, *H*_c), 3.77 (d, *J* = 8 Hz, 6H, *H*_b). ESI-MS: [M+H]⁺ calcd for C₂₀H₂₁N₄O₄ 381.1557; found 381.1551. Anal. Calcd for C₂₀H₂₀N₄O₄: C, 63.15; H, 5.30; N, 14.73; S, 0.22. Found: C, 63.45; H, 5.19; N, 14.25.

Comment : depending on the amount of water in the solvent, the signal of the amide and the alcohol will be observed or not and the multiplicity of the –CH₂OH as well. The singlet for *H*₃ is usually observed as 2 separate signals (ratio 1/9 at 8.85 and 8.75 ppm) probably due to slow rotational processes in the NMR time-scale.

tpy-C(O)-NH-C(CH₃)₃, **III.3-tBu**



Tpy-COOH (0.480 g, 1.7 mmol) was refluxed in SOCl₂ (30 mL) for 2h30. The yellow clear solution was evaporated to dryness. The residue was suspended in dry DCM (12 mL) and a solution of H₂N-C(CH₃)₃ (12 mL, 114 mmol) in dry DCM (12 mL) was drop-wise added at 0°C. The brown mixture was left stirred under nitrogen for 15h. The suspension is poured into water (100 mL) and extracted with DCM to give **III.3-tBu** (0.435 g, 76%). ¹H NMR (d₆-DMSO, 400 MHz, 298 K): δ 8.78 (d, *J* = 4 Hz, 2H, *H*₆), 8.71 (s, 2H, *H*₃), 8.64 (d, *J* = 8 Hz, 2H, *H*₃), 8.45 (s, 1H, *H*_a), 8.04 (td, *J* = 8, 1 Hz, 2H, *H*₄), 7.54 (td, *J* = 8, 2 Hz, 2H, *H*₅), 1.45 (s, 9H, *H*_b). ¹³C {¹H} NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, 298 K): δ 166.5 (CO), 156.7, 156.0, 150.7, 147.0, 138.8, 125.9, 122.2, 119.9, 52.5 (CCH₃), 29.7 (CH₃). ESI-MS: [M+H]⁺ calcd for C₂₀H₂₁N₄O 333.17099; found 333.17177; [M+Na]⁺ calcd for C₂₀H₂₁N₄NaO 355.15293; found 355.15369. Anal. Calcd for C₂₀H_{20.5}N₄O_{1.25}*: C, 71.30; H, 6.13; N, 16.63. Found: C, 71.13; H, 6.11; N, 16.79. * The compound looks pure by ¹H NMR and ¹³C, which suggest the difference in the elemental analysis comes from either salts or water (important peak for water in ¹H NMR due to hygroscopic d₆-DMSO). However salts should have been washed away during extractions. We will rather consider H₂O though the sample was dried under vacuum for several hours. Indeed, H₂O can form H-bonds with the ligand.

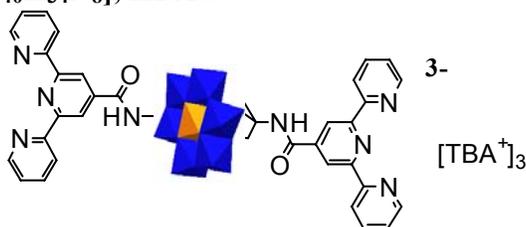
TBA₃[MnMo₆O₂₆C₂₀H₂₂N₄]·CH₃CN, III.A.1



TBA₃[α -Mo₈O₂₆] (1.000 g, 0.46 mmol), **III.1** (0.369 g, 1.63 mmol) and Mn(CH₃COO)₃·2H₂O (0.187 g, 0.70 mmol) were suspended in dry MeCN (30 mL). The mixture was heated at 80°C overnight. While hot reaction mixture, the precipitate solid was removed by filtration and Et₂O was slowly diffused in the orange filtrate. After one day, orange crystals, suitable for X-ray diffraction, are collected to give pure **III.A.1** (0.683 g, 70%). ¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz, 298 K): δ 64 (br, 12H, *H_b*), 8.90 (br, 2H, *H₂*), 8.63 (br, 2H, *H₆*), 8.10 (br, 2H, *H₄*), 7.91 (br, 2H, *H_a*), 7.47 (br, 2H, *H₅*), 3.16 (m, 24H, -NCH₂-), 1.56 (m, 24H, -NCH₂CH₂-), 1.30 (q, *J* = 10 Hz, 24H, -NCH₂CH₂CH₂-), 0.93 (t, *J* = 8 Hz, 36H, -NCH₂CH₂CH₂CH₃). IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2961 (v C-H, s), 2934 (v C-H, s), 2873 (v C-H, s), 1676 (v C=O, s), 1591 (m), 1538 (m), 1481 (δ C-H, s), 1458 (sh), 1422 (w), 1381 (δ C-H, w), 1323 (m), 1285 (w), 1197 (w), 1103 (v C-O, m), 1042 (sh), 1025 (v C-O, s), 942 (v Mo=O, vs), 921 (v Mo=O, vs), 904 (v Mo=O, s), 872 (w), 811 (w), 741 (w); 665 (v Mo-O-Mo, vs), 565 (w), 515(w). ESI-MS: [M]³⁻ calcd for MnMo₆O₂₆C₂₀H₂₂N₄ 458.8081; found 458.8102; [M+TBA]²⁻ calcd for MnMo₆O₂₆C₃₆H₅₈N₅ 809.3542; found 809.3569. Anal. Calcd for (C₁₆H₃₆N)₃(MnMo₆O₂₆C₂₀H₂₂N₄)(CH₃CN) C, 39.41; H, 6.28; N, 5.25. Found: C, 39.37; H, 6.45; N, 5.10. (Presence of 1 molecule of MeCN cocrySTALLIZED was confirmed by ¹H NMR and X-ray crystallography)*.

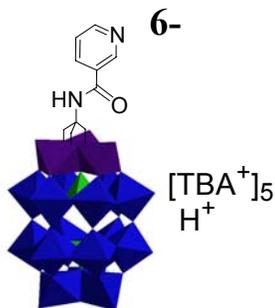
* This time, the crystals obtained were not dried under vacuum before elemental analysis, to avoid having 'fractional' solvent molecules embedded in the solid, such as in **III.A.3**.

Comment : Peaks in CH₃CN at r.t. in the ¹H spectrum are not well defined, broadened by slow motion on the NMR time-scale: they are described as "m". CH₃CN was filtered on activated alumina to dry.

TBA₃[MnMo₆O₂₆C₄₀H₃₄N₈], III.A.3

TBA₃α-[Mo₈O₂₆] (0.798 g, 0.37 mmol), tpy-C(O)-NH-C(CH₂OH)₃ (0.500 g, 1.31 mmol) and Mn(CH₃COO)₃•2H₂O (0.147 g, 0.55 mmol) were suspended in dry DMAc (16 mL). The mixture was heated at 80°C for 24 h. While hot reaction mixture, the precipitate solid was removed by filtration and Et₂O was slowly diffused in the orange filtrate. Over several hours up to one day, orange solid is collected to give **III.A.3** (0.771 g, 86%). ¹H NMR (d₆-DMSO, 700 MHz, 298 K): δ 64 (br, 12H, H_b), 8.81 (m, 4H, H₃), 8.65 (m, 8H, H₆₊₃), 8.03 (t, J = 7 Hz, 4H, H₄), 7.53 (m, 4H, H₅), 3.16 (m, 24H, -NCH₂-), 1.56 (m, 24H, -NCH₂CH₂-), 1.30 (q, J = 10 Hz, 24H, -NCH₂CH₂CH₂-), 0.93 (t, J = 8 Hz, 36H, -NCH₂CH₂CH₂CH₃). ¹³C{¹H} NMR (DMSO-*d*₆, 175 MHz, 298 K): δ 167.8 (CO), 155.6, 155.1, 150.0, 142.0, 138.0, 125.1, 121.3, 119.8, 67.8 (CCH₂O), 57.9 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 23.5 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 19.7 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 14.0 (NCH₂CH₂CH₂CH₃). IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2961 (ν C-H, s), 2936 (ν C-H, s), 2873 (ν C-H, s), 1690 (ν C=O, m), 1628 (s), 1552 (m), 1480 (δ C-H, s), 1394 (s), 1384 (δ C-H, s), 1348 (w), 1312 (w), 1263 (w), 1102 (ν C-O, m), 1029 (ν C-O, s), 941 (ν Mo=O, vs), 921 (ν Mo=O, vs), 902 (ν Mo=O, s), 801 (m), 666 (ν Mo-O-Mo, vs), 563 (m). ESI-MS: [M]³⁻ calcd for MnMo₆O₂₆C₄₀H₃₄N₈ 557.8441; found 557.8439; [M+H]²⁻ calcd for MnMo₆O₂₆C₄₀H₃₅N₈ 837.2696; found 837.2707. Anal. Calcd for (C₁₆H₃₆N)₃(MnMo₆O₂₆C₄₀H₃₄N₈)(C₄H₉NO)_{1/3}(H₂O)₃: C, 43.20; H, 6.13; N, 6.39. Found: C, 42.85; H, 6.14; N, 6.39. (presence of 0.33 equiv. of DMAc and some water confirmed by ¹H NMR).

NB: Peaks in DMSO at r.t. in the ¹H spectrum are not well defined: they are described as “m”.

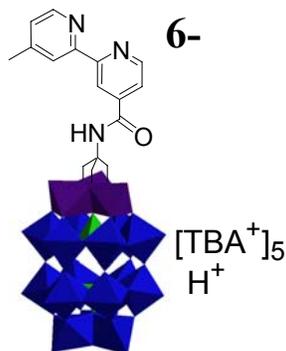
TBA₅H[P₂W₁₅V₃O₆₂(C₁₀H₁₁N₂O)], III.D.1

TBA₅[H₄P₂W₁₅V₃O₆₂] (689 mg, 0.13 mmol), **III.1** (30 mg, 0.13 mmol) were suspended in dry DMAc (3 mL). The mixture was heated at 80°C in the dark for 8 days. The obtained clear orange solution was left to cool down and then

poured into Et₂O to precipitate the product. The yellow fine solid was centrifugated, solubilized in minimum acetone (a few drops of EtOH were added) and reprecipitated with Et₂O to give **III.D.1** (0.665 g, 94%). ¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz, 298 K): δ 9.40 (br, 2H, H₂), 9.08 (br, 2H, H₆), 8.56 (br, 2H, H₄), 7.83 (t, J = 6 Hz, 2H, H₅), 7.15 (br, 2H, H_a), 5.71 (s, 6H, H_b), 3.15 (m, 50H, -NCH₂-), 1.67 (m, 50H, -NCH₂CH₂-), 1.43 (q, J = 10 Hz, 50H, -NCH₂CH₂CH₂-), 0.97 (t, J = 8 Hz, 75H, -NCH₂CH₂CH₂CH₃). ³¹P NMR (CD₃CN, 162 MHz, 298 K): -7.07, -13.09. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2962 (ν C-H, m), 2927 (ν C-H, 3), 2873 (ν C-H, m), 1637 (ν C=O, m), 1537 (w), 1483 (δ C-H, m), 1458 (m), 1383 (δ C-H, m), 1324 (w), 1281 (w), 1147 (w), 1086 (ν C-O, s), 1064 (ν C-O, sh), 951 (ν V=O, vs), 911 (ν W=O, vs), 816 (ν M-O-M, vs), 733 (ν M-O-M, s), 648 (w), 598 (w), 565 (w), 528 (m). ESI-MS: [M+H]⁵⁻ calcd for C₁₀H₁₂N₂O₆₃P₂W₁₅V₃ 828.3652; found 828.3619; [M+TBA]⁵⁻ calcd for C₂₆H₄₈N₃O₆₃P₂W₁₅V₃ 876.8221; found 876.8172; [M+2H]⁴⁻ calcd for C₁₀H₁₃N₂O₆₃P₂W₁₅V₃ 1035.7083; found 1035.7038; [M+H+TBA]⁴⁻ calcd for C₂₆H₄₉N₃O₆₃P₂W₁₅V₃ 1096.2795; found 1096.2761; [M+2TBA]⁴⁻ calcd for C₄₂H₈₄N₄O₆₃P₂W₁₅V₃ 1156.5987; found 1156.5987; [M+2TBA+H]³⁻ calcd for C₄₂H₈₅N₄O₆₃P₂W₁₅V₃ 1542.4674; found 1542.4655; [M+3TBA]³⁻ calcd for C₅₈H₁₂₁N₅O₆₃P₂W₁₅V₃ 1623.2290; found 1623.2252; [M+3TBA+H]²⁻ calcd for C₅₈H₁₂₂N₅O₆₃P₂W₁₅V₃ 2435.3472; found 2435.3429; [M+4TBA]⁴⁻ calcd for C₇₄H₁₅₇N₆O₆₃P₂W₁₅V₃ 2555.9857; found 2555.9798. Anal. Calcd for (C₁₆H₃₆N)₅H[P₂W₁₅V₃O₆₃C₁₀H₁₁N₂]: C, 20.19; H, 3.61; N, 1.83. Found: C, 20.60; H, 3.76; N, 2.04.

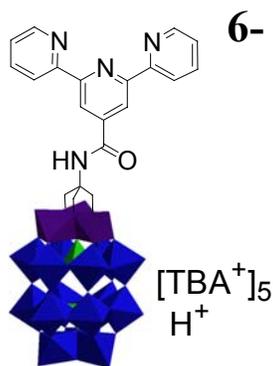
Comment : NMR ¹H is blurred by a little amount of reduced species.

TBA₅H[P₂W₁₅V₃O₆₂(C₁₆H₁₆N₃O)], **III.D.2**



TBA₅[H₄P₂W₁₅V₃O₆₂] (494 mg, 0.095 mmol), **III.2** (30 mg, 0.094 mmol) were suspended in dry DMAc (2 mL). The mixture was heated in the dark at 80°C for 16 days. The obtained brown solution was left to cool down and then added to Et₂O to precipitate the product. The yellow fine solid was centrifugated, solubilized in minimum acetone (a few drops of EtOH were added) and reprecipitated with Et₂O to give **III.D.2** (0.450 g, 87%). ³¹P NMR (CD₃CN, 162 MHz, 298 K): -7.06, -13.12. ESI-MS: [M+4TBA]²⁻ calcd for C₈₀H₁₆₀N₇O₆₃P₂V₃W₁₅ 2600.4988; found 2600.4932. Anal. Calcd for (C₁₆H₃₆N)₅H[P₂W₁₅V₃O₆₃C₁₆H₁₆N₃]: C, 21.18; H, 3.65; N, 2.06. Found: C, 20.58; H, 3.75; N, 2.08.

TBA₅H[P₂W₁₅V₃O₆₂(C₂₀H₁₇N₄O)], III.D.3



(C₁₆H₃₆N)₅[H₄P₂W₁₅V₃O₆₂] (314 mg, 0.06 mmol), **III.3** (28 mg, 0.07 mmol) were suspended in dry DMAc (0.6 mL). The mixture was heated in the dark at 90°C for 14 days. The obtained clear orange solution was left to cool down and then poured into Et₂O to precipitate the product. The yellow fine solid was centrifugated, solubilized in minimum acetone (a few drops of EtOH were added) and reprecipitated with Et₂O to give **III.D.3** (0.771 g, 86%). ¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz, 298 K): δ 8.79 (d, *J* = 4 Hz, 4H, *H*₆), 8.74 (s, 4H, *H*₃), 8.69 (d, *J* = 4 Hz, 4H, *H*₃), 8.03 (t, *J* = 7 Hz, 4H, *H*₄), 7.51 (t, *J* = 6 Hz, 4H, *H*₅), 7.09 (s, 2H, *H*_a), 5.89 (s, 6H, *H*_b), 3.20 (m, 40H, -NCH₂-), 1.67 (m, 40H, -NCH₂CH₂-), 1.44 (q, *J* = 10 Hz, 40H, -NCH₂CH₂CH₂-), 1.01 (t, *J* = 8 Hz, 60H, -NCH₂CH₂CH₂CH₃). ³¹P NMR (CD₃CN, 162 MHz, 298 K): -7.07, -13.16. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2961 (v C-H, s), 2933 (v C-H, s), 2873 (v C-H, s), 1633 (v C=O, m), 1560 (m), 1484 (δ C-H, s), 1380 (δ C-H, m), 1314 (w), 1261 (w), 1086 (v C-O, s), 1063 (v C-O, sh), 950 (v V=O, vs), 910 (v W=O, vs), 818 (v M-O-M, vs), 734 (v M-O-M, vs), 528 (m). ESI-MS: [M+TBA]⁵⁻ calcd for C₃₆H₅₄N₅O₆₃P₂W₁₅V₆ 907.6327; found 907.6328. Anal. Calcd for TBA₅H[P₂W₁₅V₃O₆₃C₂₀H₁₇N₄]: C, 21.81; H, 3.62; N, 2.29. Found: C, 22.38; H, 3.77; N, 1.95.

Comment : NMR ¹H is blurred by a little amount of reduced species.

TBA₂[3-py-C(O)-NH-C(CH₂O)₃V₆O₁₃].(C₃H₇NO),* III.L.1



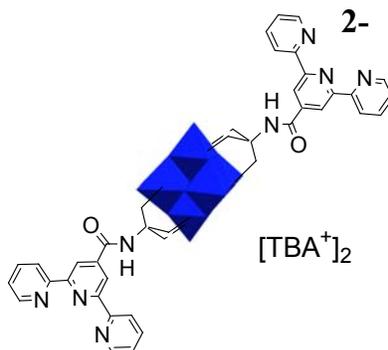
Following published procedure, a schlenk flask was charged with **III.1** (0.610 g, 2.67 mmol), TBA₃[H₃V₁₀O₂₈] (1.505 g, 0.89 mmol) and dry DMAc (31 mL). The orange mixture was heated in the dark at 85°C for 48h. The brown solution was filtered on a fine fritte upon cooling at r.t. and the resulting filtrate

was added drop-wise to Et₂O (300 mL). The greenish precipitate was centrifugated and re-precipitated twice in a hot mixture of DMF: CH₃CN:Et₂O 2:1:6 (180 mL) to give an orange solid. After recrystallization in DMF/Et₂O, **III.L.1** was obtained as dark orange crystals (406 mg, 31%) suitable for X-ray measurement. ¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz, 298 K): δ 8.91 (d, *J* = 2 Hz, 2H, *H*₂), 8.64 (dd, *J* = 5, 2 Hz, 1H, *H*₆), 8.07 (dd, *J* = 8, 2 Hz, 2H, *H*₄), 7.37 (dd, *J* = 8 Hz, 1 Hz, 2H, *H*₅), 6.54 (br, 2H, *H*_a), 5.40 (s, 12H, *H*_b), 3.08 (t, *J* = 8 Hz, 16H, -NCH₂-), 1.60 (m, 16H, -NCH₂CH₂-), 1.36 (m, 16H, -NCH₂CH₂CH₂-), 0.96 (t, *J* = 8 Hz, 24H, -NCH₂CH₂CH₂CH₃). ¹H NMR (*d*₆-DMSO, 400 MHz, 298 K): δ 8.93 (d, *J* = 2 Hz, 2H, *H*₂), 8.67 (dd, *J* = 5, 2 Hz, 1H, *H*₆), 8.15 (dd, *J* = 8, 2 Hz, 2H, *H*₄), 7.46 (dd, *J* = 8, 1 Hz, 2H, *H*₅), 5.28 (s, 12H, *H*_b), 4.71 (s, 2H, *H*_a), 3.17 (t, *J* = 8 Hz, 16H, -NCH₂-), 1.57 (m, 16H, -NCH₂CH₂-), 1.32 (m, 16H, -NCH₂CH₂CH₂-), 0.94 (t, *J* = 8 Hz, 24H, -NCH₂CH₂CH₂CH₃). IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2961 (ν C-H, m), 2936 (ν C-H, m), 2872 (ν C-H, m), 1666 (ν C=O, vs), 1590 (m), 1544 (m), 1484 (δ C-H, m), 1458 (m), 1418 (w), 1383 (δ C-H, m), 1322 (m), 1286 (w), 1252 (w), 1187 (w), 1162 (w), 1103 (ν C-O, s), 1056 (ν C-O, s), 1031 (m), 953 (ν V=O, vs), 875 (w), 809 (ν V-O-V, s), 797 (ν V-O-V, s), 719 (ν V-O-V, vs), 649 (m), 582 (m), 513 (w). ESI-MS: [M]²⁻ calcd for V₆O₂₁C₂₀H₂₂N₄ 479.8713; found 479.8722; [M]⁺ calcd for V₆O₂₁C₂₀H₂₂N₄ 959.7420; found 959.7438. Anal. Calcd for C₅₅H₁₀₁N₇O₂₂V₆: C, 43.51; H, 6.71; N, 6.46. Found: C, 43.53; H, 6.13; N, 7.04.

* we could see the presence of a DMAc solvent molecule by NMR.

Behaviour in DMSO, as shown by ¹H NMR, is a bit different.

III.L.3



Same procedure than the one followed for **III.L.1** with : **III.3** (0.120 g, 0.16 mmol), TBA₃[H₃V₁₀O₂₈] (0.168 g, 0.05 mmol) and dry DMAc (4 mL). The reaction was left proceeding for 58h. Same work-up was performed. Crystals and powder of **III.L.3** were obtained (76 mg, 37%).

¹H NMR (*d*₆-DMSO, 400 MHz, 298 K): δ 8.79 (d, *J* = 4 Hz, 4H, *H*₆), 8.72 (s, 4H, *H*₃), 8.65 (d, *J* = 8 Hz, 4H, *H*₃), 8.46 (s, 2H, *H*_a), 8.04 (td, *J* = 8, 2 Hz, 4H, *H*₃), 7.54 (td, *J* = 5 Hz, 4H, *H*₅), 5.36 (s, 12H, *H*_b), 3.17 (m, 16H, -NCH₂-), 1.57 (m, 16H, -NCH₂CH₂-), 1.31 (q, *J* = 10 Hz, 16H, -NCH₂CH₂CH₂-), 0.94 (t, *J* = 8 Hz, 24H, -NCH₂CH₂CH₂CH₃). ¹³C{¹H} NMR (DMSO-*d*₆, 175 MHz, 298 K): δ 155.8,

154.9, 149.1, 136.8, 124.0, 120.6, 118.2, 116.9, 81.9 (CCH₂O), 58.0 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 23.0 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 19.0 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 12.5 (NCH₂CH₂CH₂CH₃). IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2961 (v C-H, m), 2932 (v C-H, m), 2873 (v C-H, m), 1661 (v C=O, vs), 1585 (m), 1538 (s), 1483 (δ C-H, m), 1467 (m), 1393 (δ C-H, m), 1359 (m), 1310 (m), 1261 (m), 1183 (w), 1150 (w), 1104 (v C-O, s), 1071 (s), 1055 (v C-O, s), 995 (w), 953 (v V=O, vs), 879 (w), 811 (v V-O-V, s), 799 (v V-O-V, s), 765 (w), 719 (v V-O-V, vs), 657 (m), 621 (w), 579 (m), 513 (w).

Électrochimie

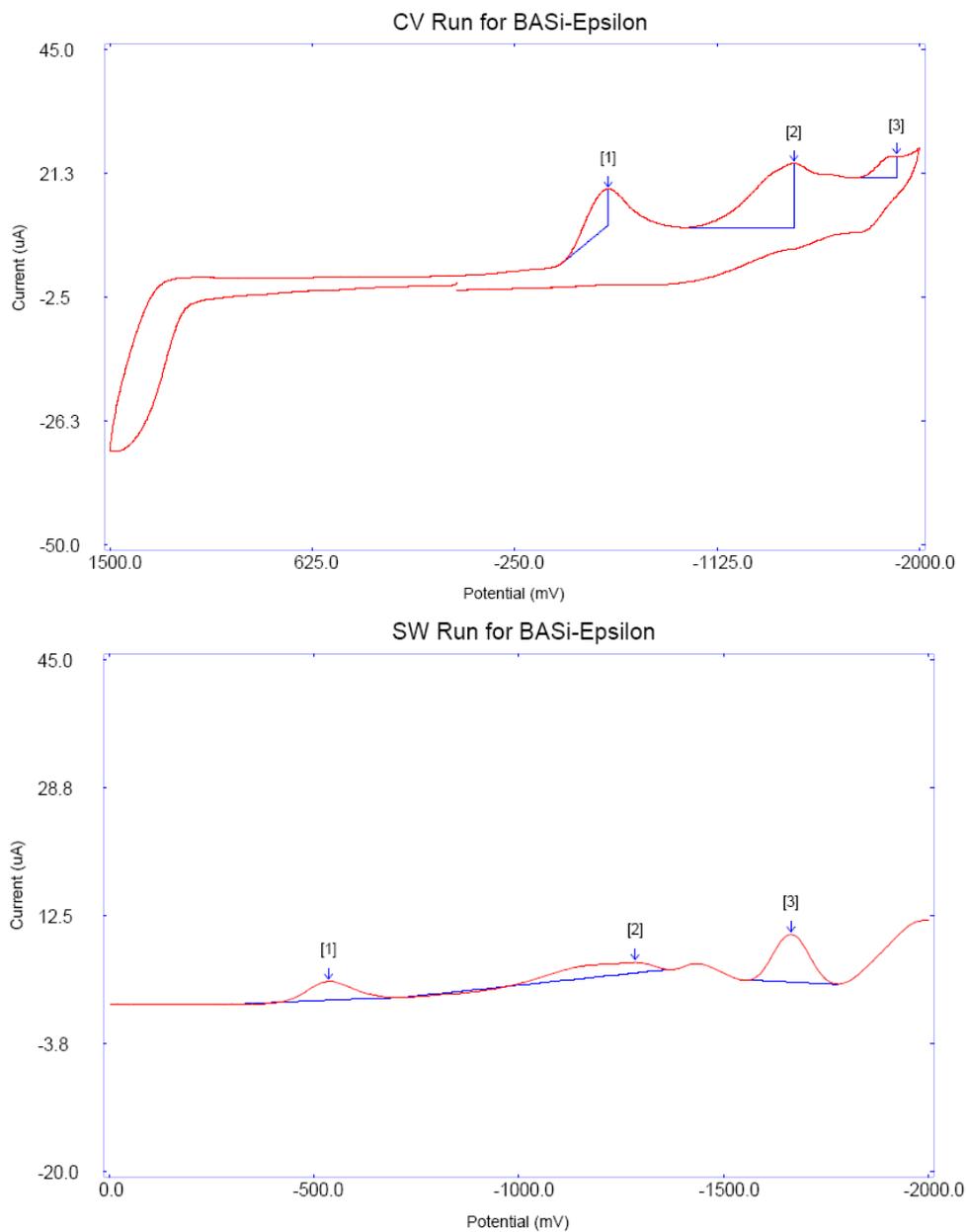


Figure C-2. En haut, CV de III.2 (100 mV/s) dans DMF ; en bas, son SW montrant l'implication de plusieurs processus attribuables à la fonction triol : vers -0.5 V et -1.6 V.

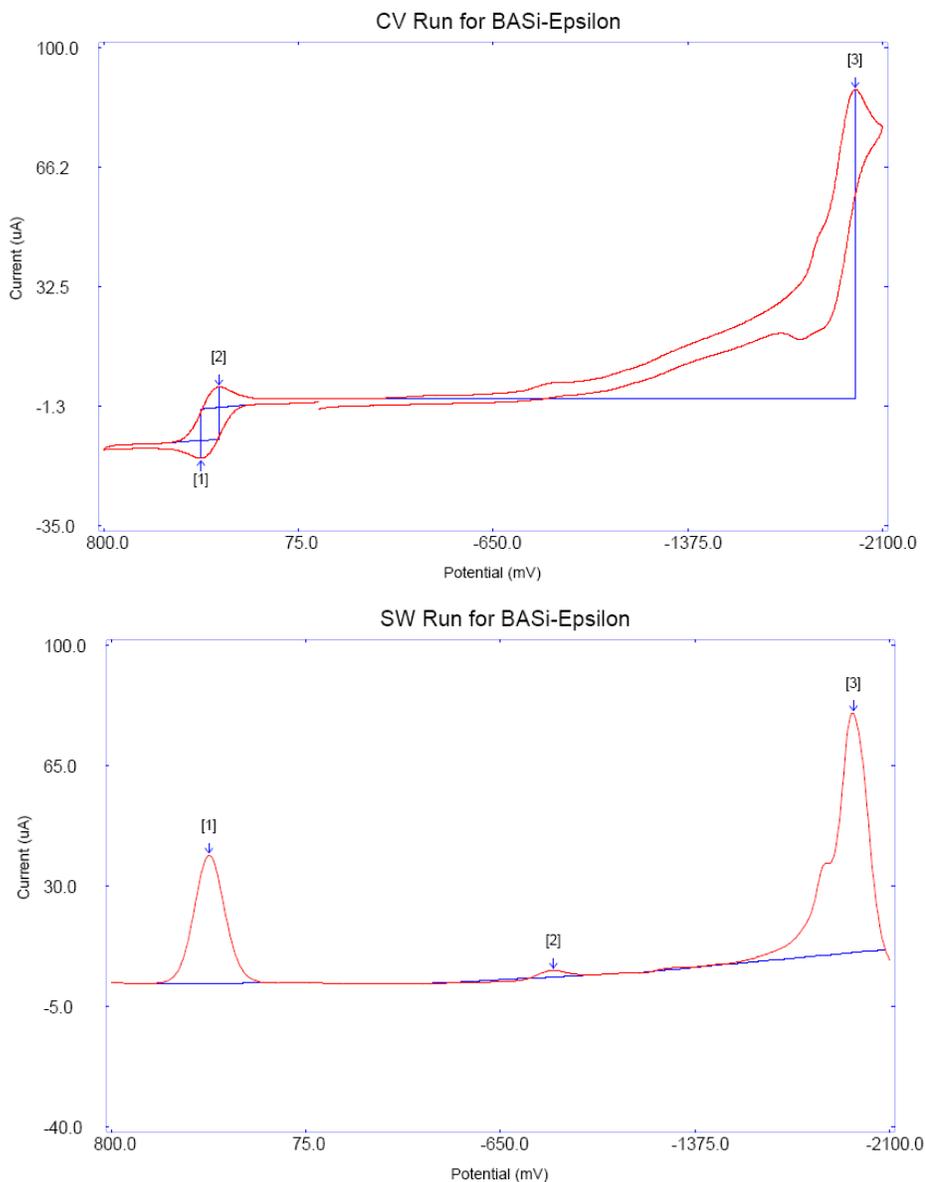


Figure C-3. En haut, CV de III.3-tBu + Fc (100 mV/s) dans CH₃CN ; les processus observés dans le DMF sont particulièrement mal définis. En bas, son SW montrant l'implication d'un seul processus pour la réduction du ligand : vers -1.95 V (la vague redox d'intensité relativement faible observée juste avant le processus bien défini fait en réalité partie du même processus de 2 × 1 e⁻ qui, dans le cas de solutions dix fois plus concentrées en analyte, se scinde en deux processus monoélectroniques au cours de la réoxydation (observé en CV et SW) ; nous avons attribué ces observations à des phénomènes d'aggrégation en solution.

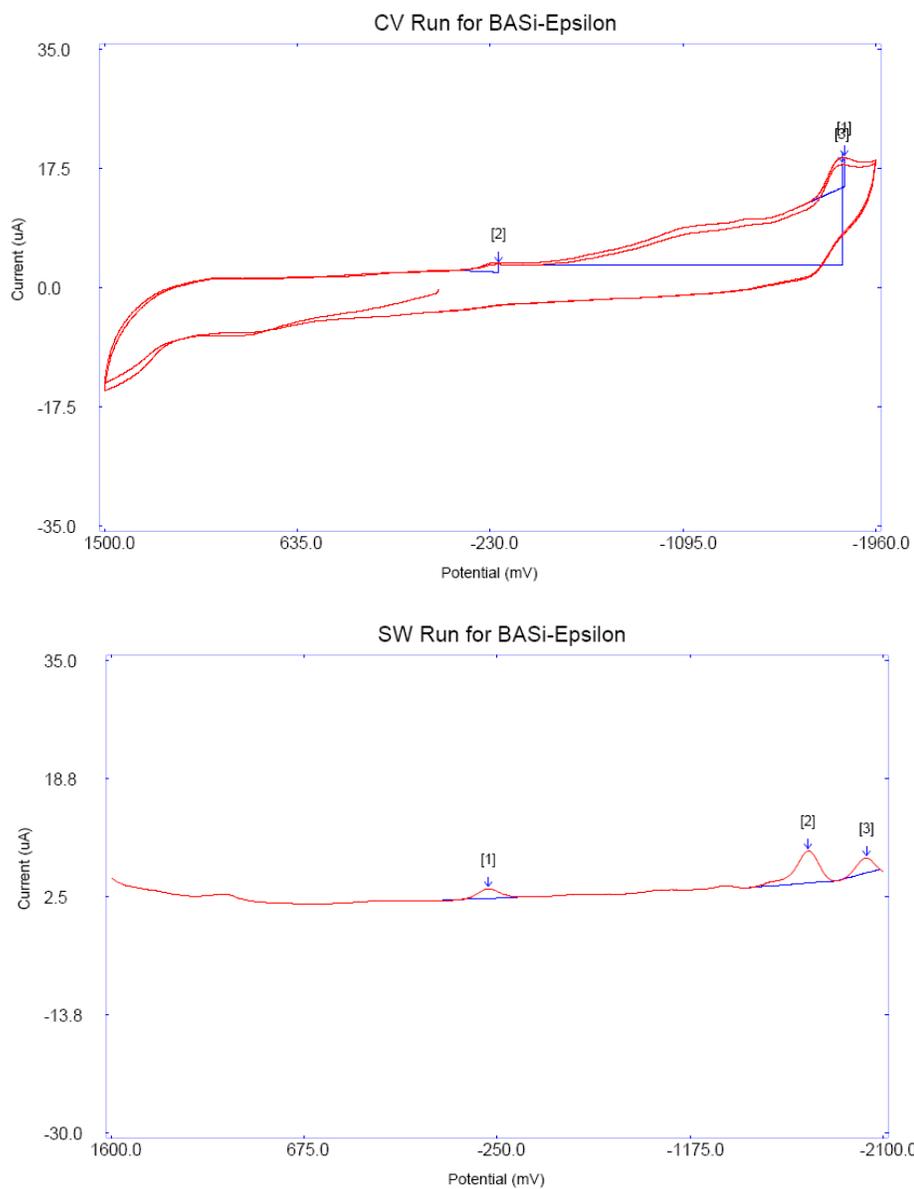


Figure C-4. En haut, CV de III.A.2 (200 mV/s) dans DMF ; en bas, son SW montrant l'apparition du processus M(IV)/Mn(III) vers +0.7 V.

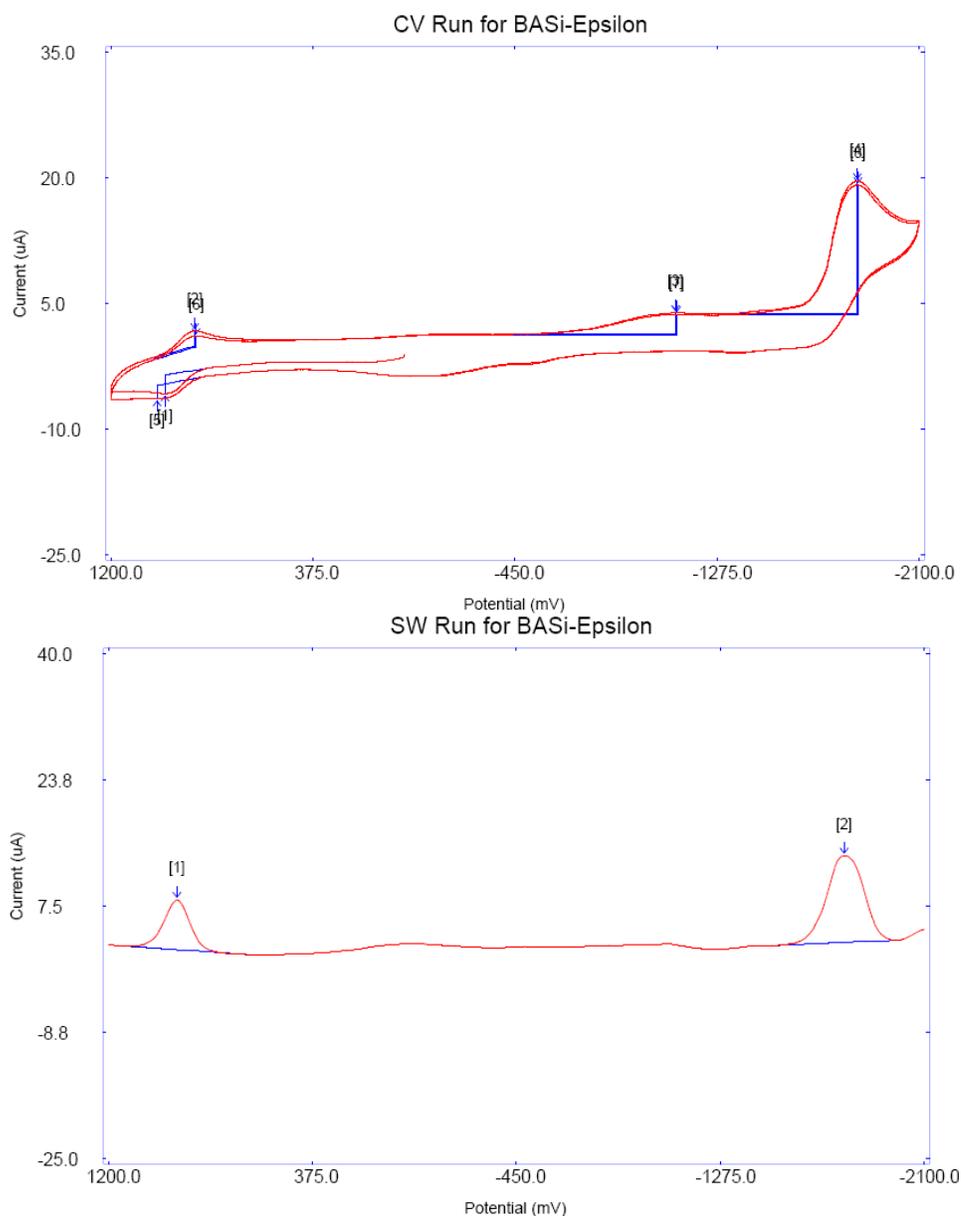


Figure C-5. En haut, CV de III.A.3 (100 mV/s) dans DMF ; en bas, son SW montrant l'implication d'un seul d'électron dans le processus vers +0.7 V contre deux électrons dans le processus à -2.0 V.

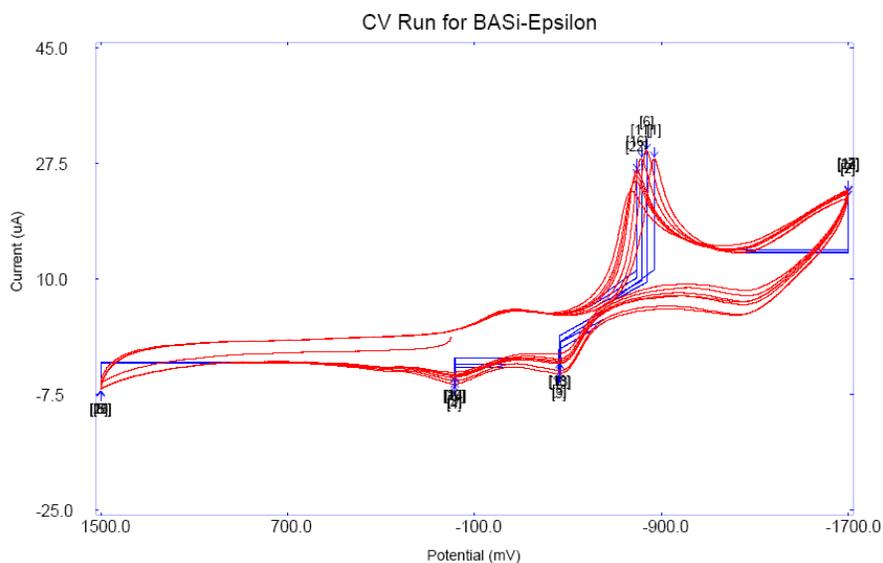


Figure C-6. Cyclovoltamogramme de III.L.1 (100 mV/s) dans CH_3CN . La différence de comportement redox est significative par rapport à ce qui est observé dans DMF (cf. figures précédentes), en particulier pour les processus vers -0.1 V et -0.8 V ici. L'origine de ce comportement versatile demeure obscur.

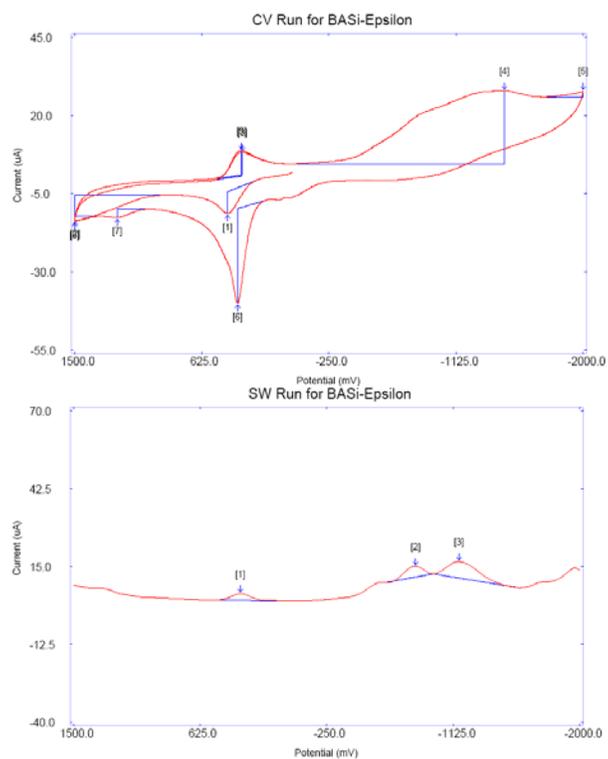


Figure C-7. À gauche, CV de III.D.2 est mieux défini dans CH_3CN (ici 100 mV/s). À droite, son SW.

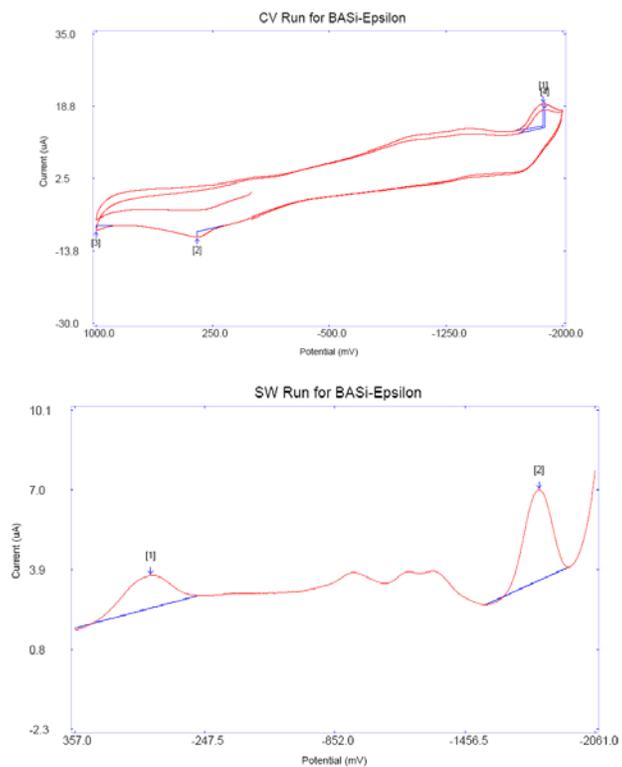


Figure C-8. À gauche, CV de ILLD.3 (200 mV/s) dans DMF. À droite, son SW.

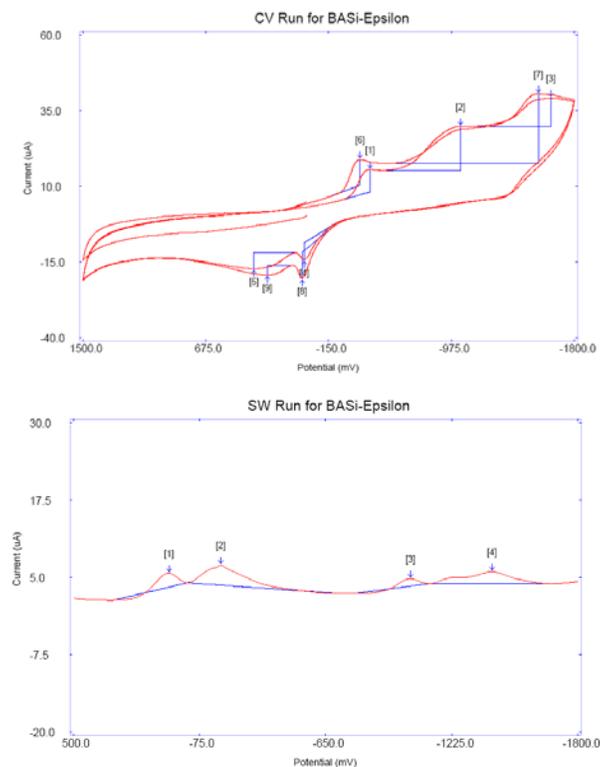


Figure C-9. À gauche, CV de TBA₅[H₄P₂V₃W₁₅O₆₂] (200 mV/s) dans CH₃CN. À droite, son SW.

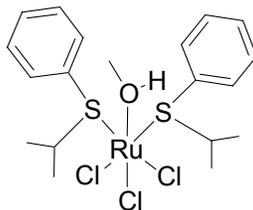
Chapitre IV

Complexation sur les Polyoxométallates Hybrides : vers des Systèmes Hybrides Covalents Photoactifs en Production de H₂

Starting material **IV.P.6** was synthesized following the published procedure but I found out that recrystallization in CH₃OH is not needed to obtain analytical pure product. (Nonyl)₂bpy is commercially available (Aldrich) and was used as received. Re(CO)₅Br was prepared according to literature procedure.

IV.P.1 was synthesised by Aurelie Damas (1st year Master student) and characterized (non-published results from the Hanan Group).

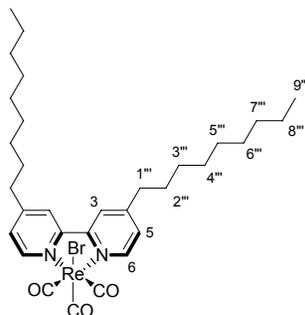
(*i*PrSPh)₂(CH₃OH)RuCl₃, **IV.P.3**⁶.



As in the reference, RuCl₃.xH₂O (2.00 g, 9.64 mmol) and *i*PrSPh (7.5 mL) were refluxed in CH₃OH (150 mL) for 30 min. The product **7** recrystallized from the reaction mixture and no further purification was needed. We obtained pure **IV.2** (2.23 g, 43 %). ¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz, 298 K): δ 7.59 (br, 1H, -CH₃OH), 7.41 (d, *J* = 8 Hz, 4H, -*Ph*_{ortho}), 7.35 (t, *J* = 8 Hz, 4H, -*Ph*_{meta}), 7.26 (t, *J* = 8 Hz, 2H, -*Ph*_{para}), 3.85 (br, 3H, -OCH₃), 3.47 (m, 2H, -*iPr*), 1.28 (d, *J* = 7 Hz, 12H, -*iPr*). ESI-MS: [M-2“Ph”]⁺ calcd for C₆H₁₆RuCl₂S₂ 323.9114; found 323.9071; [M-“Ph”-*iPr*]⁺ calcd for C₉H₁₇ORuCl₂S₂ 376.9141; found 376.9097. IR (ATR*, cm⁻¹): 3247 (v C-H, br), 1475 (m), 1442 (vs), 1365 (m), 1256 (m), 1238 (m), 1152 (m), 1111 (δ O-H, s), 1072 (s), 1059 (vs), 1024 (m), 1001 (w), 985 (v C=O, vs), 928 (w), 745 (vs), 668 (vs), 588 (w), 515 (s) 491 (vs). Anal. Calcd for C₁₉H₂₈Cl₃ORuS₂: C, 41.95; H, 5.19; N, 0.00; S, 11.79. Found: C, 41.91; H, 5.19; N, 0.00; S, 11.68.

* IR experiment was performed in order to compare with IR data previously published (only data available for comparison: IR, UV and elemental analysis). ATR experiment proved to be more informative than KBr pellets used: in ATR v O-H was observed at 3247 cm⁻¹ (litt. 3245 cm⁻¹) – in KBr it was lost in H₂O band. v C=O was observed at 985 cm⁻¹ (litt. 990 cm⁻¹) but δ O-H was observed at 1111 cm⁻¹ (expected at 1100 cm⁻¹).

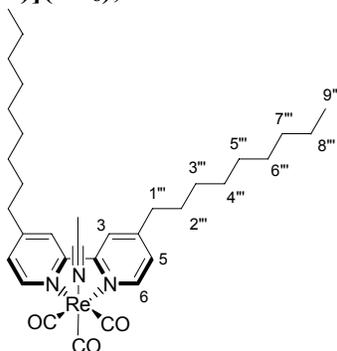
[Re(C₂₈H₄₄N₂)(CO)₃Br], IV.P.4.



Following usual complexation conditions for bipyridyl ligands on Re(I) carbonyl precursors.

(Nonyl)₂bpy (0.500 g, 1.22 mmol) and Re(CO)₅Br (0.495 g, 1.22 mmol) were refluxed in dry toluene for 1h30, giving after a few minutes a clear bright yellow solution. The solvent was removed under reduced pressure to give **IV.P.4** as a bright yellow solid (0.813 g, 88%). ¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz, 298 K): δ 8.85 (d, *J* = 8 Hz, 2H, *H*₆), 8.29 (s, 2H, *H*₃), 7.44 (dd, *J* = 6, 1 Hz, 2H, *H*₅), 2.83 (t, *J* = 8 Hz, 2H, *H*_{1''}), 1.74 (m, 2H, *H*_{2''}), 1.36 (m, 4H, *H*_{3''+4''}), 1.28 (m, 8H, *H*_{5''+6''+7''+8''}), 0.87 (m, 2H, *H*_{9''}). ESI-MS: [M+Na]⁺ calcd for C₃₁H₄₄N₂O₃NaBrRe 781.1985; found 781.1950. Anal. Calcd for C₃₁H₄₄BrN₂O₃Re: C, 49.06; H, 5.85; N, 3.69. Found: C, 49.04; H, 5.90; N, 3.69.

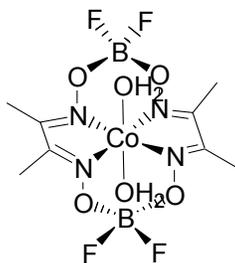
[Re(C₂₈H₄₄N₂)(CO)₃(MeCN)](PF₆), IV.P.5.



IV.P.4 (400 mg, 0.53 mmol) and AgPF₆ (147 mg, 0.58 mmol) were heated in CH₃CN (35 mL) at reflux and under Ar, in the dark, overnight. Around 80% conversion to the dehalogenated product could be observed.

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz, 298 K): δ 8.88 (d, *J* = 8 Hz, 2H, *H*₆), 8.36 (s, 2H, *H*₃), 7.56 (dd, *J* = 6, 1 Hz, 2H, *H*₅), 2.86 (t, *J* = 8 Hz, 2H, *H*_{1''}), 1.76 (m, 2H, *H*_{2''}), 1.39 (m, 4H, *H*_{3''+4''}), 1.31 (m, 8H, *H*_{5''+6''+7''+8''}), 0.90 (m, 2H, *H*_{9''}).

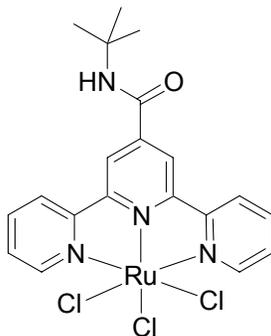
[Co(dmgbF₂)₂(S)₂], IV.P.6^{xiii}. with S = labile solvent molecule; synthesis done in water gave S = H₂O but upon drying in solid state the elemental analysis gave only one molecule of water.



In dry conditions, to a pink suspension of $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.0 g, 8.03 mmol) and dmgh_2 (1.9 g, 16.36 mmol) in Et_2O (150 mL) was drop-wise added $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (10 mL, large excess). The suspension turned progressively to dark brown and was stirred overnight under N_2 atmosphere. The resulting brown precipitate was filtered, washed with Et_2O (20 mL), ice-cold water (5-10 mL) and washed with boiling CH_3OH . After overnight drying under vacuum, **IV.P.6** is obtained as an orange solid (1.070 g, 32 %). ESI-MS: $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]^+$ calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{CoF}_4\text{N}_4\text{O}_6^*$ 461.0842; found 461.0803. Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}_2\text{CoF}_4\text{N}_4\text{O}_5$: C, 23.86; H, 3.50; N, 13.91. Found: C, 24.09; H, 3.69; N, 13.81.

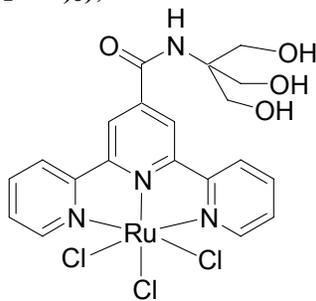
* By ESI-MS, **IV.P.6** is observed with one aquo ligand and one acetone molecule to enable saturation of coordination sphere of $\text{Co}(\text{II})$ ion.

$\text{Cl}_3\text{Ru}(\text{tpy-amide-tBu})$, IV.M.1



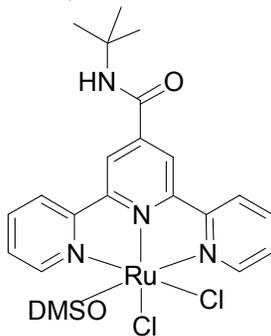
III.3-tBu (50 mg, 0.15 mmol) and $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (47 mg, 0.18 mmol) were refluxed in EtOH 95% (5.3 mL) for 2h30. After cooling down to r.t., the precipitate formed was centrifugated, washed with EtOH , CH_3CN . The dark red solid, dried under vacuum, gave **M6** (23 mg, 28%). ESI-MS: $[\text{M}-\text{H}]^-$ calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{ORu}$ 537.9676; found 537.9673. ^1H NMR typically paramagnetic. UV-vis, Absorption (λ_{max} , nm): 405 (LMCT $\pi(\text{Cl})-\text{Ru}$), 485 (MLCT $\text{Ru}-\pi(\text{tpy})$).

Cl₃Ru(tpy-C(O)-NH-C(CH₂OH)₃), IV.M.2



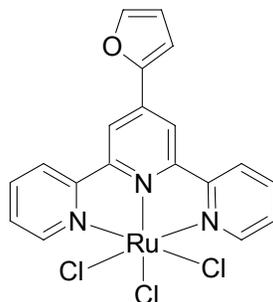
III.3 (509 mg, 1.34 mmol) and RuCl₃.xH₂O (290 mg, 1.40 mmol) were refluxed in EtOH 95% (40 mL) for 3h. After cooling down to r.t., the precipitate formed was centrifugated, sonication and washed with EtOH and CH₃CN. The obtained dark solid, dried under vacuum, gave **IV.M.2** (215 mg, containing still homoleptic impurities). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, 298 K): δ 4.72 (d), -4.16 (br), -6.61 (br), -8.51 (br), -35.0 (br). ESI-MS: [M-2Cl+CH₃CN]⁺ calcd for C₂₂H₂₃ClN₅O₄Ru 558.0476; found 558.0472; [M-2Cl+2CH₃CN]⁺ calcd for C₂₄H₂₆ClN₆O₄Ru 599.0742; found 599.0707.

***cis*-(tBu-amide-tpy)RuCl₂(DMSO), IV.M.3**



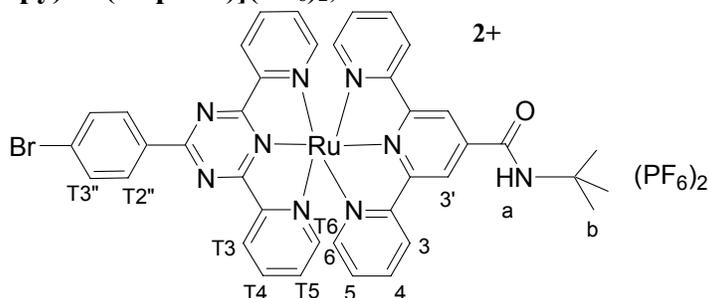
III.3-tBu (100 mg, 0.30 mmol) and [Ru(DMSO)₄Cl₂] (146 mg, 0.30 mmol) were dissolved in nitrogen-degassed DCM (12 mL). The resulting yellow solution, turning red after 30 min heating, was refluxed under nitrogen atmosphere for 6h. Mixture was left to cool down to r.t. during the night. The dark precipitate was centrifugated and washed with Et₂O (30 mL) to give a violet solid **IV.M.3** (7 mg, 4%). ESI-MS: [M-Cl-DMSO+MeCN]⁺ calcd for C₂₂H₂₃ClN₅ORu 510.0629; found 510.0651; [M-DMSO+MeCN]⁺ calcd for C₂₂H₂₃Cl₂N₅ORu 545.0317; found 545.0320; [M-Cl-DMSO+2MeCN]⁺ calcd for C₂₄H₂₆Cl₂N₆ORu 551.0900; found 551.0871.

Cl₃Ru(tpy-furyl), IV.M.4



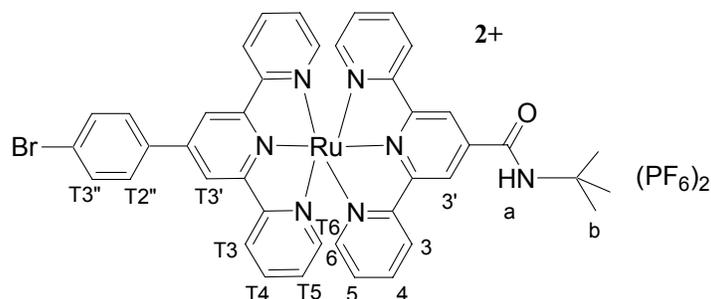
A mixture of 2-furyl-tpy (625 mg, 2.39 mmol) and $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (524 mg, 2.00 mmol) in EtOH 95% (60 mL) was refluxed in air for 4h. After cooling, the formed precipitate was centrifugated and washed with EtOH, CH_3CN . The dark red solid, dried under vacuum, gave **IV.M.4** (547 mg, 65%).

[(tBu-amide-tpy)Ru(tazphBr)](PF₆)₂, IV.M.6



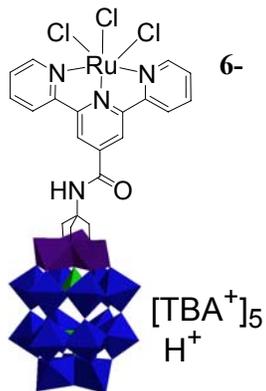
A mixture of **II.6** (216 mg, 0.36 mmol), AgNO_3 (190 mg, 1.08 mmol) and **III-tBu** (100 mg, 0.30 mmol) in DMF (150 mL) was refluxed in air for 30 min. After cooling down to r.t., the formed precipitate was partially removed by filtration on celite. The orange-red filtrate was reduced almost to dryness under vacuum. The salt was metathesized to the PF_6^- salt and the solvent removed under reduced pressure. The red solid was dissolved in CH_3CN and applied to a chromatography column (SiO_2 , $\{\text{CH}_3\text{CN} : \text{KNO}_3(\text{sat})\} 9 : 1$). The first red band was collected and exchanged for PF_6^- salt before precipitation in water and then Et_2O . (yield N/A) ^1H NMR (CD_3CN , 300 MHz, 298 K): δ 9.10 (d+s, $J = 7$ Hz, 4H, $H_{T3'+T3}$), 8.98 (d, $J = 9$ Hz, 2H, $H_{T2''}$), 8.66 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_3), 8.14 (td, $J = 8, 1$ Hz, 2H, H_{T4}), 8.03 (d, $J = 9$ Hz, 2H $H_{T3''}$), 7.98 (td, $J = 8, 1$ Hz, 2H, H_4), 7.57 (d, $J = 5$ Hz, 2H, H_{T6}), 7.48 (d, $J = 5$ Hz, 2H, H_6), 7.42 (ddd, $J = 9, 7, 1$ Hz, 2H H_{T5}), 7.37 (s, 1H, H_a), 7.17 (ddd, $J = 7, 6, 1$ Hz, 2H, H_5), 1.65 (s, 9H, H_b). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 75 MHz, 298 K): δ 170.1, 168.6, 163.2, 157.7, 155.5, 154.4, 154.3, 154.0, 153.2, 153.1, 143.2, 138.6, 134.0, 132.9, 131.2, 130.6, 129.0, 128.1, 121.7, 52.5 (CCH_3), 27.9 (CH_3). ESI-MS: $[\text{M}]^{2+}$ calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{N}_9\text{OBrRu}$ 411.5473; found 411.5474.

[(tBu-amide-tpy)Ru(tpyphBr)](PF₆)₂, IV.M.7



^1H NMR (CD_3CN , 300 MHz, 298 K): δ 9.08 (s, 2H, $H_{T3'}$), 9.02 (s, 2H, $H_{3'}$), 8.65 (d, $J = 4$ Hz, 2H, H_{T3}), 8.63 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H_3), 8.12 (d, $J = 11$ Hz, 2H, $H_{T3''}$), 7.96 (m, 6H, $H_{4+T4+T2''}$), 7.68 (s, 1H, H_a), 7.44 (dd, $J = 7, 1$ Hz, 2H, H_6), 7.33 (dd, $J = 6, 1$ Hz, 2H, H_{T6}), 7.20 (m, 4H, H_{5+T5}), 1.62 (s, 9H, H_b). ESI-MS: $[\text{M}]^{2+}$ calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{N}_7\text{OBrRu}$ 410.5520; found 410.5529.

IV.2



In a pressure tube, **III.D.3** (100 mg, 0.02 mmol) and **IV.P.3** (12 mg, 0.02 mmol) were dissolved in dry CH_3CN . The mixture was heated at 80°C overnight. Paramagnetic NMR ; we could observe apparition of peaks between -5 and -20 ppm. ESI-MS: $[\text{M}-\text{Cl}+\text{H}]^{4-}$ calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{RuV}_3\text{W}_{15}$ 1116.9301; found 1116.9140; $[\text{M}+2\text{H}]^{4-}$ calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{RuV}_3\text{W}_{15}$ 1125.9243; found 1125.9194; $[\text{M}-\text{Cl}+\text{TBA}]^{4-}$ calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{53}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{RuV}_3\text{W}_{15}$ 1177.2494; found 1177.2332.

IV.8



IV.8

Following usual complexation conditions for bipyridyl ligands on Re(I) carbonyl precursors. **III.D.2** (0.051 g, 0.0092 mmol) and $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ (0.004 g, 0.0092 mmol) were refluxed in dry CH_3CN overnight in the dark. After cooling down to r.t., the resulting clear yellow solution was evaporated to dryness. The product was extracted from this residue by trituration in DCM. The yellow filtrate was evaporated and its residue trituated in THF. The yellow solid was collected, washed with THF and dried under vacuum, affording **IV.8** (27 mg, 17%). ^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz, 298 K): δ 9.10 (t, $J = 6$ Hz, 1H, H_5), 8.87 (t, $J = 6$ Hz, 1H, H_5'), 8.74 (s, 1H, H_3), 8.51 (s, 1H, H_3''), 7.92 (d, $J = 4$ Hz, 1H, H_6), 7.49 (d, $J = 4$ Hz, 1H, H_6''), 7.10 (s, 1H, H_a), 5.91 (s, 6H, H_b), 3.16 (m, 40H, $-\text{NCH}_2-$), 2.60 (s, 3H, H_c), 1.66 (m, 40H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1.42 (q, $J = 10$ Hz, 40H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.01 (t, $J = 8$ Hz, 60H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). ^{31}P NMR (CD_3CN , 162 MHz, 298 K): -6.43, -12.02.ⁱ IR (KBr pellet, cm^{-1}): 2963 (v C-H, s), 2926 (v C-H, s), 2869 (v C-H, s), 2019 (v C=O(Re), s), 1913 (v C=O(Re), s), 1890 (v C=O(Re), s), 1658 (v C=O, s), 1617 (sh), 1483 (δ C-H, m), 1461 (m), 1383 (δ C-H, m), 1270 (w), 1150 (w), 1086 (v C-O, s), 1060 (v C-O, w), 1024 (w), 951 (v V=O, vs), 912 (v W=O, vs), 883 (w), 816 (v M-O-M, vs), 730 (v M-O-M, vs), 598 (w), 595 (w), 530 (w). ESI-MS: $[\text{M}+\text{TBA}]^{5-}$ calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{BrN}_4\text{O}_{66}\text{P}_2\text{ReV}_3\text{W}_{15}$ 964.8008; found 964.7990.

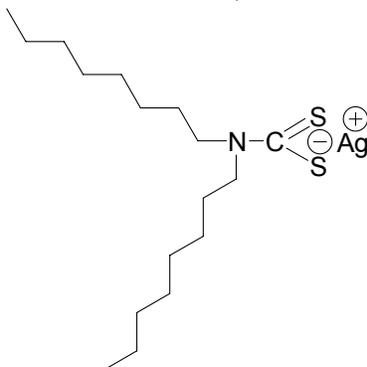
ⁱ We can see still the impurity from **III.D.2** at -8.66 ppm (minor).

Chapitre V

Auto-assemblages de POMs dirigés par le métal (Pd(II), Re(I))

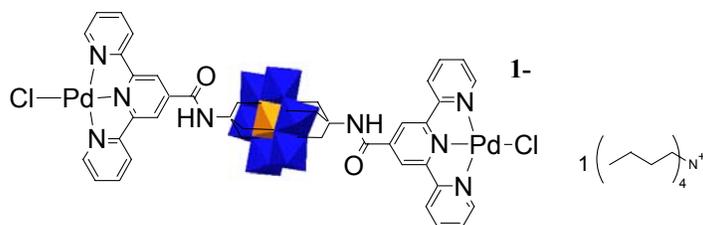
4,7-phenanthroline **V.R.1** is commercially available (98%, Aldrich) and was used as received.

V.R.6 (adapted from a published reference^{xiii})



Diethylamine (0.08 mL, 0.41 mmol), NEt₃ (0.06 mL, 0.82 mmol), CS₂ (2 mL) were mixed in CH₃OH (32 mL). After 2 hours stirring in air, AgCO₃ was added (114 mg, 0.41 mmol) and the mixture was left stir for another 2h. Et₂O was added to precipitate a solid, removed by filtration. The filtrate was evaporated to give a dark oil.

TBA₃[MnMo₆O₂₆C₄₀H₃₄N₈(PdCl)₂], V.1.A



Reaction with 1.2 equiv. Pd: (unreacted POM can be recuperated in the DMAc/MeCN mixture solvent)

TBA₃[MnMo₆O₂₆C₄₀H₃₄N₈] (0.100 g, 0.04 mmol) and PdCl₂(MeCN)₂ (0.014 g, 0.05 mmol) were suspended in dry DMAc : CH₃CN 1 : 1 (1 mL). The mixture was heated at 80°C for 6 h. The pale precipitate is centrifugated and washed with acetone (solid is slightly soluble in CH₃CN), then Et₂O, before drying under vacuum to afford **V.1.A** (0.042 g, 46%). ¹H NMR (*d*₆-DMSO, 400 MHz, 298 K): δ 64 (br, 12H, *H_b*), 8.80 (m, 8H, *H₆₊₃*), 8.75 (m, 4H, *H₄*), 8.49 (m, 4H, *H₅*), 7.90 (m 4H, *H₅*), 3.16 (m, 8H, -NCH₂-), 1.56 (m, 8H, -NCH₂CH₂-), 1.30 (q, *J* = 10 Hz, 8H, -NCH₂CH₂CH₂-), 0.93 (t, *J* = 8 Hz, 12H, -NCH₂CH₂CH₂CH₃).

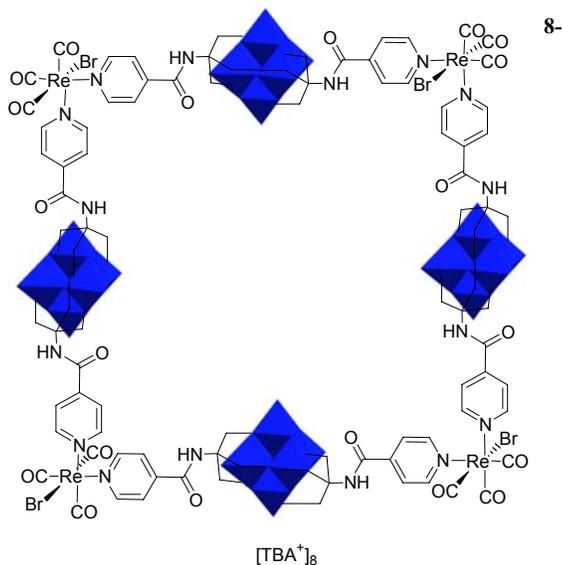
IR (KBr pellet, cm^{-1}): 2959 (v C-H, m), 2935 (v C-H, m), 2871 (v C-H, m), 1674 (s), 1630 (v C=O, s), 1607 (s), 1557 (s), 1479 (δ C-H, s), 1394 (δ C-H, m), 1318 (m), 1282 (m), 1244 (w), 1164 (w), 1100 (v C=O, m), 1081 (m), 1031 (v C=O, s), 942 (v Mo=O, vs), 919 (v Mo=O, vs), 901 (v Mo=O, s), 793 (m), 666 (v Mo-O-Mo, vs), 566 (m). ESI-MS: $[\text{M}]^-$ calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{MnMo}_6\text{N}_8\text{O}_{26}\text{Pd}_2$ 1966.2741; found 1966.2393. Anal. Calcd for $(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})(\text{MnMo}_6\text{O}_{26}\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{Pd}_2\text{Cl}_2)(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_2$: C, 32.23; H, 3.72; N, 6.46. Found: C, 31.93; H, 3.93; N, 6.20. (presence of 2 eq. of DMAc confirmed by ^1H NMR).

Comment : Peaks in DMSO at r.t. in the ^1H spectrum are not well defined: they are describe as “m”.

[(Brphtpy)PdCl]Cl, V.R.7.

II.1 (200 mg, 0.51 mmol) was dissolved in MeCN:DMAc 25:1 (26 mL) with heating at 80°C before $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ (92 mg, 0.35 mmol) was added. A pale orange solid formed instantly and the suspension was left at 80°C under stirring for 1h. The obtained solid was filtered, washed with CH_3OH (30 mL), Et_2O (30 mL) and dried under vacuum to afford **V.R.7** (115 mg, 57 %). ^1H NMR (d_6 -DMSO, 400 MHz, 298 K): δ 9.03 (s, 2H, $\text{H}_{3',5'}$), 8.87 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3''}$), 8.77 (d, $J = 5$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 8.53 (td, $J = 8, 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,4''}$), 8.19 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $\text{H}_{3''',5''}$), 7.94 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $\text{H}_{2''',6''}$), 8.92 (td, $J = 8, 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,5''}$). ESI-MS: $[\text{M}]^{++}$ calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{BrClN}_3\text{Pd}$ 529.9081; found 529.9091.

TBA₈[(Re(CO)₃Br)(V₆O₁₃{(OCH₂)₃CNHC(O)C₅H₄N₂})₂]₄, V.C.4:4.



Ratio Re/POMs 1/1

$\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\}_2]$ (8 mg, 0.005 mmol) and $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ (2.5 mg, 0.005 mmol) were heated at 80°C in CH_3CN (1 mL) for several days up to 1 week (monitoring of reaction by ^1H NMR). After 1 week, no

more evolution can be observed. The clear yellow reaction solution is transferred into a high pressure tube and heated up to 100°C for another 48h, after which time no more evolution is observed either. It seems to form a 1/1 linear building block as the major product of reaction.

Analysis by ESI-MS confirmed the formation of **V.C.1:1** $[M-CO]^{2-}$ calcd for $C_{23}H_{22}BrN_4O_{24}ReV_6$ 654.8006; found 654.7998; $[M-CO+CH_3CN+H]^{2-}$ calcd for $C_{23}H_{22}BrN_4O_{24}ReV_6$ 675.3139; found 675.3126.

Ratio Re/POMs 2.5/1

Same procedure was followed but reaction was done in a high pressure tube. After 3 days reaction, a yellow solid, insoluble in CH_3CN and poorly soluble in DMSO, precipitates. After 1 week reaction, no more evolution could be seen by 1H NMR.

PFG-NMR experiments are underway to determine approximatively the molecular weight of the formed species. A calibration curve is need and will be established.

ⁱ Wang, J.; Hanan, G. S. *Synlett* **2005**, 8, 1251.

ⁱⁱ Medlycott, E. A.; Theobald, I.; Hanan, G. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 7, 1223.

ⁱⁱⁱ Vaduvescu, S.; Potvin, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1763.

^{iv} Chatt, J.; Leigh, G. J; Storace, A. P. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1380.

^v Ziessel, R.; Grosshenny, V.; Hissler, M.; Stroh, C. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4262.

^{vi} Case, F.H.; Koft, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 905.

^{vii} Cooke, M. W.; Hanan, G. S. *Ph. D. Thesis* (Université de Montréal), **2007**.

^{viii} Hur, N. H.; Klemperer, W. G.; Wang, R. C. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 74.

^{ix} Klemperer, W. G.; Yaghi, O. M. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 83.

^x Contant, R. "Potassium octadecatungstodiphosphates(V) and related lacunary compounds." *Inorganic Synthesis* **1990**, 27, 104.

^{xi} Hou, Y.; Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11823.

^{xii} Bakac A., Espenson J., *Inorg. Chem.* 1986, 25, 4108-4114.

^{xiii} Hernandez-Ahuactzi, I.-F.; Reyes-Martinez, R.; Tlahuext, R.; Morales-Rojas, H; Hopfl, H. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9804.

Annexe D. Résolution de structures cristallines par Diffraction des Rayons X

All structures presented here have been deposited to CCDC database.

References

- SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (2004). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.
- SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI 53719-1173.
- APEX2 (2007) version 2.4-0; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Spek, A.L. (2008). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.
- Maris, T. (2004). UdMX, University of Montréal, Montréal, QC, Canada.
- XPREP (2005) Version 2005/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Chapitre III

➤ $\text{TBA}_2[\text{III.L.1}] \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$, $\text{C}_{58} \text{H}_{108} \text{N}_8 \text{O}_{23} \text{V}_6$

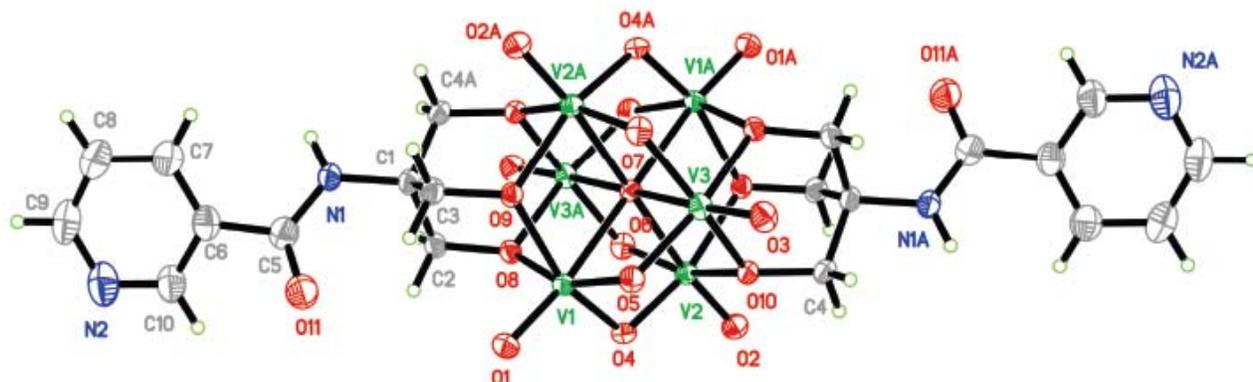


Table 1. Crystal data and structure refinement for $\text{C}_{58} \text{H}_{108} \text{N}_8 \text{O}_{23} \text{V}_6$.

Identification code	mper ₁₃	
Empirical formula	$\text{C}_{58} \text{H}_{108} \text{N}_8 \text{O}_{23} \text{V}_6$	
Formula weight	1591.16	
Temperature	150K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	$a = 13.5535(17) \text{ \AA}$ $b = 13.2675(17) \text{ \AA}$ $c = 20.489(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 103.456(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3583.2(8) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.475 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.828 mm ⁻¹	
F(000)	1668	
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.08 mm	
Theta range for data collection	1.54 to 27.61°	

Index ranges	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -26 \leq l \leq 26$
Reflections collected	72395
Independent reflections	8192 [R _{int} = 0.073]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9359 and 0.8517
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8192 / 0 / 436
Goodness-of-fit on F ²	1.037
Final R indices [I>2sigma(I)]	R ₁ = 0.0413, wR ₂ = 0.1055
R indices (all data)	R ₁ = 0.0605, wR ₂ = 0.1160
Largest diff. peak and hole	0.871 and -0.451 e/Å ³

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C58 H108 N8 O23 V6

V(1)-O(1)	1.6049(17)	N(2)-C(9)	1.340(5)
V(1)-O(4)	1.7948(18)	C(1)-C(2)	1.531(4)
V(1)-O(5)	1.8438(18)	C(1)-C(3)	1.532(3)
V(1)-O(8)	2.0037(17)	C(1)-C(4) #1	1.535(3)
V(1)-O(9)	2.0408(17)	C(4)-C(1) #1	1.535(3)
V(1)-O(7)	2.2394(5)	C(5)-C(6)	1.503(4)
V(2)-O(2)	1.6023(18)	C(6)-C(10)	1.384(4)
V(2)-O(6)	1.7954(17)	C(6)-C(7)	1.392(4)
V(2)-O(4)	1.8570(18)	C(7)-C(8)	1.382(4)
V(2)-O(9) #1	1.9978(17)	C(8)-C(9)	1.371(5)
V(2)-O(10)	2.0367(17)	N(200)-C(212)	1.517(3)
V(2)-O(7)	2.2440(5)	N(200)-C(204)	1.518(3)
V(2)-V(3) #1	3.0264(6)	N(200)-C(208)	1.523(3)
V(3)-O(3)	1.6041(18)	N(200)-C(200)	1.525(3)
V(3)-O(5)	1.7998(18)	C(200)-C(201)	1.512(4)
V(3)-O(6) #1	1.8444(18)	C(201)-C(202)	1.517(4)
V(3)-O(10)	2.0098(17)	C(202)-C(203)	1.519(5)
V(3)-O(8) #1	2.0275(17)	C(204)-C(205)	1.521(4)
V(3)-O(7)	2.2366(5)	C(205)-C(206)	1.525(4)
V(3)-V(2) #1	3.0265(6)	C(206)-C(207)	1.487(5)
O(6)-V(3) #1	1.8443(18)	C(208)-C(209)	1.514(3)
O(7)-V(3) #1	2.2365(5)	C(209)-C(210)	1.535(4)
O(7)-V(1) #1	2.2395(5)	C(210)-C(211)	1.515(5)
O(7)-V(2) #1	2.2440(5)	C(212)-C(213)	1.515(4)
O(8)-C(2)	1.422(3)	C(213)-C(214)	1.524(4)
O(8)-V(3) #1	2.0274(17)	C(214)-C(215)	1.520(4)
O(9)-C(3)	1.428(3)	N(300)-C(302)	1.315(5)
O(9)-V(2) #1	1.9979(17)	N(300)-C(301)	1.440(5)
O(10)-C(4)	1.424(3)	N(300)-C(300)	1.457(4)
O(11)-C(5)	1.241(4)	O(300)-C(302)	1.243(4)
N(1)-C(5)	1.349(4)	O(1)-V(1)-O(4)	104.56(9)
N(1)-C(1)	1.474(3)	O(1)-V(1)-O(5)	102.55(9)
N(2)-C(10)	1.322(4)	O(4)-V(1)-O(5)	94.17(8)

O(1)-V(1)-O(8)	98.16(8)	V(3)#1-O(7)-V(1)	
O(4)-V(1)-O(8)	89.09(7)	94.960(17)	
O(5)-V(1)-O(8)	157.47(7)	V(3)-O(7)-V(1)	
O(1)-V(1)-O(9)	96.07(8)	85.040(17)	
O(4)-V(1)-O(9)	158.57(7)	V(3)#1-O(7)-V(1)#1	
O(5)-V(1)-O(9)	86.82(7)	85.039(16)	
O(8)-V(1)-O(9)	82.24(7)	V(3)-O(7)-V(1)#1	
O(1)-V(1)-O(7)	172.20(7)	94.961(17)	
O(4)-V(1)-O(7)	82.03(6)	V(1)-O(7)-V(1)#1	180
O(5)-V(1)-O(7)	80.83(5)	V(3)#1-O(7)-V(2)#1	
O(8)-V(1)-O(7)	77.55(5)	95.020(15)	
O(9)-V(1)-O(7)	76.99(5)	V(3)-O(7)-V(2)#1	
O(2)-V(2)-O(6)	104.94(9)	84.981(15)	
O(2)-V(2)-O(4)	103.41(9)	V(1)-O(7)-V(2)#1	
O(6)-V(2)-O(4)	93.88(8)	94.900(15)	
O(2)-V(2)-O(9)#1	97.28(8)	V(1)#1-O(7)-V(2)#1	
O(6)-V(2)-O(9)#1	89.83(7)	85.101(15)	
O(4)-V(2)-O(9)#1	157.23(7)	V(3)#1-O(7)-V(2)	
O(2)-V(2)-O(10)	95.90(8)	84.979(15)	
O(6)-V(2)-O(10)	158.45(8)	V(3)-O(7)-V(2)	
O(4)-V(2)-O(10)	86.41(7)	95.020(15)	
O(9)#1-V(2)-O(10)	82.06(7)	V(1)-O(7)-V(2)	
O(2)-V(2)-O(7)	171.85(7)	85.101(15)	
O(6)-V(2)-O(7)	81.65(6)	V(1)#1-O(7)-V(2)	
O(4)-V(2)-O(7)	80.60(5)	94.898(15)	
O(9)#1-V(2)-O(7)	77.73(5)	V(2)#1-O(7)-V(2)	180.00(2)
O(10)-V(2)-O(7)	77.13(5)	C(2)-O(8)-V(1)	119.16(14)
O(2)-V(2)-V(3)#1	138.89(7)	C(2)-O(8)-V(3)#1	117.93(14)
O(6)-V(2)-V(3)#1	34.27(5)	V(1)-O(8)-V(3)#1	109.84(8)
O(4)-V(2)-V(3)#1	88.50(5)	C(3)-O(9)-V(2)#1	119.31(14)
O(9)#1-V(2)-V(3)#1	81.98(5)	C(3)-O(9)-V(1)	118.71(14)
O(10)-V(2)-V(3)#1	124.34(5)	V(2)#1-O(9)-V(1)	109.73(8)
O(7)-V(2)-V(3)#1		C(4)-O(10)-V(3)	118.76(14)
47.406(12)		C(4)-O(10)-V(2)	118.80(14)
O(3)-V(3)-O(5)	104.24(9)	V(3)-O(10)-V(2)	109.47(7)
O(3)-V(3)-O(6)#1	103.75(9)	C(5)-N(1)-C(1)	123.4(2)
O(5)-V(3)-O(6)#1	93.84(8)	C(10)-N(2)-C(9)	117.0(3)
O(3)-V(3)-O(10)	96.74(8)	N(1)-C(1)-C(2)	108.8(2)
		N(1)-C(1)-C(3)	110.1(2)
O(5)-V(3)-O(10)	89.44(7)	C(2)-C(1)-C(3)	111.1(2)
O(6)#1-V(3)-O(10)	157.73(7)	N(1)-C(1)-C(4)#1	106.32(19)
O(3)-V(3)-O(8)#1	96.38(8)	C(2)-C(1)-C(4)#1	110.5(2)
O(5)-V(3)-O(8)#1	158.69(7)	C(3)-C(1)-C(4)#1	110.0(2)
O(6)#1-V(3)-O(8)#1	86.36(7)	O(8)-C(2)-C(1)	112.17(19)
O(10)-V(3)-O(8)#1	82.75(7)	O(9)-C(3)-C(1)	111.22(19)
O(3)-V(3)-O(7)	171.95(7)	O(10)-C(4)-C(1)#1	111.56(19)
O(5)-V(3)-O(7)	81.84(6)	O(11)-C(5)-N(1)	124.2(3)
O(6)#1-V(3)-O(7)	80.83(5)	O(11)-C(5)-C(6)	119.2(3)
O(10)-V(3)-O(7)	77.85(5)	N(1)-C(5)-C(6)	116.6(3)
O(8)#1-V(3)-O(7)	77.14(5)	C(10)-C(6)-C(7)	118.6(3)
O(3)-V(3)-V(2)#1	136.81(7)	C(10)-C(6)-C(5)	116.9(3)
O(5)-V(3)-V(2)#1	87.43(6)	C(7)-C(6)-C(5)	124.5(3)
O(6)#1-V(3)-V(2)#1	33.24(5)	C(8)-C(7)-C(6)	117.6(3)
O(10)-V(3)-V(2)#1	125.25(5)	C(9)-C(8)-C(7)	119.5(3)
O(8)#1-V(3)-V(2)#1	81.08(5)	N(2)-C(9)-C(8)	123.4(3)
O(7)-V(3)-V(2)#1		N(2)-C(10)-C(6)	123.8(3)
47.614(12)		C(212)-N(200)-C(204)	106.24(19)
V(1)-O(4)-V(2)	112.23(9)	C(212)-N(200)-C(208)	110.39(19)
V(3)-O(5)-V(1)	112.24(9)	C(204)-N(200)-C(208)	111.5(2)
V(2)-O(6)-V(3)#1	112.50(9)	C(212)-N(200)-C(200)	111.4(2)
V(3)#1-O(7)-V(3)	180	C(204)-N(200)-C(200)	111.6(2)
		C(208)-N(200)-C(200)	105.76(18)

C(201)-C(200)-N(200)	116.2(2)
C(200)-C(201)-C(202)	110.8(2)
C(201)-C(202)-C(203)	112.2(3)
N(200)-C(204)-C(205)	116.3(2)
C(204)-C(205)-C(206)	110.8(2)
C(207)-C(206)-C(205)	116.7(3)
C(209)-C(208)-N(200)	115.6(2)
C(208)-C(209)-C(210)	110.1(2)
C(211)-C(210)-C(209)	113.7(3)
C(213)-C(212)-N(200)	116.3(2)
C(212)-C(213)-C(214)	109.2(2)
C(215)-C(214)-C(213)	113.0(3)
C(302)-N(300)-C(301)	118.5(3)
C(302)-N(300)-C(300)	122.7(3)
C(301)-N(300)-C(300)	118.8(3)
O(300)-C(302)-N(300)	124.9(4)

Symmetry transformations used to
generate equivalent atoms:

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

➤ TBA₃[III.A.1]·2(C₃H₇NO), C₇₀ H₁₃₃ Mn Mo₆ N₈ O₂₆

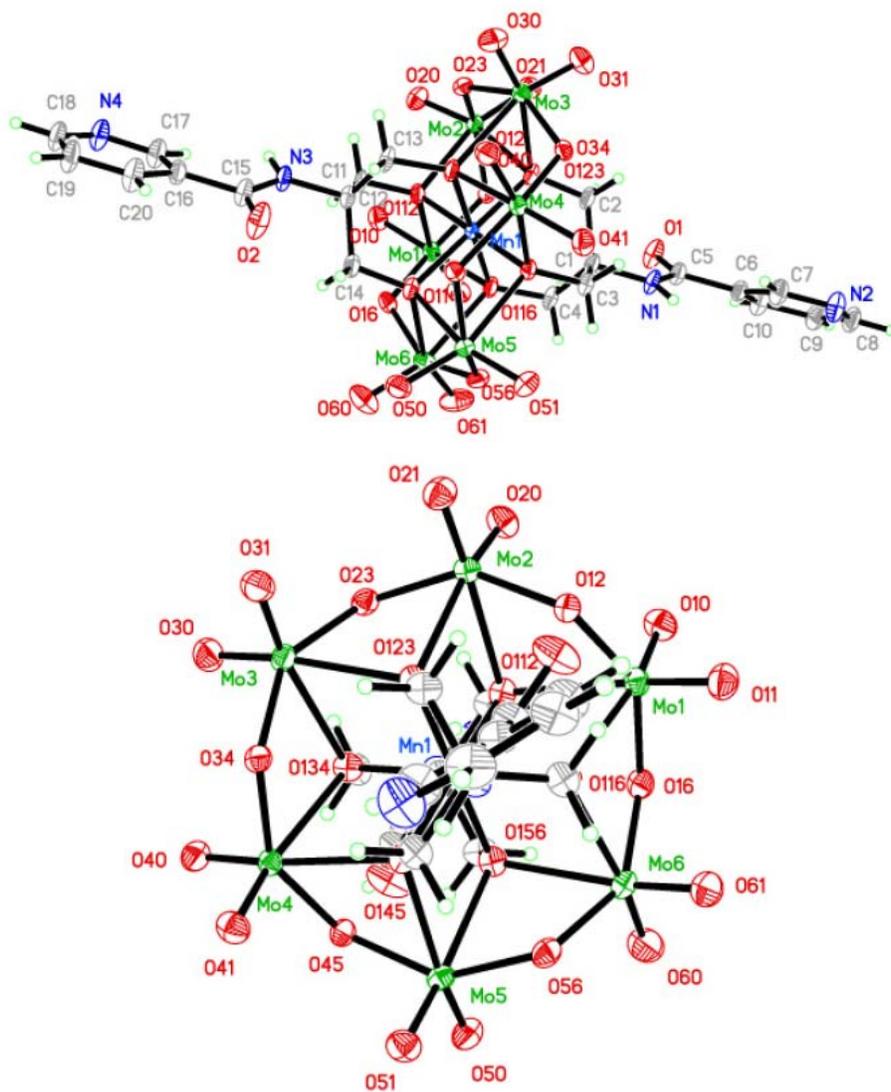


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₇₀ H₁₃₃ Mn Mo₆ N₈ O₂₆.

Identification code	mper15
Empirical formula	C ₇₀ H ₁₃₃ Mn Mo ₆ N ₈ O ₂₆
Formula weight	2133.42
Temperature	150K

Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 22.4215(4) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 14.3926(2) Å $\beta = 99.209(1)^\circ$ c = 27.8959(5) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	8886.1(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.595 g/cm ³
Absorption coefficient	8.457 mm ⁻¹
F(000)	4376
Crystal size	0.16 x 0.16 x 0.06 mm
Theta range for data collection	2.00 to 72.65°
Index ranges	25 ≤ h ≤ 27, -17 ≤ k ≤ 17, -34 ≤ l ≤ 34
Reflections collected	116867
Independent reflections	17470 [R _{int} = 0.044]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6020 and 0.3972
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	17470 / 0 / 1013
Goodness-of-fit on F2	1.040
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0881
R indices (all data)	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0911
Largest diff. peak and hole	1.388 and -0.929 e/Å ³

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C70 H133 Mn Mo6 N8 O26

Mn(1)-O(112)	1.957(2)
Mn(1)-O(145)	1.958(2)
Mn(1)-O(156)	1.977(2)

Mn (1) -O (123)	1.978 (2)
Mn (1) -O (116)	2.032 (2)
Mn (1) -O (134)	2.037 (2)
Mo (1) -O (11)	1.706 (2)
Mo (1) -O (10)	1.712 (2)
Mo (1) -O (16)	1.919 (2)
Mo (1) -O (12)	1.9250 (19)
Mo (1) -O (116)	2.357 (2)
Mo (1) -O (112)	2.388 (2)
Mo (2) -O (21)	1.698 (2)
Mo (2) -O (20)	1.708 (2)
Mo (2) -O (23)	1.922 (2)
Mo (2) -O (12)	1.929 (2)
Mo (2) -O (112)	2.3500 (19)
Mo (2) -O (123)	2.3748 (19)
Mo (3) -O (31)	1.697 (2)
Mo (3) -O (30)	1.706 (2)
Mo (3) -O (23)	1.925 (2)
Mo (3) -O (34)	1.928 (2)
Mo (3) -O (123)	2.369 (2)
Mo (3) -O (134)	2.378 (2)
Mo (4) -O (40)	1.703 (2)
Mo (4) -O (41)	1.707 (2)
Mo (4) -O (34)	1.9257 (19)
Mo (4) -O (45)	1.9289 (19)
Mo (4) -O (134)	2.3212 (19)
Mo (4) -O (145)	2.3688 (19)
Mo (5) -O (51)	1.702 (2)
Mo (5) -O (50)	1.704 (2)
Mo (5) -O (56)	1.929 (2)
Mo (5) -O (45)	1.929 (2)
Mo (5) -O (156)	2.348 (2)
Mo (5) -O (145)	2.3843 (19)
Mo (6) -O (61)	1.697 (2)
Mo (6) -O (60)	1.701 (2)
Mo (6) -O (16)	1.935 (2)
Mo (6) -O (56)	1.936 (2)
Mo (6) -O (116)	2.338 (2)
Mo (6) -O (156)	2.371 (2)
O (112) -C (12)	1.422 (3)
O (116) -C (4)	1.443 (3)
O (123) -C (2)	1.442 (3)
O (134) -C (13)	1.441 (3)
O (145) -C (3)	1.433 (3)
O (156) -C (14)	1.436 (3)
N (1) -C (5)	1.352 (4)
N (1) -C (1)	1.476 (3)
N (2) -C (8)	1.344 (4)
N (2) -C (7)	1.344 (4)
N (3) -C (15)	1.355 (4)
N (3) -C (11)	1.480 (3)
N (4) -C (18)	1.340 (4)
N (4) -C (17)	1.343 (4)
O (1) -C (5)	1.227 (4)
O (2) -C (15)	1.218 (4)
C (1) -C (4)	1.540 (4)

C(1)-C(3)	1.542(4)
C(1)-C(2)	1.547(4)
C(5)-C(6)	1.509(4)
C(6)-C(10)	1.377(4)
C(6)-C(7)	1.381(4)
C(8)-C(9)	1.372(5)
C(9)-C(10)	1.399(4)
C(11)-C(13)	1.541(4)
C(11)-C(12)	1.545(4)
C(11)-C(14)	1.546(4)
C(15)-C(16)	1.508(4)
C(16)-C(17)	1.376(4)
C(16)-C(20)	1.388(4)
C(18)-C(19)	1.377(5)
C(19)-C(20)	1.395(4)
N(100)-C(109)	1.513(5)
N(100)-C(113)	1.518(5)
N(100)-C(105)	1.524(4)
N(100)-C(101)	1.525(5)
C(101)-C(102)	1.506(6)
C(102)-C(103)	1.542(6)
C(103)-C(104)	1.524(6)
C(105)-C(106)	1.534(5)
C(106)-C(107)	1.505(6)
C(107)-C(108)	1.531(6)
C(109)-C(110)	1.517(5)
C(110)-C(111)	1.506(5)
C(111)-C(112)	1.486(6)
C(113)-C(114)	1.529(5)
C(114)-C(115)	1.531(6)
C(115)-C(116)	1.650(9)
N(200)-C(213)	1.508(4)
N(200)-C(209)	1.518(4)
N(200)-C(201)	1.527(4)
N(200)-C(205)	1.529(4)
C(201)-C(202)	1.521(4)
C(202)-C(203)	1.514(4)
C(203)-C(204)	1.531(5)
C(205)-C(206)	1.521(5)
C(206)-C(207)	1.508(5)
C(207)-C(208)	1.536(6)
C(209)-C(210)	1.530(5)
C(210)-C(211)	1.474(5)
C(211)-C(212)	1.520(6)
C(213)-C(214)	1.513(5)
C(214)-C(215)	1.508(5)
C(215)-C(216)	1.550(8)
N(300)-C(301)	1.505(4)
N(300)-C(313)	1.516(4)
N(300)-C(309)	1.524(4)
N(300)-C(305)	1.528(4)
C(301)-C(302)	1.516(5)
C(302)-C(303)	1.541(6)
C(303)-C(304)	1.457(7)
C(305)-C(306)	1.516(5)

C (306) -C (307)	1.534 (6)
C (307) -C (308)	1.519 (6)
C (309) -C (310)	1.531 (6)
C (310) -C (311)	1.492 (7)
C (311) -C (312)	1.310 (8)
C (313) -C (314)	1.517 (5)
C (314) -C (315)	1.510 (5)
C (315) -C (316)	1.523 (5)
N (400) -C (401)	1.144 (7)
C (401) -C (402)	1.454 (8)
O (112) -MN1-O (145)	179.36 (8)
O (112) -MN1-O (156)	92.70 (8)
O (145) -MN1-O (156)	86.84 (8)
O (112) -MN1-O (123)	87.30 (8)
O (145) -MN1-O (123)	93.17 (8)
O (156) -MN1-O (123)	179.95 (10)
O (112) -MN1-O (116)	87.52 (8)
O (145) -MN1-O (116)	92.91 (8)
O (156) -MN1-O (116)	87.60 (8)
O (123) -MN1-O (116)	92.35 (8)
O (112) -MN1-O (134)	92.35 (8)
O (145) -MN1-O (134)	87.23 (8)
O (156) -MN1-O (134)	92.46 (8)
O (123) -MN1-O (134)	87.59 (8)
O (116) -MN1-O (134)	179.86 (9)
O (11) -MO1-O (10)	105.54 (11)
O (11) -MO1-O (16)	103.49 (10)
O (10) -MO1-O (16)	98.36 (9)
O (11) -MO1-O (12)	99.61 (10)
O (10) -MO1-O (12)	101.47 (9)
O (16) -MO1-O (12)	144.11 (8)
O (11) -MO1-O (116)	93.89 (10)
O (10) -MO1-O (116)	159.79 (9)
O (16) -MO1-O (116)	71.15 (8)
O (12) -MO1-O (116)	80.28 (8)
O (11) -MO1-O (112)	163.08 (9)
O (10) -MO1-O (112)	90.28 (9)
O (16) -MO1-O (112)	79.54 (8)
O (12) -MO1-O (112)	70.79 (7)
O (116) -MO1-O (112)	71.11 (7)
O (21) -MO2-O (20)	105.36 (11)
O (21) -MO2-O (23)	102.28 (9)
O (20) -MO2-O (23)	98.46 (9)
O (21) -MO2-O (12)	99.18 (9)
O (20) -MO2-O (12)	102.24 (9)
O (23) -MO2-O (12)	144.89 (8)
O (21) -MO2-O (112)	163.43 (9)
O (20) -MO2-O (112)	90.28 (9)
O (23) -MO2-O (112)	80.28 (8)
O (12) -MO2-O (112)	71.62 (7)
O (21) -MO2-O (123)	94.89 (9)
O (20) -MO2-O (123)	159.09 (9)
O (23) -MO2-O (123)	71.65 (7)
O (12) -MO2-O (123)	79.16 (8)
O (112) -MO2-O (123)	70.17 (7)

O(31)-MO3-O(30)	105.98(12)
O(31)-MO3-O(23)	101.70(10)
O(30)-MO3-O(23)	99.06(10)
O(31)-MO3-O(34)	99.45(10)
O(30)-MO3-O(34)	101.98(10)
O(23)-MO3-O(34)	144.61(8)
O(31)-MO3-O(123)	89.92(10)
O(30)-MO3-O(123)	163.17(9)
O(23)-MO3-O(123)	71.72(7)
O(34)-MO3-O(123)	80.30(8)
O(31)-MO3-O(134)	160.12(10)
O(30)-MO3-O(134)	93.17(9)
O(23)-MO3-O(134)	80.00(8)
O(34)-MO3-O(134)	70.76(7)
O(123)-MO3-O(134)	71.66(7)
O(40)-MO4-O(41)	105.72(11)
O(40)-MO4-O(34)	101.88(9)
O(41)-MO4-O(34)	97.61(9)
O(40)-MO4-O(45)	99.50(9)
O(41)-MO4-O(45)	101.26(9)
O(34)-MO4-O(45)	146.33(8)
O(40)-MO4-O(134)	92.98(9)
O(41)-MO4-O(134)	160.34(9)
O(34)-MO4-O(134)	72.11(7)
O(45)-MO4-O(134)	81.13(8)
O(40)-MO4-O(145)	163.11(9)
O(41)-MO4-O(145)	90.17(9)
O(34)-MO4-O(145)	81.19(8)
O(45)-MO4-O(145)	71.19(7)
O(134)-MO4-O(145)	71.98(7)
O(51)-MO5-O(50)	105.79(11)
O(51)-MO5-O(56)	98.70(10)
O(50)-MO5-O(56)	102.43(10)
O(51)-MO5-O(45)	101.56(10)
O(50)-MO5-O(45)	98.90(9)
O(56)-MO5-O(45)	145.20(8)
O(51)-MO5-O(156)	160.88(9)
O(50)-MO5-O(156)	92.40(9)
O(56)-MO5-O(156)	71.06(8)
O(45)-MO5-O(156)	80.93(8)
O(51)-MO5-O(145)	93.00(9)
O(50)-MO5-O(145)	160.25(9)
O(56)-MO5-O(145)	80.16(8)
O(45)-MO5-O(145)	70.83(7)
O(156)-MO5-O(145)	69.70(7)
O(61)-MO6-O(60)	106.21(13)
O(61)-MO6-O(16)	102.11(10)
O(60)-MO6-O(16)	98.49(11)
O(61)-MO6-O(56)	99.48(11)
O(60)-MO6-O(56)	100.51(10)
O(16)-MO6-O(56)	145.84(8)
O(61)-MO6-O(116)	90.07(11)
O(60)-MO6-O(116)	162.54(11)
O(16)-MO6-O(116)	71.35(7)
O(56)-MO6-O(116)	82.53(8)
O(61)-MO6-O(156)	160.32(11)

O (60) -MO6-O (156)	92.46 (10)
O (16) -MO6-O (156)	80.68 (8)
O (56) -MO6-O (156)	70.42 (8)
O (116) -MO6-O (156)	72.20 (7)
MO1-O (12) -MO2	120.81 (10)
MO1-O (16) -MO6	121.01 (10)
MO2-O (23) -MO3	120.80 (10)
MO4-O (34) -MO3	121.12 (10)
MO4-O (45) -MO5	122.20 (10)
MO5-O (56) -MO6	122.06 (11)
C (12) -O (112) -MN1	116.29 (17)
C (12) -O (112) -MO2	120.98 (17)
MN1-O (112) -MO2	102.01 (8)
C (12) -O (112) -MO1	121.43 (17)
MN1-O (112) -MO1	101.29 (8)
MO2-O (112) -MO1	90.01 (7)
C (4) -O (116) -MN1	115.44 (17)
C (4) -O (116) -MO6	122.00 (17)
MN1-O (116) -MO6	99.83 (8)
C (4) -O (116) -MO1	123.08 (17)
MN1-O (116) -MO1	100.08 (8)
MO6-O (116) -MO1	91.20 (7)
C (2) -O (123) -MN1	116.09 (17)
C (2) -O (123) -MO3	120.76 (17)
MN1-O (123) -MO3	101.39 (8)
C (2) -O (123) -MO2	123.26 (17)
MN1-O (123) -MO2	100.52 (8)
MO3-O (123) -MO2	89.66 (7)
C (13) -O (134) -MN1	115.39 (17)
C (13) -O (134) -MO4	122.58 (17)
MN1-O (134) -MO4	100.01 (8)
C (13) -O (134) -MO3	123.03 (17)
MN1-O (134) -MO3	99.36 (8)
MO4-O (134) -MO3	91.15 (7)
C (3) -O (145) -MN1	116.26 (17)
C (3) -O (145) -MO4	121.92 (17)
MN1-O (145) -MO4	100.78 (8)
C (3) -O (145) -MO5	121.02 (17)
MN1-O (145) -MO5	101.39 (8)
MO4-O (145) -MO5	90.56 (7)
C (14) -O (156) -MN1	117.25 (17)
C (14) -O (156) -MO5	119.13 (17)
MN1-O (156) -MO5	102.06 (8)
C (14) -O (156) -MO6	121.74 (18)
MN1-O (156) -MO6	100.37 (8)
MO5-O (156) -MO6	91.53 (7)
C (5) -N (1) -C (1)	125.8 (3)
C (8) -N (2) -C (7)	116.0 (3)
C (15) -N (3) -C (11)	126.5 (3)
C (18) -N (4) -C (17)	115.9 (3)
N (1) -C (1) -C (4)	108.9 (2)
N (1) -C (1) -C (3)	101.8 (2)
C (4) -C (1) -C (3)	111.9 (3)
N (1) -C (1) -C (2)	108.2 (2)
C (4) -C (1) -C (2)	113.7 (3)
C (3) -C (1) -C (2)	111.7 (3)

O(123)-C(2)-C(1)	113.6(2)
O(145)-C(3)-C(1)	114.2(2)
O(116)-C(4)-C(1)	113.2(2)
O(1)-C(5)-N(1)	124.0(3)
O(1)-C(5)-C(6)	119.9(3)
N(1)-C(5)-C(6)	116.0(3)
C(10)-C(6)-C(7)	118.4(3)
C(10)-C(6)-C(5)	118.5(3)
C(7)-C(6)-C(5)	123.1(3)
N(2)-C(7)-C(6)	124.5(3)
N(2)-C(8)-C(9)	123.9(3)
C(8)-C(9)-C(10)	118.9(3)
C(6)-C(10)-C(9)	118.3(3)
N(3)-C(11)-C(13)	108.3(2)
N(3)-C(11)-C(12)	102.4(2)
C(13)-C(11)-C(12)	112.0(2)
N(3)-C(11)-C(14)	108.3(2)
C(13)-C(11)-C(14)	113.2(3)
C(12)-C(11)-C(14)	112.0(3)
O(112)-C(12)-C(11)	114.7(2)
O(134)-C(13)-C(11)	113.3(2)
O(156)-C(14)-C(11)	112.6(2)
O(2)-C(15)-N(3)	124.0(3)
O(2)-C(15)-C(16)	120.6(3)
N(3)-C(15)-C(16)	115.3(3)
C(17)-C(16)-C(20)	117.7(3)
C(17)-C(16)-C(15)	124.3(3)
C(20)-C(16)-C(15)	117.9(3)
N(4)-C(17)-C(16)	125.3(3)
N(4)-C(18)-C(19)	123.6(3)
C(18)-C(19)-C(20)	119.2(3)
C(16)-C(20)-C(19)	118.3(3)
C(109)-N(100)-C(113)	111.1(3)
C(109)-N(100)-C(105)	111.2(3)
C(113)-N(100)-C(105)	105.6(3)
C(109)-N(100)-C(101)	106.4(3)
C(113)-N(100)-C(101)	111.8(3)
C(105)-N(100)-C(101)	111.0(3)
C(102)-C(101)-N(100)	116.4(3)
C(101)-C(102)-C(103)	111.1(4)
C(104)-C(103)-C(102)	113.2(4)
N(100)-C(105)-C(106)	116.8(3)
C(107)-C(106)-C(105)	111.3(3)
C(106)-C(107)-C(108)	111.9(4)
N(100)-C(109)-C(110)	116.2(3)
C(111)-C(110)-C(109)	111.3(3)
C(112)-C(111)-C(110)	115.6(4)
N(100)-C(113)-C(114)	115.5(3)
C(113)-C(114)-C(115)	110.1(4)
C(114)-C(115)-C(116)	111.7(4)
C(213)-N(200)-C(209)	111.3(3)
C(213)-N(200)-C(201)	110.8(3)
C(209)-N(200)-C(201)	107.0(2)
C(213)-N(200)-C(205)	106.8(2)
C(209)-N(200)-C(205)	110.0(3)

C(201)-N(200)-C(205)	110.9(3)
C(202)-C(201)-N(200)	115.0(3)
C(203)-C(202)-C(201)	110.9(3)
C(202)-C(203)-C(204)	112.3(3)
C(206)-C(205)-N(200)	115.4(3)
C(207)-C(206)-C(205)	110.0(3)
C(206)-C(207)-C(208)	112.2(4)
N(200)-C(209)-C(210)	115.6(3)
C(211)-C(210)-C(209)	113.3(3)
C(210)-C(211)-C(212)	113.8(4)
N(200)-C(213)-C(214)	116.4(3)
C(215)-C(214)-C(213)	110.9(3)
C(214)-C(215)-C(216)	115.7(4)
C(301)-N(300)-C(313)	111.7(3)
C(301)-N(300)-C(309)	106.1(3)
C(313)-N(300)-C(309)	111.6(3)
C(301)-N(300)-C(305)	111.6(3)
C(313)-N(300)-C(305)	105.8(2)
C(309)-N(300)-C(305)	110.0(3)
N(300)-C(301)-C(302)	115.8(3)
C(301)-C(302)-C(303)	109.5(4)
C(304)-C(303)-C(302)	114.5(5)
C(306)-C(305)-N(300)	115.1(3)
C(305)-C(306)-C(307)	110.0(3)
C(308)-C(307)-C(306)	112.6(4)
N(300)-C(309)-C(310)	114.8(3)
C(311)-C(310)-C(309)	116.8(4)
C(312)-C(311)-C(310)	111.9(7)
N(300)-C(313)-C(314)	116.4(3)
C(315)-C(314)-C(313)	110.5(3)
C(314)-C(315)-C(316)	112.6(4)
N(400)-C(401)-C(402)	178.6(7)

Table 7. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] related to the hydrogen bonding for C70 H133 Mn Mo6 N8 O26.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
N(1)-H(1)	N(4) #1	0.88	2.55	3.414(4)	167.3
N(3)-H(3)	N(2) #2	0.88	2.79	3.649(4)	165.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

➤ **TBA₂[III.L.3], C₇₂ H₁₀₆ N₁₀ O₂₁ V₆ (use of *Squeeze*)**

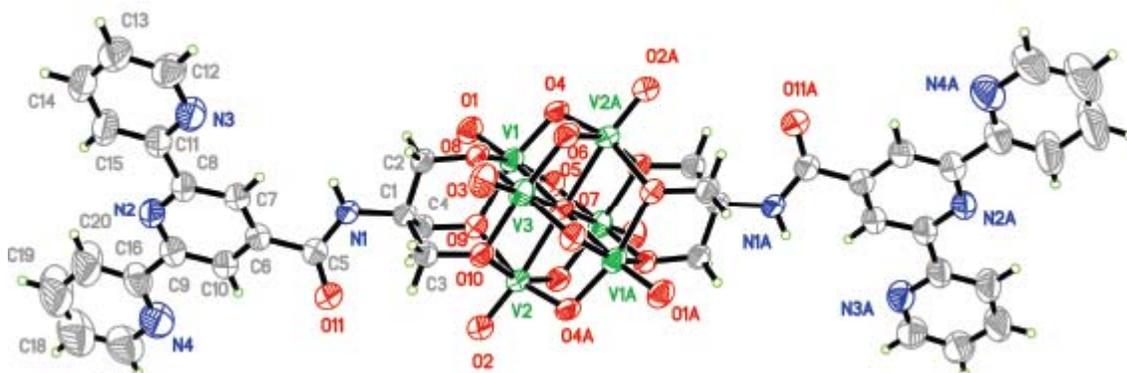


Table 1. Crystal data and structure refinement for C72 H106 N10 O21 V6.

Identification code	mper ₁₆	
Empirical formula	C ₇₂ H ₁₀₆ N ₁₀ O ₂₁ V ₆	
Formula weight	1753.31	
Temperature	200K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 43.2834(12) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.4677(5) Å	$\beta = 110.398(1)^\circ$
	c = 16.4447(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	10986.4(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.060 g/cm ³	
Absorption coefficient	4.575 mm ⁻¹	
F(000)	3656	
Crystal size	0.26 x 0.18 x 0.16 mm	
Theta range for data collection	2.90 to 72.75°	
Index ranges	-53 ≤ h ≤ 52, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	72898	
Independent reflections	10854 [R _{int} = 0.043]	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4809 and 0.2996
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10854 / 2 / 491
Goodness-of-fit on F^2	1.025
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0529, wR2 = 0.1535
R indices (all data)	R1 = 0.0610, wR2 = 0.1580
Largest diff. peak and hole	1.022 and -0.523 e/Å ³

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C72 H106 N10 O21 V6

V(1)-O(1)	1.6032(16)	C(9)-C(16)	1.485(4)
V(1)-O(4)	1.8151(17)	C(11)-C(15)	1.366(4)
V(1)-O(5)	1.8333(16)	C(12)-C(13)	1.366(5)
V(1)-O(8)	2.0009(16)	C(13)-C(14)	1.374(5)
V(1)-O(9)	2.0370(16)	C(14)-C(15)	1.396(5)
V(1)-O(7)	2.2340(4)	C(16)-C(20)	1.383(5)
V(1)-V(3)#1	3.0183(6)	C(17)-C(18)	1.343(7)
V(1)-V(2)#1	3.0259(6)	C(18)-C(19)	1.377(8)
V(2)-O(2)	1.5946(18)	C(19)-C(20)	1.385(6)
V(2)-O(6)#1	1.8175(17)	N(100)-C(104)	1.507(3)
V(2)-O(4)#1	1.8326(16)	N(100)-C(100)	1.521(4)
V(2)-O(9)	2.0131(16)	N(100)-C(108)	1.526(4)
V(2)-O(10)	2.0331(16)	N(100)-C(112)	1.531(4)
V(2)-O(7)	2.2491(4)	C(100)-C(101)	1.515(5)
V(2)-V(1)#1	3.0259(6)	C(101)-C(102)	1.508(5)
V(2)-V(3)#1	3.0355(6)	C(102)-C(103)	1.536(6)
V(3)-O(3)	1.6049(18)	C(104)-C(105)	1.525(4)
V(3)-O(5)#1	1.8173(16)	C(105)-C(106)	1.528(5)
V(3)-O(6)	1.8469(17)	C(106)-C(107)	1.505(6)
V(3)-O(10)	2.0146(17)	C(108)-C(209)	1.451(8)
V(3)-O(8)	2.0203(16)	C(108)-C(109)	1.628(6)
V(3)-O(7)	2.2320(4)	C(109)-C(110)	1.622(8)
V(3)-V(1)#1	3.0183(6)	C(110)-C(111)	1.5100
V(3)-V(2)#1	3.0355(6)	C(209)-C(210)	1.543(11)
O(4)-V(2)#1	1.8326(16)	C(210)-C(211)	1.5100
O(5)-V(3)#1	1.8173(16)	C(112)-C(113)	1.507(5)
O(6)-V(2)#1	1.8175(17)	C(113)-C(114)	1.500(5)
O(7)-V(3)#1	2.2320(4)	C(114)-C(115)	1.520(5)
O(7)-V(1)#1	2.2340(4)	O(1)-V(1)-O(4)	104.72(8)
O(7)-V(2)#1	2.2491(4)	O(1)-V(1)-O(5)	103.76(8)
O(8)-C(2)	1.427(3)	O(4)-V(1)-O(5)	93.62(8)
O(9)-C(3)	1.425(3)	O(1)-V(1)-O(8)	96.42(8)
O(10)-C(4)	1.427(3)	O(4)-V(1)-O(8)	89.03(7)
O(11)-C(5)	1.224(3)	O(5)-V(1)-O(8)	158.23(7)
N(1)-C(5)	1.355(3)	O(1)-V(1)-O(9)	95.50(8)
N(1)-C(1)	1.468(3)	O(4)-V(1)-O(9)	158.85(7)
N(2)-C(8)	1.335(4)	O(5)-V(1)-O(9)	87.42(7)
N(2)-C(9)	1.339(4)	O(8)-V(1)-O(9)	82.53(6)
N(3)-C(12)	1.339(4)	O(1)-V(1)-O(7)	171.07(7)
N(3)-C(11)	1.348(4)	O(4)-V(1)-O(7)	81.89(5)
N(4)-C(16)	1.338(4)	O(5)-V(1)-O(7)	81.51(5)
N(4)-C(17)	1.356(5)	O(8)-V(1)-O(7)	77.48(4)
C(1)-C(2)	1.530(3)	O(9)-V(1)-O(7)	77.37(4)
C(1)-C(3)	1.532(3)	O(1)-V(1)-V(3)#1	137.51(7)
C(1)-C(4)	1.540(3)	O(4)-V(1)-V(3)#1	87.72(5)
C(5)-C(6)	1.504(4)		
C(6)-C(10)	1.381(4)	O(5)-V(1)-V(3)#1	34.06(5)
C(6)-C(7)	1.390(4)	O(8)-V(1)-V(3)#1	124.73(5)
C(7)-C(8)	1.388(4)	O(9)-V(1)-V(3)#1	81.35(5)
C(8)-C(11)	1.493(4)	O(7)-V(1)-V(3)#1	
C(9)-C(10)	1.390(4)	47.453(11)	

O(1)-V(1)-V(2) #1	138.48(7)	O(3)-V(3)-V(2) #1	136.27(8)
O(4)-V(1)-V(2) #1	34.13(5)	O(5) #1-V(3)-V(2) #1	88.21(5)
O(5)-V(1)-V(2) #1	88.52(5)	O(6)-V(3)-V(2) #1	33.76(5)
O(8)-V(1)-V(2) #1	81.61(5)	O(10)-V(3)-V(2) #1	125.57(5)
O(9)-V(1)-V(2) #1	124.94(5)	O(8)-V(3)-V(2) #1	81.07(5)
O(7)-V(1)-V(2) #1		O(7)-V(3)-V(2) #1	
47.762(11)		47.597(11)	
V(3) #1-V(1)-V(2) #1		V(1) #1-V(3)-V(2) #1	
66.103(14)		66.245(13)	
O(2)-V(2)-O(6) #1	104.24(9)	V(1)-O(4)-V(2) #1	112.10(8)
O(2)-V(2)-O(4) #1	103.36(9)	V(3) #1-O(5)-V(1)	111.54(8)
O(6) #1-V(2)-O(4) #1	94.44(8)	V(2) #1-O(6)-V(3)	111.87(8)
O(2)-V(2)-O(9)	97.31(9)	V(3) #1-O(7)-V(3)	180.000(3)
O(6) #1-V(2)-O(9)	88.15(7)	V(3) #1-O(7)-V(1)	
O(4) #1-V(2)-O(9)	157.81(7)	85.038(15)	
O(2)-V(2)-O(10)	96.33(9)	V(3)-O(7)-V(1)	
O(6) #1-V(2)-O(10)	158.33(7)	94.962(15)	
O(4) #1-V(2)-O(10)	87.29(7)	V(3) #1-O(7)-V(1) #1	
O(9)-V(2)-O(10)	82.46(6)	94.962(15)	
O(2)-V(2)-O(7)	172.27(7)	V(3)-O(7)-V(1) #1	
O(6) #1-V(2)-O(7)	81.50(5)	85.038(15)	
O(4) #1-V(2)-O(7)	81.10(5)	V(1)-O(7)-V(1) #1	180.000(2)
O(9)-V(2)-O(7)	77.50(5)	V(3) #1-O(7)-V(2)	
O(10)-V(2)-O(7)	77.43(5)	85.282(16)	
O(2)-V(2)-V(1) #1	136.93(7)	V(3)-O(7)-V(2)	
O(6) #1-V(2)-V(1) #1	87.94(5)	94.719(16)	
O(4) #1-V(2)-V(1) #1	33.76(5)	V(1)-O(7)-V(2)	
O(9)-V(2)-V(1) #1	124.64(5)	95.101(15)	
O(10)-V(2)-V(1) #1	81.53(5)	V(1) #1-O(7)-V(2)	
O(7)-V(2)-V(1) #1		84.899(15)	
47.339(11)		V(3) #1-O(7)-V(2) #1	
O(2)-V(2)-V(3) #1	138.38(8)	94.718(16)	
O(6) #1-V(2)-V(3) #1	34.38(5)	V(3)-O(7)-V(2) #1	
O(4) #1-V(2)-V(3) #1	88.48(5)	85.281(16)	
O(9)-V(2)-V(3) #1	81.26(5)	V(1)-O(7)-V(2) #1	
O(10)-V(2)-V(3) #1	124.33(5)	84.899(15)	
O(7)-V(2)-V(3) #1		V(1) #1-O(7)-V(2) #1	
47.121(11)		95.101(15)	
V(1) #1-V(2)-V(3) #1		V(2)-O(7)-V(2) #1	180.000(1)
65.783(14)		C(2)-O(8)-V(1)	118.97(14)
O(3)-V(3)-O(5) #1	104.65(8)	C(2)-O(8)-V(3)	118.09(14)
O(3)-V(3)-O(6)	102.82(9)	V(1)-O(8)-V(3)	109.88(7)
O(5) #1-V(3)-O(6)	94.02(8)	C(3)-O(9)-V(2)	118.70(14)
O(3)-V(3)-O(10)	96.79(9)	C(3)-O(9)-V(1)	118.82(14)
O(5) #1-V(3)-O(10)	88.81(7)	V(2)-O(9)-V(1)	109.52(7)
O(6)-V(3)-O(10)	158.75(7)	C(4)-O(10)-V(3)	119.14(14)
O(3)-V(3)-O(8)	95.86(8)	C(4)-O(10)-V(2)	119.09(14)
O(5) #1-V(3)-O(8)	158.56(7)	V(3)-O(10)-V(2)	109.05(7)
O(6)-V(3)-O(8)	87.35(7)	C(5)-N(1)-C(1)	125.9(2)
O(10)-V(3)-O(8)	82.55(6)	C(8)-N(2)-C(9)	118.4(2)
O(3)-V(3)-O(7)	171.79(7)	C(12)-N(3)-C(11)	117.5(3)
O(5) #1-V(3)-O(7)	81.91(5)	C(16)-N(4)-C(17)	116.7(4)
O(6)-V(3)-O(7)	81.35(5)	N(1)-C(1)-C(2)	104.19(18)
O(10)-V(3)-O(7)	78.20(5)	N(1)-C(1)-C(3)	109.9(2)
O(8)-V(3)-O(7)	77.14(4)	C(2)-C(1)-C(3)	111.1(2)
O(3)-V(3)-V(1) #1	138.81(7)	N(1)-C(1)-C(4)	110.55(19)
O(5) #1-V(3)-V(1) #1	34.40(5)	C(2)-C(1)-C(4)	109.7(2)
O(6)-V(3)-V(1) #1	88.47(5)	C(3)-C(1)-C(4)	111.19(19)
O(10)-V(3)-V(1) #1	82.00(5)	O(8)-C(2)-C(1)	112.37(18)
O(8)-V(3)-V(1) #1	124.45(5)	O(9)-C(3)-C(1)	111.36(19)
O(7)-V(3)-V(1) #1		O(10)-C(4)-C(1)	110.80(18)
47.509(11)		O(11)-C(5)-N(1)	124.6(3)

O(11)-C(5)-C(6)	120.9(3)
N(1)-C(5)-C(6)	114.4(2)
C(10)-C(6)-C(7)	118.3(3)
C(10)-C(6)-C(5)	118.9(3)
C(7)-C(6)-C(5)	122.8(3)
C(8)-C(7)-C(6)	119.0(3)
N(2)-C(8)-C(7)	122.6(3)
N(2)-C(8)-C(11)	116.6(2)
C(7)-C(8)-C(11)	120.8(3)
N(2)-C(9)-C(10)	122.4(3)
N(2)-C(9)-C(16)	116.5(3)
C(10)-C(9)-C(16)	121.2(3)
C(6)-C(10)-C(9)	119.3(3)
N(3)-C(11)-C(15)	122.1(3)
N(3)-C(11)-C(8)	115.9(3)
C(15)-C(11)-C(8)	122.0(3)
N(3)-C(12)-C(13)	124.2(3)
C(12)-C(13)-C(14)	117.8(3)
C(13)-C(14)-C(15)	119.2(3)
C(11)-C(15)-C(14)	119.1(3)
N(4)-C(16)-C(20)	122.1(3)
N(4)-C(16)-C(9)	116.8(3)
C(20)-C(16)-C(9)	121.1(3)
C(18)-C(17)-N(4)	124.4(5)
C(17)-C(18)-C(19)	119.0(4)
C(18)-C(19)-C(20)	118.1(5)
C(16)-C(20)-C(19)	119.6(5)
C(104)-N(100)-C(100)	111.0(2)
C(104)-N(100)-C(108)	111.2(2)
C(100)-N(100)-C(108)	107.3(2)
C(104)-N(100)-C(112)	105.8(2)
C(100)-N(100)-C(112)	110.3(2)
C(108)-N(100)-C(112)	111.4(2)
C(101)-C(100)-N(100)	115.9(2)
C(102)-C(101)-C(100)	111.7(3)
C(101)-C(102)-C(103)	111.9(4)
N(100)-C(104)-C(105)	115.8(2)
C(104)-C(105)-C(106)	109.5(3)
C(107)-C(106)-C(105)	111.6(4)
C(209)-C(108)-N(100)	113.2(4)
C(209)-C(108)-C(109)	27.1(4)
N(100)-C(108)-C(109)	113.8(3)
C(110)-C(109)-C(108)	111.5(4)
C(111)-C(110)-C(109)	125.0(7)
C(108)-C(209)-C(210)	108.6(6)
C(211)-C(210)-C(209)	103.0(6)
C(113)-C(112)-N(100)	115.8(2)
C(114)-C(113)-C(112)	110.8(3)
C(113)-C(114)-C(115)	115.1(3)

Symmetry transformations used to
generate equivalent atoms:

#1 -x+3/2,-y+3/2,-z+2

➤ TBA₃[III.A.3]·(C₃H₇NO)·(C₄H₉NO), C₉₅ H₁₅₈ Mn Mo₆ N₁₃ O₂₈

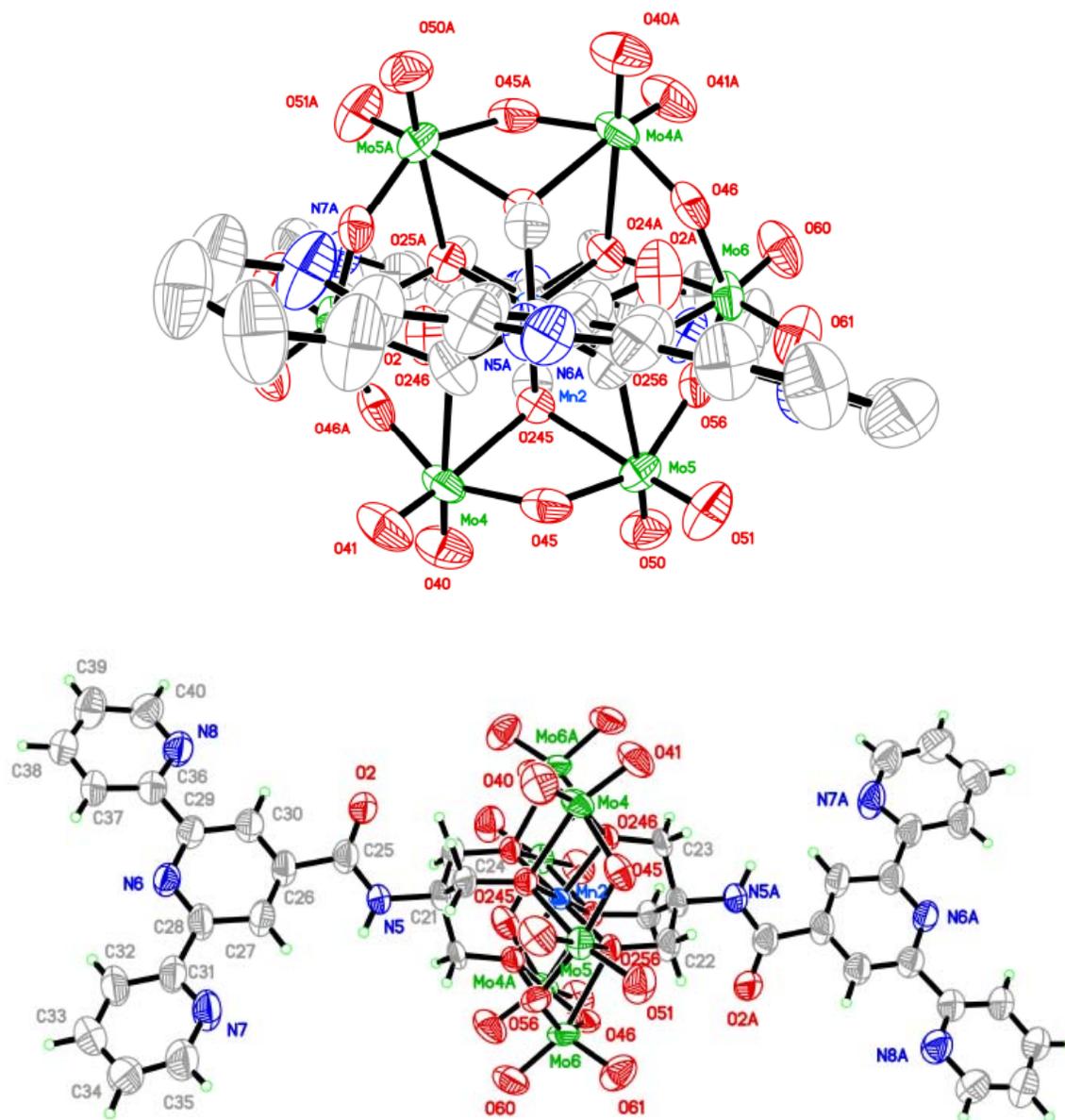


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₉₅ H₁₅₈ Mn Mo₆ N₁₃ O₂₈.

Identification code	mpier5
Empirical formula	C ₉₅ H ₁₅₈ Mn Mo ₆ N ₁₃ O ₂₈

Formula weight	2560.92
Temperature	200K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 17.4447(18) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 23.121(2) Å $\beta = 106.268(2)^\circ$ c = 28.984(3) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	11222(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.516 g/cm ³
Absorption coefficient	0.833 mm ⁻¹
F(000)	5280
Crystal size	0.32 x 0.21 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.15 to 26.26°
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -28 ≤ k ≤ 28, -36 ≤ l ≤ 36
Reflections collected	283678
Independent reflections	22654 [R _{int} = 0.110]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9512 and 0.7927
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	22654 / 16 / 1263
Goodness-of-fit on F ²	0.991
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0661, wR ₂ = 0.1926
R indices (all data)	R ₁ = 0.1040, wR ₂ = 0.2134

Largest diff. peak and hole

3.781 and -1.337 e/Å³**Table 5.** Bond lengths [Å] and angles [°] for C95 H158 Mn Mo6 N13 O28

Mn(1)-O(112) #1	1.958 (4)	C(6)-C(7)	1.375 (10)
Mn(1)-O(112)	1.958 (4)	C(7)-C(8)	1.408 (11)
Mn(1)-O(113)	1.961 (4)	C(8)-C(11)	1.480 (12)
Mn(1)-O(113) #1	1.961 (4)	C(9)-C(10)	1.414 (10)
Mn(1)-O(123)	2.003 (4)	C(9)-C(16)	1.508 (11)
Mn(1)-O(123) #1	2.003 (4)	C(11)-N(3)	1.274 (15)
Mo(1)-O(11)	1.697 (5)	N(3)-C(15)	1.337 (15)
Mo(1)-O(10)	1.700 (5)	C(15)-C(14)	1.28 (3)
Mo(1)-O(12)	1.915 (4)	C(14)-C(13)	1.36 (2)
Mo(1)-O(13)	1.919 (4)	C(16)-N(4)	1.342 (11)
Mo(1)-O(113)	2.343 (4)	N(4)-C(20)	1.339 (12)
Mo(1)-O(112)	2.383 (4)	C(20)-C(19)	1.331 (15)
Mo(2)-O(21)	1.696 (5)	C(19)-C(18)	1.306 (15)
Mo(2)-O(20)	1.714 (5)	Mn(2)-O(246) #2	1.907 (4)
Mo(2)-O(12)	1.920 (4)	Mn(2)-O(246)	1.907 (4)
Mo(2)-O(23) #1	1.923 (4)	Mn(2)-O(256) #2	1.918 (4)
Mo(2)-O(123) #1	2.360 (4)	Mn(2)-O(256)	1.918 (4)
Mo(2)-O(112)	2.393 (4)	Mn(2)-O(245)	2.105 (4)
Mo(3)-O(31)	1.691 (5)	Mn(2)-O(245) #2	2.105 (4)
Mo(3)-O(30)	1.710 (5)	Mo(4)-O(40)	1.698 (5)
Mo(3)-O(13)	1.919 (4)	Mo(4)-O(41)	1.702 (5)
Mo(3)-O(23)	1.931 (4)	Mo(4)-O(46) #2	1.897 (5)
Mo(3)-O(123)	2.366 (4)	Mo(4)-O(45)	1.965 (6)
Mo(3)-O(113)	2.378 (4)	Mo(4)-O(245)	2.276 (4)
O(113)-C(3)	1.433 (7)	Mo(4)-O(246)	2.427 (4)
O(123)-C(2)	1.428 (7)	Mo(5)-O(50)	1.682 (5)
O(123)-Mo(2) #1	2.360 (4)	Mo(5)-O(51)	1.711 (6)
O(112)-C(4)	1.433 (7)	Mo(5)-O(45)	1.890 (5)
O(23)-Mo(2) #1	1.923 (4)	Mo(5)-O(56)	1.925 (5)
O(1)-C(5)	1.248 (8)	Mo(5)-O(245)	2.304 (4)
N(1)-C(5)	1.322 (8)	Mo(5)-O(256)	2.438 (4)
N(1)-C(1)	1.481 (7)	Mo(6)-O(61)	1.693 (6)
N(2)-C(9)	1.338 (10)	Mo(6)-O(60)	1.709 (6)
N(2)-C(8)	1.341 (11)	Mo(6)-O(56)	1.915 (5)
C(12)-C(11)	1.309 (13)	Mo(6)-O(46)	1.928 (5)
C(12)-C(13)	1.399 (17)	Mo(6)-O(256)	2.368 (4)
C(17)-C(16)	1.362 (12)	Mo(6)-O(246) #2	2.378 (5)
C(17)-C(18)	1.382 (13)	O(246)-C(23)	1.408 (7)
C(1)-C(3) #1	1.493 (9)	O(246)-Mo(6) #2	2.378 (5)
C(1)-C(2)	1.510 (9)	O(245)-C(24)	1.441 (8)
C(1)-C(4)	1.545 (9)	O(256)-C(22)	1.458 (8)
C(3)-C(1) #1	1.493 (9)	O(46)-Mo(4) #2	1.897 (5)
C(5)-C(6)	1.525 (9)	O(2)-C(25)	1.242 (9)
C(6)-C(10)	1.362 (10)	N(5)-C(25)	1.321 (10)
		N(5)-C(21)	1.481 (8)
		N(6)-C(28)	1.321 (10)

N(6)-C(29)	1.363(10)	C(133)-C(134)	1.485(13)
C(32)-C(33)	1.356(14)	C(134)-C(135)	1.467(15)
C(32)-C(31)	1.370(12)	C(136)-C(137)	1.494(12)
C(37)-C(38)	1.345(12)	C(137)-C(138)	1.523(12)
C(37)-C(36)	1.388(11)	C(138)-C(139)	1.484(15)
C(21)-C(22)#2	1.531(9)	C(140)-C(141)	1.470(12)
C(21)-C(24)	1.545(10)	C(141)-C(142)	1.485(13)
C(21)-C(23)#2	1.586(10)	C(142)-C(143)	1.503(16)
C(22)-C(21)#2	1.531(9)	C(144)-C(145)	1.466(13)
C(23)-C(21)#2	1.586(10)	C(145)-C(146)	1.639(19)
C(25)-C(26)	1.501(10)	C(145)-C(246)	1.920(18)
C(26)-C(30)	1.358(11)	C(146)-C(147)	1.64(2)
C(26)-C(27)	1.395(11)	C(246)-C(247)	1.703(19)
C(27)-C(28)	1.425(10)	N(600)-C(603)	1.3507
C(28)-C(31)	1.479(12)	N(600)-C(601)	1.4353
C(29)-C(30)	1.410(10)	N(600)-C(602)	1.4948
C(29)-C(36)	1.484(11)	C(603)-O(604)	1.2453
C(31)-N(7)	1.341(11)	C(603)-C(605)	1.5294
N(7)-C(35)	1.327(12)	N(700)-C(703)	1.3606
C(35)-C(34)	1.331(14)	N(700)-C(701)	1.4048
C(34)-C(33)	1.405(15)	N(700)-C(702)	1.4126
C(36)-N(8)	1.362(10)	C(703)-O(704)	1.2002
N(8)-C(40)	1.310(11)		
C(40)-C(39)	1.351(12)	O(112)#1-MN1-O(112)	180.0(2)
C(39)-C(38)	1.397(13)	O(112)#1-MN1-O(113)	92.86(16)
N(9)-C(112)	1.470(11)	O(112)-MN1-O(113)	87.14(16)
N(9)-C(104)	1.506(11)	O(112)#1-MN1-O(113)#1	87.14(16)
N(9)-C(100)	1.526(10)	O(112)-MN1-O(113)#1	92.86(16)
N(9)-C(108)	1.545(11)	O(113)-MN1-O(113)#1	180.0(2)
C(100)-C(101)	1.472(12)	O(112)#1-MN1-O(123)	88.77(17)
C(101)-C(102)	1.537(13)	O(112)-MN1-O(123)	91.23(17)
C(102)-C(103)	1.514(14)	O(113)-MN1-O(123)	87.21(16)
C(104)-C(105)	1.528(14)	O(113)#1-MN1-O(123)	92.79(16)
C(105)-C(106)	1.529(18)	O(112)#1-MN1-O(123)#1	91.23(17)
C(106)-C(107)	1.08(4)	O(112)-MN1-O(123)#1	88.77(17)
C(108)-C(109)	1.533(12)	O(113)-MN1-O(123)#1	92.79(16)
C(109)-C(110)	1.481(12)	O(113)#1-MN1-O(123)#1	87.21(16)
C(110)-C(111)	1.476(13)	O(123)-MN1-O(123)#1	180.000(1)
C(112)-C(113)	1.494(14)	O(11)-MO1-O(10)	105.6(2)
C(113)-C(114)	1.548(15)	O(11)-MO1-O(12)	98.5(2)
C(114)-C(115)	1.479(17)	O(10)-MO1-O(12)	101.4(2)
N(10)-C(124)	1.488(10)	O(11)-MO1-O(13)	103.1(2)
N(10)-C(120)	1.512(10)	O(10)-MO1-O(13)	98.8(2)
N(10)-C(116)	1.523(11)	O(12)-MO1-O(13)	145.03(17)
N(10)-C(128)	1.558(10)	O(11)-MO1-O(113)	92.6(2)
C(116)-C(117)	1.474(12)	O(10)-MO1-O(113)	161.09(19)
C(117)-C(118)	1.542(13)	O(12)-MO1-O(113)	80.58(16)
C(118)-C(119)	1.524(14)	O(13)-MO1-O(113)	71.41(16)
C(120)-C(121)	1.505(12)	O(11)-MO1-O(112)	160.5(2)
C(121)-C(122)	1.533(14)	O(10)-MO1-O(112)	92.94(19)
C(122)-C(123)	1.578(17)	O(12)-MO1-O(112)	71.13(15)
C(124)-C(125)	1.507(13)	O(13)-MO1-O(112)	79.64(16)
C(125)-C(126)	1.574(15)	O(113)-MO1-O(112)	69.71(14)
C(126)-C(127)	1.485(19)	O(21)-MO2-O(20)	106.1(2)
C(128)-C(129)	1.486(11)	O(21)-MO2-O(12)	99.3(2)
C(129)-C(130)	1.471(12)	O(20)-MO2-O(12)	101.2(2)
C(130)-C(131)	1.534(14)	O(21)-MO2-O(23)#1	101.7(2)
N(11)-C(132)	1.500(10)	O(20)-MO2-O(23)#1	99.4(2)
N(11)-C(144)	1.510(10)	O(12)-MO2-O(23)#1	145.06(18)
N(11)-C(140)	1.517(10)	O(21)-MO2-O(123)#1	93.2(2)
N(11)-C(136)	1.530(10)	O(20)-MO2-O(123)#1	160.2(2)
C(132)-C(133)	1.482(12)	O(12)-MO2-O(123)#1	79.72(16)

O (23) #1-MO2-O (123) #1	71.54 (15)	N (2) -C (8) -C (7)	122.8 (8)
O (21) -MO2-O (112)	162.6 (2)	N (2) -C (8) -C (11)	117.9 (8)
O (20) -MO2-O (112)	90.1 (2)	C (7) -C (8) -C (11)	119.3 (9)
O (12) -MO2-O (112)	70.82 (15)	N (2) -C (9) -C (10)	122.1 (7)
O (23) #1-MO2-O (112)	81.27 (16)	N (2) -C (9) -C (16)	117.5 (7)
O (123) #1-MO2-O (112)	71.32 (14)	C (10) -C (9) -C (16)	120.4 (8)
O (31) -MO3-O (30)	106.2 (2)	C (6) -C (10) -C (9)	118.2 (7)
O (31) -MO3-O (13)	101.4 (2)	N (3) -C (11) -C (12)	120.0 (11)
O (30) -MO3-O (13)	99.3 (2)	N (3) -C (11) -C (8)	116.6 (9)
O (31) -MO3-O (23)	97.8 (2)	C (12) -C (11) -C (8)	122.9 (11)
O (30) -MO3-O (23)	103.0 (2)	C (11) -N (3) -C (15)	121.7 (15)
O (13) -MO3-O (23)	145.07 (18)	C (14) -C (15) -N (3)	120 (2)
O (31) -MO3-O (123)	161.2 (2)	C (15) -C (14) -C (13)	121.8 (16)
O (30) -MO3-O (123)	91.4 (2)	C (14) -C (13) -C (12)	115.1 (15)
O (13) -MO3-O (123)	81.68 (16)	N (4) -C (16) -C (17)	120.9 (9)
O (23) -MO3-O (123)	71.27 (16)	N (4) -C (16) -C (9)	115.9 (7)
O (31) -MO3-O (113)	92.9 (2)	C (17) -C (16) -C (9)	123.1 (9)
O (30) -MO3-O (113)	159.98 (19)	C (20) -N (4) -C (16)	116.1 (9)
O (13) -MO3-O (113)	70.58 (16)	C (19) -C (20) -N (4)	125.1 (12)
O (23) -MO3-O (113)	79.59 (16)	C (18) -C (19) -C (20)	118.5 (11)
O (123) -MO3-O (113)	70.37 (14)	C (19) -C (18) -C (17)	120.0 (10)
MO1-O (13) -MO3	121.9 (2)	O (246) #2-MN2-O (246)	180.00 (18)
MO1-O (12) -MO2	122.6 (2)	O (246) #2-MN2-O (256) #2	92.14 (19)
C (3) -O (113) -MN1	114.5 (4)	O (246) -MN2-O (256) #2	87.86 (19)
C (3) -O (113) -MO1	121.7 (4)	O (246) #2-MN2-O (256)	87.86 (19)
MN1-O (113) -MO1	102.21 (16)	O (246) -MN2-O (256)	92.14 (19)
C (3) -O (113) -MO3	121.8 (4)	O (256) #2-MN2-O (256)	180.000 (2)
MN1-O (113) -MO3	101.63 (16)	O (246) #2-MN2-O (245)	92.58 (18)
MO1-O (113) -MO3	90.61 (14)	O (246) -MN2-O (245)	87.42 (18)
C (2) -O (123) -MN1	115.7 (4)	O (256) #2-MN2-O (245)	92.93 (17)
C (2) -O (123) -MO2#1	121.4 (4)	O (256) -MN2-O (245)	87.07 (17)
MN1-O (123) -MO2#1	99.86 (16)	O (246) #2-MN2-O (245) #2	87.42 (18)
C (2) -O (123) -MO3	123.3 (4)	O (246) -MN2-O (245) #2	92.58 (18)
MN1-O (123) -MO3	100.79 (16)	O (256) #2-MN2-O (245) #2	87.07 (17)
MO2#1-O (123) -MO3	90.60 (14)	O (256) -MN2-O (245) #2	92.93 (17)
C (4) -O (112) -MN1	117.3 (4)	O (245) -MN2-O (245) #2	180.000 (2)
C (4) -O (112) -MO1	121.7 (4)	O (40) -MO4-O (41)	106.5 (3)
MN1-O (112) -MO1	100.88 (16)	O (40) -MO4-O (46) #2	100.7 (3)
C (4) -O (112) -MO2	121.8 (4)	O (41) -MO4-O (46) #2	101.4 (3)
MN1-O (112) -MO2	100.05 (16)	O (40) -MO4-O (45)	102.8 (3)
MO1-O (112) -MO2	89.55 (14)	O (41) -MO4-O (45)	95.5 (3)
MO2#1-O (23) -MO3	121.2 (2)	O (46) #2-MO4-O (45)	145.65 (19)
C (5) -N (1) -C (1)	127.2 (5)	O (40) -MO4-O (245)	96.0 (2)
C (9) -N (2) -C (8)	118.3 (7)	O (41) -MO4-O (245)	156.0 (2)
C (11) -C (12) -C (13)	120.8 (15)	O (46) #2-MO4-O (245)	82.35 (18)
C (16) -C (17) -C (18)	119.1 (10)	O (45) -MO4-O (245)	70.70 (17)
N (1) -C (1) -C (3) #1	103.4 (5)	O (40) -MO4-O (246)	165.9 (2)
N (1) -C (1) -C (2)	109.5 (5)	O (41) -MO4-O (246)	86.4 (2)
C (3) #1-C (1) -C (2)	112.9 (6)	O (46) #2-MO4-O (246)	70.55 (17)
N (1) -C (1) -C (4)	107.8 (5)	O (45) -MO4-O (246)	81.00 (17)
C (3) #1-C (1) -C (4)	111.4 (5)	O (245) -MO4-O (246)	72.28 (15)
C (2) -C (1) -C (4)	111.4 (5)	O (50) -MO5-O (51)	105.8 (3)
O (123) -C (2) -C (1)	114.4 (5)	O (50) -MO5-O (45)	105.4 (3)
O (113) -C (3) -C (1) #1	116.7 (5)	O (51) -MO5-O (45)	96.4 (3)
O (112) -C (4) -C (1)	112.9 (5)	O (50) -MO5-O (56)	99.3 (2)
O (1) -C (5) -N (1)	125.2 (6)	O (51) -MO5-O (56)	100.9 (3)
O (1) -C (5) -C (6)	119.6 (6)	O (45) -MO5-O (56)	144.5 (2)
N (1) -C (5) -C (6)	115.1 (6)	O (50) -MO5-O (245)	93.7 (2)
C (10) -C (6) -C (7)	121.1 (7)	O (51) -MO5-O (245)	159.4 (2)
C (10) -C (6) -C (5)	118.5 (7)	O (45) -MO5-O (245)	71.28 (19)
C (7) -C (6) -C (5)	120.4 (7)	O (56) -MO5-O (245)	82.27 (17)
C (6) -C (7) -C (8)	117.2 (8)	O (50) -MO5-O (256)	162.4 (2)

O (51) -MO5-O (256)	90.2 (2)	C (27) -C (28) -C (31)	120.0 (8)
O (45) -MO5-O (256)	79.32 (18)	N (6) -C (29) -C (30)	121.4 (7)
O (56) -MO5-O (256)	69.97 (17)	N (6) -C (29) -C (36)	118.4 (7)
O (245) -MO5-O (256)	71.56 (15)	C (30) -C (29) -C (36)	120.2 (7)
O (61) -MO6-O (60)	106.0 (3)	C (26) -C (30) -C (29)	118.8 (8)
O (61) -MO6-O (56)	101.7 (3)	N (7) -C (31) -C (32)	120.8 (9)
O (60) -MO6-O (56)	98.2 (2)	N (7) -C (31) -C (28)	117.1 (7)
O (61) -MO6-O (46)	100.7 (2)	C (32) -C (31) -C (28)	122.2 (9)
O (60) -MO6-O (46)	101.4 (3)	C (35) -N (7) -C (31)	117.9 (8)
O (56) -MO6-O (46)	144.76 (19)	N (7) -C (35) -C (34)	125.1 (11)
O (61) -MO6-O (256)	93.5 (3)	C (35) -C (34) -C (33)	117.1 (10)
O (60) -MO6-O (256)	159.7 (2)	C (32) -C (33) -C (34)	118.7 (10)
O (56) -MO6-O (256)	71.75 (17)	N (8) -C (36) -C (37)	123.0 (8)
O (46) -MO6-O (256)	80.05 (17)	N (8) -C (36) -C (29)	114.7 (7)
O (61) -MO6-O (246) #2	160.6 (2)	C (37) -C (36) -C (29)	122.2 (8)
O (60) -MO6-O (246) #2	93.1 (2)	C (40) -N (8) -C (36)	117.2 (8)
O (56) -MO6-O (246) #2	78.75 (17)	N (8) -C (40) -C (39)	123.8 (9)
O (46) -MO6-O (246) #2	71.24 (18)	C (40) -C (39) -C (38)	118.5 (9)
O (256) -MO6-O (246) #2	68.01 (15)	C (37) -C (38) -C (39)	120.0 (9)
MO5-O (45) -MO4	120.0 (3)	C (112) -N (9) -C (104)	106.5 (7)
MO6-O (56) -MO5	122.9 (2)	C (112) -N (9) -C (100)	111.2 (7)
C (23) -O (246) -MN2	118.6 (4)	C (104) -N (9) -C (100)	110.0 (8)
C (23) -O (246) -MO6#2	117.9 (4)	C (112) -N (9) -C (108)	112.2 (8)
MN2-O (246) -MO6#2	102.06 (19)	C (104) -N (9) -C (108)	111.3 (7)
C (23) -O (246) -MO4	123.1 (4)	C (100) -N (9) -C (108)	105.8 (6)
MN2-O (246) -MO4	100.60 (17)	C (101) -C (100) -N (9)	118.1 (7)
MO6#2-O (246) -MO4	89.02 (14)	C (100) -C (101) -C (102)	111.4 (8)
C (24) -O (245) -MN2	113.7 (4)	C (103) -C (102) -C (101)	116.3 (11)
C (24) -O (245) -MO4	122.0 (4)	N (9) -C (104) -C (105)	115.7 (8)
MN2-O (245) -MO4	99.69 (17)	C (104) -C (105) -C (106)	108.8 (10)
C (24) -O (245) -MO5	123.1 (4)	C (107) -C (106) -C (105)	119 (3)
MN2-O (245) -MO5	100.11 (17)	C (109) -C (108) -N (9)	115.5 (6)
MO4-O (245) -MO5	93.57 (16)	C (110) -C (109) -C (108)	110.8 (7)
C (22) -O (256) -MN2	118.5 (4)	C (111) -C (110) -C (109)	115.6 (8)
C (22) -O (256) -MO6	119.8 (4)	N (9) -C (112) -C (113)	112.6 (8)
MN2-O (256) -MO6	102.06 (18)	C (112) -C (113) -C (114)	111.1 (9)
C (22) -O (256) -MO5	120.8 (4)	C (115) -C (114) -C (113)	112.1 (11)
MN2-O (256) -MO5	101.20 (18)	C (124) -N (10) -C (120)	112.3 (7)
MO6-O (256) -MO5	89.10 (14)	C (124) -N (10) -C (116)	106.4 (6)
MO4#2-O (46) -MO6	123.4 (2)	C (120) -N (10) -C (116)	111.2 (7)
C (25) -N (5) -C (21)	124.3 (7)	C (124) -N (10) -C (128)	110.6 (7)
C (28) -N (6) -C (29)	119.0 (7)	C (120) -N (10) -C (128)	105.5 (6)
C (33) -C (32) -C (31)	120.3 (10)	C (116) -N (10) -C (128)	110.8 (7)
C (38) -C (37) -C (36)	117.5 (9)	C (117) -C (116) -N (10)	116.0 (7)
N (5) -C (21) -C (22) #2	109.9 (6)	C (116) -C (117) -C (118)	112.2 (8)
N (5) -C (21) -C (24)	106.3 (5)	C (119) -C (118) -C (117)	114.9 (9)
C (22) #2-C (21) -C (24)	115.5 (6)	C (121) -C (120) -N (10)	115.4 (7)
N (5) -C (21) -C (23) #2	103.2 (5)	C (120) -C (121) -C (122)	112.1 (8)
C (22) #2-C (21) -C (23) #2	110.3 (6)	C (121) -C (122) -C (123)	103.8 (11)
C (24) -C (21) -C (23) #2	110.8 (6)	N (10) -C (124) -C (125)	116.1 (7)
O (256) -C (22) -C (21) #2	111.9 (6)	C (124) -C (125) -C (126)	109.4 (8)
O (246) -C (23) -C (21) #2	113.2 (5)	C (127) -C (126) -C (125)	109.7 (12)
O (245) -C (24) -C (21)	113.8 (5)	C (129) -C (128) -N (10)	116.2 (6)
O (2) -C (25) -N (5)	122.7 (7)	C (130) -C (129) -C (128)	109.8 (7)
O (2) -C (25) -C (26)	119.3 (7)	C (129) -C (130) -C (131)	117.0 (9)
N (5) -C (25) -C (26)	117.9 (7)	C (132) -N (11) -C (144)	108.2 (6)
C (30) -C (26) -C (27)	121.0 (7)	C (132) -N (11) -C (140)	110.2 (6)
C (30) -C (26) -C (25)	115.1 (7)	C (144) -N (11) -C (140)	109.7 (7)
C (27) -C (26) -C (25)	123.7 (7)	C (132) -N (11) -C (136)	109.8 (6)
C (26) -C (27) -C (28)	116.8 (7)	C (144) -N (11) -C (136)	112.5 (6)
N (6) -C (28) -C (27)	122.9 (8)	C (140) -N (11) -C (136)	106.4 (6)
N (6) -C (28) -C (31)	117.1 (7)	C (133) -C (132) -N (11)	118.5 (7)

C(132)-C(133)-C(134)	113.9(8)
C(135)-C(134)-C(133)	115.3(10)
C(137)-C(136)-N(11)	116.6(6)
C(136)-C(137)-C(138)	112.6(8)
C(139)-C(138)-C(137)	115.1(10)
C(141)-C(140)-N(11)	115.9(7)
C(140)-C(141)-C(142)	114.2(9)
C(141)-C(142)-C(143)	115.8(11)
C(145)-C(144)-N(11)	117.3(7)
C(144)-C(145)-C(146)	113.2(12)
C(144)-C(145)-C(246)	144(2)
C(146)-C(145)-C(246)	65(4)
C(147)-C(146)-C(145)	105.0(17)
C(145)-C(246)-C(247)	165(7)
C(603)-N(600)-C(601)	118.4
C(603)-N(600)-C(602)	118.06(6)
C(601)-N(600)-C(602)	123.46(6)
O(604)-C(603)-N(600)	125.3
O(604)-C(603)-C(605)	126.7
N(600)-C(603)-C(605)	104.14(7)
C(703)-N(700)-C(701)	121.9
C(703)-N(700)-C(702)	117.5
C(701)-N(700)-C(702)	119.7
O(704)-C(703)-N(700)	122.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Chapitre IV

➤ IV.P.3, C₁₉ H₂₈ Cl₃ O Ru S₂

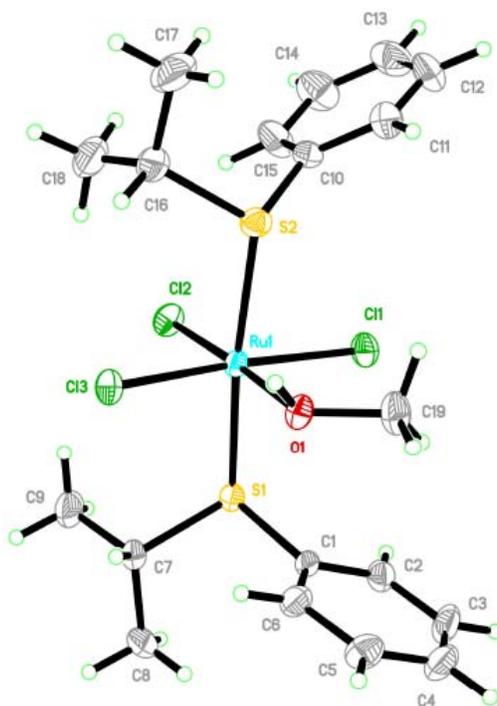


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₁₉ H₂₈ Cl₃ O Ru S₂.

Identification code	mpier ₁	
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₈ Cl ₃ O Ru S ₂	
Formula weight	543.95	
Temperature	173K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	$a = 18.552(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.4244(8)$ Å	$\beta = 104.794(2)^\circ$

	$c = 19.676(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2267.4(5) \AA^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.593 g/cm ³	
Absorption coefficient	1.236 mm ⁻¹	
F(000)	1108	
Crystal size	0.16 x 0.08 x 0.08 mm	
Theta range for data collection	1.07 to 27.51°	
Index ranges	$-24 \leq h \leq 24, -8 \leq k \leq 8, -25 \leq l \leq 25$	
Reflections collected	19517	
Independent reflections	5243 [R _{int} = 0.044]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9059 and 0.7527	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5243 / 3 / 244	
Goodness-of-fit on F ²	0.911	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0.0263, wR ₂ = 0.0440	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0314, wR ₂ = 0.0452	
Absolute structure parameter	0.04(2)	
Largest diff. peak and hole	0.469 and -0.388 e/ \AA^3	

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C19 H28 Cl3 O Ru S2

Ru(1)-O(1)	2.135(2)	C(4)-C(5)-C(6)	119.7(3)
Ru(1)-Cl(2)	2.3191(8)	C(1)-C(6)-C(5)	119.8(3)
Ru(1)-Cl(1)	2.3355(7)	C(8)-C(7)-C(9)	110.5(3)
Ru(1)-Cl(3)	2.3456(7)	C(8)-C(7)-S(1)	110.7(2)
Ru(1)-S(2)	2.3944(8)	C(9)-C(7)-S(1)	107.7(2)
Ru(1)-S(1)	2.4022(8)	C(11)-C(10)-C(15)	119.3(3)
S(1)-C(1)	1.786(3)	C(11)-C(10)-S(2)	117.0(3)
S(1)-C(7)	1.843(3)	C(15)-C(10)-S(2)	123.7(2)
S(2)-C(10)	1.782(3)	C(10)-C(11)-C(12)	120.6(3)
S(2)-C(16)	1.846(3)	C(11)-C(12)-C(13)	119.6(3)
O(1)-C(19)	1.443(3)	C(14)-C(13)-C(12)	119.8(3)
C(1)-C(6)	1.380(5)	C(13)-C(14)-C(15)	120.6(4)
C(1)-C(2)	1.394(4)	C(10)-C(15)-C(14)	120.0(3)
C(2)-C(3)	1.384(4)	C(18)-C(16)-C(17)	112.3(3)
C(3)-C(4)	1.364(4)	C(18)-C(16)-S(2)	115.6(2)
C(4)-C(5)	1.388(4)	C(17)-C(16)-S(2)	109.4(2)
C(5)-C(6)	1.388(4)		
C(7)-C(8)	1.510(4)		
C(7)-C(9)	1.521(4)		
C(10)-C(11)	1.377(4)		
C(10)-C(15)	1.379(5)		
C(11)-C(12)	1.381(4)		
C(12)-C(13)	1.383(5)		
C(13)-C(14)	1.364(5)		
C(14)-C(15)	1.383(4)		
C(16)-C(18)	1.508(5)		
C(16)-C(17)	1.517(4)		
O(1)-RU1-CL2	177.11(6)		
O(1)-RU1-CL1	89.92(6)		
CL2-RU1-CL1	92.71(3)		
O(1)-RU1-CL3	81.78(6)		
CL2-RU1-CL3	95.58(3)		
CL1-RU1-CL3	171.69(3)		
O(1)-RU1-S(2)	84.27(6)		
CL2-RU1-S(2)	96.97(3)		
CL1-RU1-S(2)	89.00(3)		
CL3-RU1-S(2)	90.61(3)		
O(1)-RU1-S(1)	93.11(6)		
CL2-RU1-S(1)	85.88(3)		
CL1-RU1-S(1)	86.01(3)		
CL3-RU1-S(1)	93.95(3)		
S(2)-RU1-S(1)	174.37(3)		
C(1)-S(1)-C(7)	102.59(13)		
C(1)-S(1)-RU1	106.03(10)		
C(7)-S(1)-RU1	113.45(10)		
C(10)-S(2)-C(16)	105.50(14)		
C(10)-S(2)-RU1	112.65(10)		
C(16)-S(2)-RU1	114.66(10)		
C(19)-O(1)-RU1	125.16(17)		
C(6)-C(1)-C(2)	120.6(3)		
C(6)-C(1)-S(1)	122.5(2)		
C(2)-C(1)-S(1)	116.8(3)		
C(3)-C(2)-C(1)	118.5(3)		
C(4)-C(3)-C(2)	121.4(3)		
C(3)-C(4)-C(5)	120.0(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: -

Comments. One Hydrogen bond :

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A [x,y+1,z]
O1-H100	0.844	2.344	164.89	3.1666	C12

➤ **IV.P.4, C₃₁ H₄₄ Br N₂ O₃ Re**

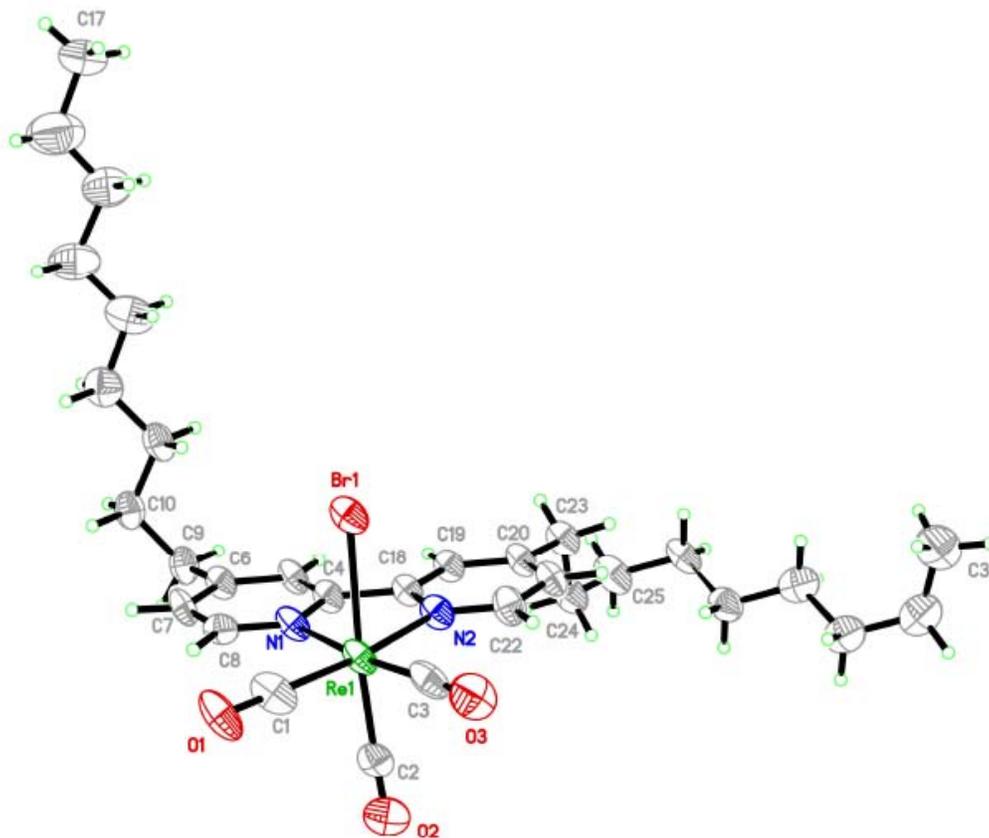


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₁ H₄₄ Br N₂ O₃ Re.

Identification code	mper21
Empirical formula	C ₃₁ H ₄₄ Br N ₂ O ₃ Re
Formula weight	758.79
Temperature	150K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Unit cell dimensions	a = 18.4452(18) Å α = 90°

	$b = 11.1939(11) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 31.328(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	6468.5(11) \AA^3	
Z	8	
Density (calculated)	1.558 g/cm ³	
Absorption coefficient	9.038 mm ⁻¹	
F(000)	3024	
Crystal size	0.20 x 0.12 x 0.04 mm	
Theta range for data collection	2.82 to 72.45°	
Index ranges	$-22 \leq h \leq 22, -11 \leq k \leq 13, -38 \leq l \leq 38$	
Reflections collected	83874	
Independent reflections	6344 [R _{int} = 0.083]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6966 and 0.4458	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6344 / 0 / 345	
Goodness-of-fit on F ²	1.049	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0.0611, wR ₂ = 0.1683	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0799, wR ₂ = 0.1773	
Largest diff. peak and hole	4.944 and -1.633 e/ \AA^3	

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C31 H44 Br N2 O3 Re

Re(1)-C(3)	1.939(10)	C(8)-N(1)-C(4)	117.6(6)
Re(1)-C(1)	1.948(9)	C(8)-N(1)-RE1	124.6(5)
Re(1)-C(2)	1.957(9)	C(4)-N(1)-RE1	117.9(5)
Re(1)-N(1)	2.171(6)	C(22)-N(2)-C(18)	117.9(7)
Re(1)-N(2)	2.192(7)	C(22)-N(2)-RE1	125.3(6)
Re(1)-Br(1)	2.6178(9)	C(18)-N(2)-RE1	116.8(5)
O(1)-C(1)	1.128(10)	O(1)-C(1)-RE1	178.1(8)
O(2)-C(2)	1.071(10)	O(2)-C(2)-RE1	176.3(8)
O(3)-C(3)	1.144(10)	O(3)-C(3)-RE1	177.6(8)
N(1)-C(8)	1.319(10)	C(5)-C(4)-N(1)	122.0(7)
N(1)-C(4)	1.374(8)	C(5)-C(4)-C(18)	123.3(6)
N(2)-C(22)	1.329(10)	N(1)-C(4)-C(18)	114.7(6)
N(2)-C(18)	1.370(10)	C(4)-C(5)-C(6)	120.4(6)
C(4)-C(5)	1.366(10)	C(5)-C(6)-C(7)	117.1(7)
C(4)-C(18)	1.489(10)	C(5)-C(6)-C(9)	121.8(6)
C(5)-C(6)	1.392(10)	C(7)-C(6)-C(9)	121.1(7)
C(6)-C(7)	1.393(9)	C(8)-C(7)-C(6)	119.3(7)
C(6)-C(9)	1.522(11)	N(1)-C(8)-C(7)	123.5(6)
C(7)-C(8)	1.386(11)	C(6)-C(9)-C(10)	113.4(7)
C(9)-C(10)	1.536(11)	C(11)-C(10)-C(9)	113.5(7)
C(10)-C(11)	1.517(11)	C(12)-C(11)-C(10)	112.0(7)
C(11)-C(12)	1.511(12)	C(11)-C(12)-C(13)	114.8(8)
C(12)-C(13)	1.531(13)	C(14)-C(13)-C(12)	113.9(9)
C(13)-C(14)	1.477(14)	C(13)-C(14)-C(15)	110.7(10)
C(14)-C(15)	1.582(14)	C(16)-C(15)-C(14)	112.3(11)
C(15)-C(16)	1.401(17)	C(15)-C(16)-C(17)	115.6(12)
C(16)-C(17)	1.543(15)	N(2)-C(18)-C(19)	120.9(7)
C(18)-C(19)	1.373(9)	N(2)-C(18)-C(4)	115.6(6)
C(19)-C(20)	1.390(11)	C(19)-C(18)-C(4)	123.5(7)
C(20)-C(21)	1.394(11)	C(18)-C(19)-C(20)	121.2(7)
C(20)-C(23)	1.496(9)	C(19)-C(20)-C(21)	116.3(7)
C(21)-C(22)	1.361(10)	C(19)-C(20)-C(23)	120.7(7)
C(23)-C(24)	1.535(11)	C(21)-C(20)-C(23)	123.0(7)
C(24)-C(25)	1.542(10)	C(22)-C(21)-C(20)	120.3(8)
C(25)-C(26)	1.514(12)	N(2)-C(22)-C(21)	123.4(8)
C(26)-C(27)	1.495(12)	C(20)-C(23)-C(24)	111.4(7)
C(27)-C(28)	1.514(12)	C(23)-C(24)-C(25)	112.1(7)
C(28)-C(29)	1.524(12)	C(26)-C(25)-C(24)	115.7(7)
C(29)-C(30)	1.513(14)	C(27)-C(26)-C(25)	116.4(7)
C(30)-C(31)	1.516(15)	C(26)-C(27)-C(28)	114.5(7)
		C(27)-C(28)-C(29)	115.4(8)
		C(30)-C(29)-C(28)	114.2(8)
		C(29)-C(30)-C(31)	115.8(9)
C(3)-RE1-C(1)	88.2(3)		
C(3)-RE1-C(2)	87.1(4)		
C(1)-RE1-C(2)	89.3(3)		
C(3)-RE1-N(1)	174.4(3)		
C(1)-RE1-N(1)	96.1(3)		
C(2)-RE1-N(1)	96.5(3)		
C(3)-RE1-N(2)	100.6(3)		
C(1)-RE1-N(2)	171.0(3)		
C(2)-RE1-N(2)	92.9(3)		
N(1)-RE1-N(2)	75.0(2)		
C(3)-RE1-BR1	91.5(3)		
C(1)-RE1-BR1	95.2(3)		
C(2)-RE1-BR1	175.3(2)		
N(1)-RE1-BR1	84.50(16)		
N(2)-RE1-BR1	82.81(17)		

Comments.

On integration :

The data set was not of high quality (crystal twinned in one direction). As such, first determination of unit-cell was not good. We had to first integrate the determined unit cell at low-angles and then on the entire dataset.

On resolution :

The structure was finished with some residual density (assignment of which did not lower significantly the agreement factors) as acknowledged in the cif :

Q1 (4.94) and Q2 (4.01) are on either side of Re1, at less than 1 Å distance (no chemical sense). Q3 (2.12) and Q4 (1.51) are on either side of Br1, at less than 1 Å distance (no chemical sense). Q5 (1.21) is close to Re1 at 1 Å distance (no chemical sense). Due to heavy atoms electronic densities artefact.

No hydrogen bonds were observed.

