

Université de Neuchâtel  
Faculté des Sciences

---

**ETUDE DE LIGANDS TRIAMINES TRIDENTES DE TYPE  
BIS(PYRROL)PYRIDINE POUR LA COORDINATION  
AUX METAUX DE TRANSITION**

---

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

**Amel Cabort**

Chimiste diplômée de l'Université d'Orsay (Paris XI)

Institut de Chimie

16 septembre 2002

# IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Etude de ligands triamines tridentés de type  
bis(pyrrol)pyridine pour la coordination aux  
métaux de transition**

de Mme Amel Cabort

---

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

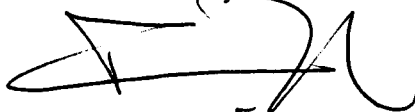
La Faculté des sciences de l'Université de  
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. G. Süss-Fink (directeur de thèse),  
K. Bernauer et A.F. Williams (Genève)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 26 septembre 2002

Le doyen:



F. Zwahlen

## Remerciements

Les travaux effectués dans cette thèse ont été réalisés dans les laboratoires des Professeurs Klaus Bernauer et Goerg Süss-Fink de l'Institut de Chimie de Neuchâtel. Je tiens à remercier le Professeur K. Bernauer de m'avoir accueillie dans son laboratoire et de m'avoir initiée aux techniques de chromatographie sur résines échangeuses d'ions. Je voudrais aussi exprimer mes sincères remerciements au Professeur G. Süss-Fink pour son soutien aussi bien sur le plan humain (encouragement, compréhension) que sur le plan scientifique (optimisme, efficacité, rigueur) qui ont été importants pour l'aboutissement de cette thèse.

J'aimerais également remercier le Professeur Alan F. Williams de l'Université de Genève d'une part de m'avoir permis de faire des mesures d'électrochimie dans son laboratoire et d'autre part d'avoir accepté de corriger ce manuscrit.

De plus, j'adresse mes remerciements aux responsables des services d'analyses RX, RMN et MS de l'Institut de Chimie de Neuchâtel (à savoir le Professeur H. Stoeckli-Evans, le Docteur A. Neels, le Docteur B. Therrien, Monsieur H. Bursian, le Docteur C. Pouliard et A. Michelle), au Professeur T. Jenny et à Monsieur F. Nydegger du Département de Chimie Organique de Fribourg et au Docteur H. Eder responsable du Service de Microanalyse de l'Université de Genève. Je tiens aussi à remercier l'Etat de Neuchâtel et le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique qui ont soutenu financièrement ce travail de thèse.

Je remercie mes collègues de laboratoires aussi bien ceux du groupe du Professeur K. Bernauer (N. Guicher et U. Scholten) que ceux du groupe du Professeur G. Süss-Fink (Manfred Jahnke, Matthieux Fauré, Frédéric Chérioux et Ludovic Vieille-Petit).

En particulier, je voudrais dire un Grand Merci au Docteur Christophe Thomas alias "Christophine" pour sa présence inconditionnelle au laboratoire, pour nos scéances de musculation qui favorisaient nos discussions et surtout pour ses encouragements silencieux.

Je voudrais aussi exprimer des remerciements particuliers au Docteur Bruno Therrien qui m'a aussi beaucoup aidé en venant sur ma paillasse y chercher des cristaux à mesurer pour occuper ses week-ends.

J'aimerais aussi remercier chaleureusement Madame Armelle Vallat, Monsieur Olivier Vallat, ainsi que Madame Anne Bourry qui ont su être présents ces derniers mois qui ont été bouleversés en émotions et en évènements. Je tire aussi mon chapeau à ma tante Lysel qui a eu le courage de lire le manuscrit afin d'en corriger les fautes d'orthographe.

Et le meilleur pour la fin, un grand sourire de remerciement "für mein Herz", Jörg Velker pour sa présence, son soutien et son calme.

# Table des matières

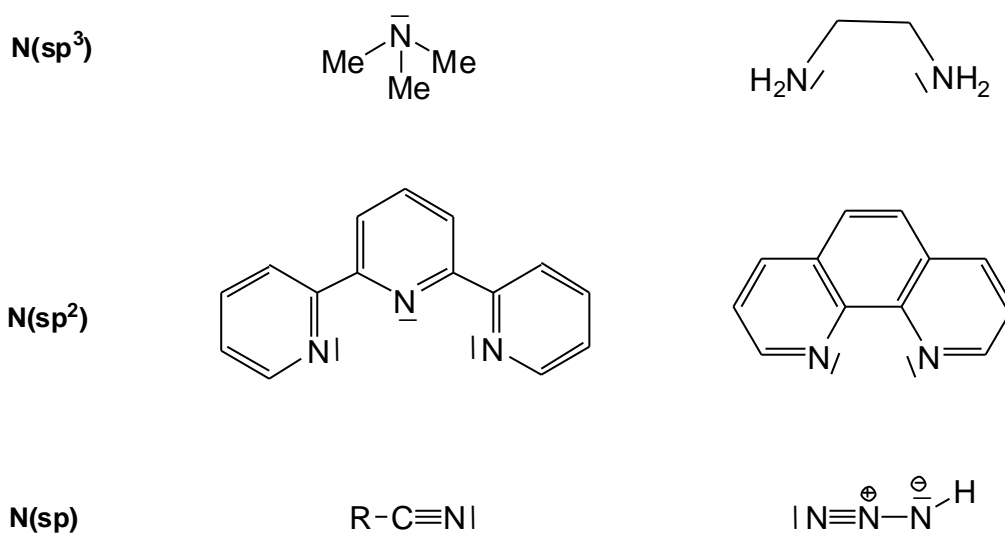
Introduction.....	1
Chapitre I.....	5
Les ligands triamines tridentés : connaissances actuelles .....	5
1.1    Ligands triamines contenant des cycles azotés à 5 chaînons .....	5
1.1.1    Ligands triamines tridentés de symétrie C <sub>2</sub> .....	7
1.1.2    Ligands triamines tridentés de symétrie C <sub>3</sub> .....	13
1.1.3    Autres ligands triamines contenant des cycles à 5 chaînons .....	16
1.2    Ligands triamines contenant des fragments imines.....	17
1.3    Autres ligands triamines tridentés.....	18
Chapitre II .....	20
Le ligand 2,6-bis(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)pyridine (L).....	20
2.1    Synthèse du composé L.....	20
2.2    Synthèse et caractérisation des complexes de type [M(L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (M = Ni, Ru, Co et Fe) et [M(L) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> (M = Co et Fe) .....	22
2.2.1    Synthèse des complexes.....	22
2.2.2    Caractérisation radiocristallographique .....	26
2.2.3    Caractérisation électrochimique .....	30
2.3    Synthèse et caractérisation du complexe <i>trans</i> -[Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (L)Cl] <sup>+</sup> .....	35
2.4    Synthèse et caractérisation du complexe [Rh(L)C <sub>6</sub> ] .....	37

Chapitre III .....	39
Le ligand 2,6-bis(pyrrolidin-2-yl)pyridine (LH <sub>4</sub> ).....	39
3.1 Synthèse et isolement des isomères de LH <sub>4</sub> via les complexes de cuivre.....	39
3.1.1 Interactions entre les aqua-complexes [Cu(LH <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> et l'ion carbonate (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ).....	42
3.1.2 Séparation des diastéréoisomères via les complexes de cuivre : [Cu( <i>méso</i> -LH <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> et <i>rac</i> -[Cu(LH <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> .....	51
3.1.3 Dédoublément des énantiomères via les complexes de cuivre : [Cu( <i>R,R</i> -LH <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> et [Cu( <i>S,S</i> -LH <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> .....	56
3.1.4 Libération et isolement des isomères de LH <sub>4</sub> .....	57
3.2 Coordination du ligand LH <sub>4</sub> .....	59
3.2.1 Synthèse et caractérisation des complexes de ruthénium: [Ru( <i>méso</i> -LH <sub>4</sub> )(L)] <sup>2+</sup> , [Ru( <i>R,R</i> -LH <sub>4</sub> )(L)] <sup>2+</sup> et [Ru( <i>S,S</i> -LH <sub>4</sub> )(L)] <sup>2+</sup> .....	59
3.2.2 Synthèse et caractérisation des complexes d'azoture de cuivre: [Cu( <i>méso</i> -LH <sub>4</sub> )(N <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> , [Cu( <i>R,R</i> -LH <sub>4</sub> )(N <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> et [Cu( <i>S,S</i> -LH <sub>4</sub> )(N <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> .....	66
Partie expérimentale .....	69
1 Techniques et méthodes d'analyse .....	69
2 Solvants et produits de départ .....	71
3 Synthèse des ligands L et LH <sub>4</sub> .....	71
3.1 Synthèse de L.....	71
3.2 Synthèse de LH <sub>4</sub> .....	74
4 Synthèse des complexes contenant L.....	75
4.1 Synthèse de [NiL <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	75
4.2 Synthèse de [RuL <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	76
4.3 Synthèse de [CoL <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> et [CoL <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .....	77

4.4	Synthèse de $[\text{FeL}_2][\text{ClO}_4]_2$ et $[\text{FeL}_2][\text{ClO}_4]_3$ .....	79
4.5	Synthèse de $[\text{Ru}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})][\text{BF}_4]$ .....	81
4.6	Synthèse de $[\text{Rh}(\text{L})(\text{C}_6\text{H}_5)]$ .....	83
5	Séparation des isomères de $\text{LH}_4$ .....	84
5.1	Synthèse de $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})][\text{ClO}_4]_2$ .....	84
5.2	Détermination des constantes de formation des carbonato-complexes $[\text{Cu}(\text{més}\text{o}-\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$ et $\text{rac}-[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$ .....	85
5.3	Séparation des diastéréoisomères.....	86
5.4	Dédoublment des énantiomères.....	87
5.5	Libération et isolement des isomères du ligand $\text{LH}_4$ .....	88
6	Synthèse des complexes contenant $\text{LH}_4$ .....	89
6.1	Synthèse de $[\text{Ru}(\text{LH}_4)(\text{L})][\text{ClO}_4]_2$ .....	89
6.2	Synthèse de $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{N}_3)][\text{ClO}_4]$ .....	90
	Données cristallographiques.....	92
	Résumé.....	99
	Summary.....	106
	Références.....	112

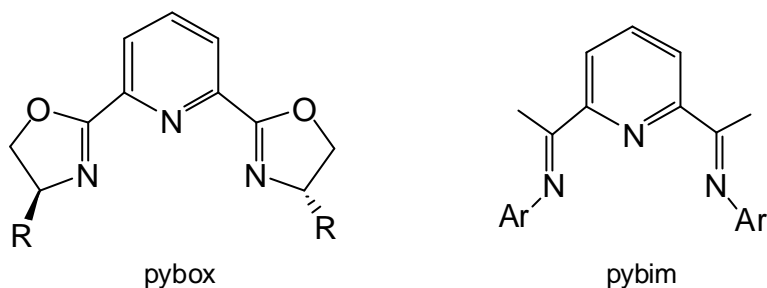
## Introduction

Depuis la fin des années 80, la chimie de coordination des composés azotés connaît un essor important en raison de la diversité des propriétés chimiques et catalytiques des complexes contenant dans leur sphère de coordination une ou plusieurs fonctions azotées [1-3]. La diversité de ces complexes est essentiellement liée aux propriétés chimiques de l'élément azote qui favorise une chimie de synthèse versatile donnant accès à une grande panoplie de composés organiques possédant des groupes coordonnant variables tels que les fonctions amines, imines, oxazolidines, imidazoles, pyrazines, pyridines.



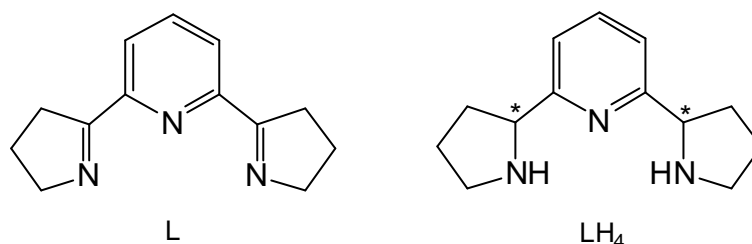
Les composés azotés sont des ligands donneurs qui peuvent être classés suivant le degré d'hybridation  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$  de l'atome d'azote coordonnant. La chimie de coordination des composés contenant un ou plusieurs atomes d'azote d'hybridation  $sp^3$  implique surtout des monoamines, des diamines ou des triamines [4-9] substituées jouant le rôle de ligands mono-, bi- ou tridentés. De même, les complexes contenant des ligands azotés d'hybridation

$sp^2$  sont des ligands polyazotés polydentés [10-12]. Les atomes d'azote de ces ligands sont généralement impliqués dans un système aromatique qui stabilise et favorise les complexes correspondants. Dans le cas des composés contenant des atomes d'azote d'hybridation  $sp$  la chimie de coordination est limitée par le nombre restreint de molécules organiques qui sont essentiellement de type nitriles ou azotures [13-17].

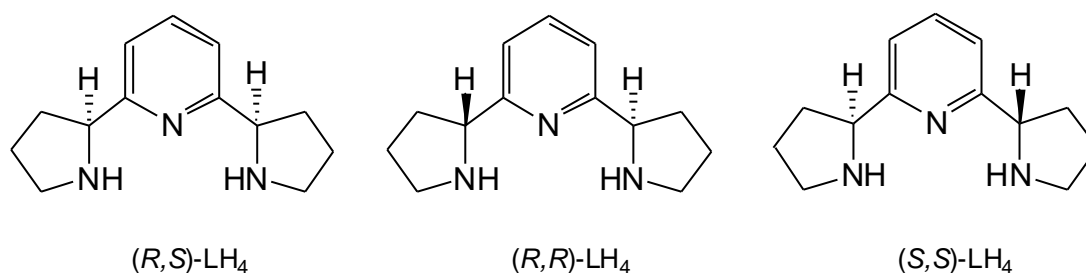


Les ligands azotés doivent aussi leur intérêt à leur importante contribution dans la catalyse homogène et hétérogène [1-2, 18-23]. En particulier, l'abondance de molécules azotées sous forme d'énantiomères optiquement purs a ouvert la voie pour la catalyse asymétrique. En effet, les composés azotés chiraux sont largement synthétisés à partir d'acides aminés ou sont directement accessibles par l'utilisation des molécules du pool chiral. Dans les années 90, la catalyse énantiosélective mettant en jeux des complexes azotés a connu un énorme essor avec la coordination de ligands triamines tels les systèmes bis(hydrooxazoly)pyridine (pybox) [24-25] et bis(imino)pyridine (pybim) [26-27]. Dans ce contexte où la chimie de coordination des ligands triamines tridentés est en grande effervescence, nous avons décidé d'axer notre travail sur la coordination de composés analogues.

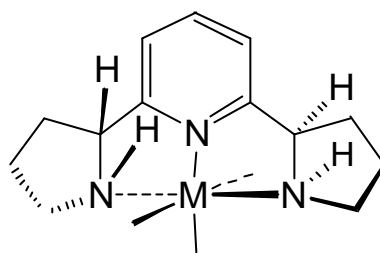
Ce travail de thèse a eu pour objectif d'étudier la coordination aux métaux de transition de ligands triamines tridentés de type bis(pyrrol)pyridine : la 2,6-bis(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyridine (L) et la 2,6-bis(pyrrolidin-2-yl)pyridine (LH<sub>4</sub>).



Les composés triamines L et LH<sub>4</sub> possèdent une symétrie C<sub>2</sub> et contiennent chacun trois atomes d'azote comme atomes coordinateurs : une unité pyridine reliée à deux cycles azotés à cinq chaînons. De plus, le composé LH<sub>4</sub> possède deux atomes de carbone asymétriques à la jonction des cycles pyridine/pyrrolidine et positionnés en a des atomes d'azote pyrrolidinyle. LH<sub>4</sub> existe sous forme de trois stéréoisomères, une forme non chirale (*R,S*)-LH<sub>4</sub> (*méso*), ainsi que deux formes chirales (*R,R*)-LH<sub>4</sub> et (*S,S*)-LH<sub>4</sub>.



Cette combinaison entre la structure tricyclique et la symétrie C<sub>2</sub> confère une certaine rigidité au squelette des composés L et LH<sub>4</sub> représentant au moins deux avantages : Premièrement, cette rigidité restreindrait le nombre possible de conformations des complexes obtenus lors de la coordination de L et LH<sub>4</sub> aux métaux de transition. Deuxièmement, comme il a été démontré par F. Grétilat [28] dans le cas de LH<sub>4</sub>, la stéréochimie des atomes d'azote pyrrolidinyles est imposée par celle des atomes de carbone asymétriques voisins. Ainsi, seuls les complexes possédant des atomes de carbone et d'azote pyrrolidinyles de même configuration devraient se former.



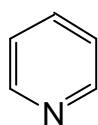
D'autre part, les composés L et LH<sub>4</sub> se distinguent par leur structure électronique. Dans le composé L, les trois atomes d'azote sont d'hybridation sp<sup>2</sup> entraînant une délocalisation sur le système défini par ces trois atomes d'azote contenus dans la molécule. Par contre, dans le cas du composé LH<sub>4</sub>, nous avons une combinaison d'un atome d'azote sp<sup>2</sup> dans le cycle à six chaînons et de deux atomes d'azote sp<sup>3</sup> dans les deux cycles à cinq chaînons. Ces structures électroniques distinctes laisseraient envisager une réactivité très différente de chacun des composés L et LH<sub>4</sub> envers les métaux de transition, permettant ainsi la formation de complexes divers et variés.

## Chapitre I

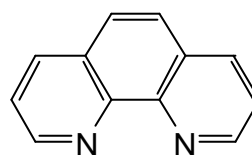
### Les ligands triamines tridentés : connaissances actuelles

#### 1.1 Ligands triamines contenant des cycles azotés à 5 chaînons

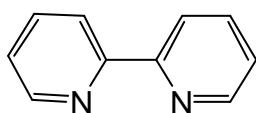
Les composés azotés hétérocycliques représentent une classe importante de ligands dans la chimie de coordination des métaux de transition. En particulier les ligands appartenant à la famille des azines (cycles azotés à six chaînons) tels que la 2,2'-bipyridine (bpy), la 1,10-phenanthroline (phen), la 2,2',2''-terpyridine (terpy) et leurs dérivés ont suscité depuis une cinquantaine d'années un immense intérêt aussi bien en chimie analytique qu'en chimie de synthèse organométallique [10, 12, 29-37].



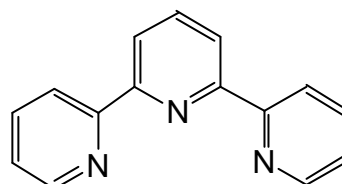
pyridine



1,10-phenanthroline

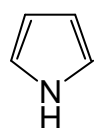


2,2'-bipyridine

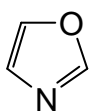


2,2',2''-terpyridine

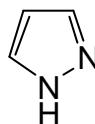
Un tel engouement pour ces composés hétérocycliques polyazotés a tout naturellement orienté la chimie de coordination vers la synthèse et l'utilisation de ligands polyazotés contenant un ou plusieurs hétérocycles insaturés à cinq chaînons (azoles). La nature des fragments hétérocycliques azotés coordonnés aux métaux de transition a une influence significative sur les propriétés chimiques, catalytiques et même physiques des complexes résultants. Cette influence n'est pas seulement liée au caractère s-donneur de l'atome d'azote présent dans les différents substituants azotés, mais dépend pour beaucoup du caractère p-accepteur/donneur du ligand. La grande majorité des composés de type azine sont d'excellents p-accepteurs pour les orbitales  $d$  des métaux de transition, alors que les composés azoles sont plutôt de type p-donneur. Ces deux caractères p-accepteur/donneur donnent lieu à des transferts de charge très importants entre le métal et le ligand et influencent les propriétés d'oxydoréduction des complexes qui contiennent de tels ligands.



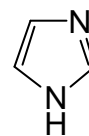
pyrrole



oxazole

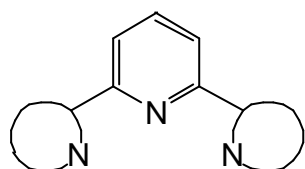


pyrazole

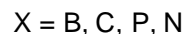
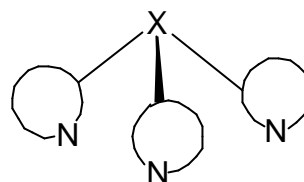


imidazole

Ainsi, vers la fin des années 80, l'étude de la chimie de coordination de ligands résultant de la combinaison de fragments azine/azole a été très importante, et de nombreux ligands bidentés N,N'-chélatants contenant des pentacycliques azotés ont été synthétisés et utilisés pour la chimie de coordination [11]. Cependant, la synthèse de composés triamines tridentés constitués d'un ou de plusieurs substituants pentacycliques azotés a été moins développée et est encore maintenant restreinte à quelques composés-type.



ligands type de symétrie  $C_2$



ligands type de symétrie  $C_3$

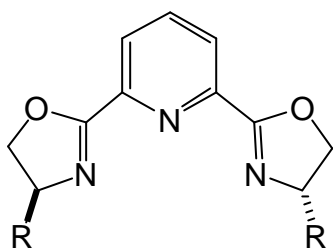
Ces ligands triamines tridentés peuvent être classés en deux ensembles distincts, dont l'un englobe des composés de symétrie  $C_2$ , tandis que l'autre contient des molécules tripodes triamines de symétrie  $C_3$ .

### 1.1.1 Ligands triamines tridentés de symétrie $C_2$

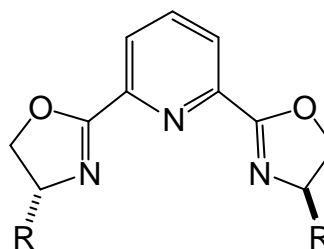
Les composés de type : bis(hydrooxazolyl)pyridine, bis(pyrrolidiny)pyridine, bis(imidazolyl)pyridine et bis(pyrazolyl)pyridine constituent l'essentiel des ligands triamines de symétrie  $C_2$ . Dans la suite de ce chapitre, nous préciserons pour chacun leur implication dans la chimie de coordination ainsi que les propriétés chimiques et l'utilisation faite des complexes correspondants.

#### *Les bis(hydrooxazolyl)pyridines*

En 1989, H. Nishiyama *et al.* ont été les premiers à décrire la synthèse des triamines chirales de type bis(hydrooxazolyl)pyridine (pybox) et à tester les propriétés catalytiques de leurs premiers complexes correspondants [24]. Ces composés pybox chiraux sont obtenus à partir du diacide 2,6(dicarboxylique)pyridine et des amino-alcools (*S*)-valinol, (*S*)-*sec*-leucinol, (*S*)-*ter*-leucinol, (*R*)-phényl-glycinol et (*R*)-2-amino-1-butanol eux-mêmes dérivés des acides aminés énantiomériquement purs correspondants.



R	
<i>i</i> -Pr	( <i>S,S</i> )- <i>i</i> -Pr-pybox
<i>i</i> -Bu	( <i>S,S</i> )- <i>i</i> -Bu-pybox
<i>t</i> -Bu	( <i>S,S</i> )- <i>t</i> -Bu-pybox
Bz	( <i>S,S</i> )-Bz-pybox



R	
Ph	( <i>R,R</i> )- <i>i</i> -Pr-pybox
Et	( <i>R,R</i> )- <i>i</i> -Bu-pybox
Bz	( <i>R,R</i> )-Bz-pybox

Le potentiel catalytique et l'efficacité énantiosélective des complexes contenant une entité pybox ont été largement démontrés pour l'hydrosilylation de cétones [24, 38], la cyclopropanation d'alcènes [25, 39], l'époxydation d'alcènes [40] de même que pour des réactions de type Diels-Alder [41] ou encore pour des réactions de type Michael [42-45]. Les réactions catalysées par les complexes contenant des ligands pybox sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Réactions catalysées par des complexes contenant des ligands pybox

Complexes	Réactions catalysées	Références
[Rh( <i>S,S</i> - <i>i</i> -Pr-pybox)Cl <sub>3</sub> ]	Hydrosilylation de cétones	24, 38
[Ru( <i>S,S</i> - <i>i</i> -Pr-pybox)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )Cl <sub>2</sub> ]	Cyclopropanation d'alcènes	25, 39
[Ru( <i>R,R</i> - <i>i</i> -Ph-pybox)(pydic)]	Epoxydation d'alcènes	40
[Cu( <i>S,S</i> - <i>t</i> -Bu-pybox)] <sup>2+</sup>	Réaction de Diels -Alder	41
[Cu( <i>S,S</i> - <i>i</i> -Pr-pybox)] <sup>2+</sup>	Réaction de Michael 1,4	42, 43, 44
[Sn( <i>S,S</i> - <i>i</i> -Ph-pybox)] <sup>2+</sup>	Réaction anti Michael 1,4	45

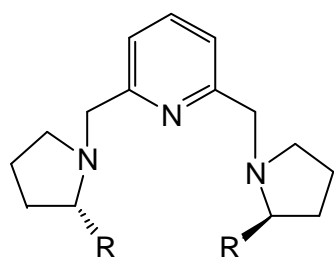
pydic = 2,6-dicarboxylato-pyridine

Ce type de composés bis(hydroxazoly)pyridine a aussi été étudié à cause de la topologie particulière de leur structure. En 1997, A. F. Williams *et al.* ont obtenu des complexes d'argent en hélice contenant deux entités R-pybox (R = benzyle, phenyl) dont la

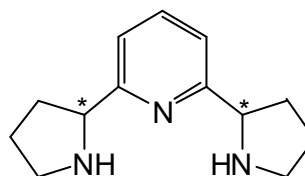
structure dépend de la substitution que porte le ligand [46]. Le composé Bz-pybox forme une double hélice  $[\text{Ag}_2(\text{Bz-pybox})_2]^{2+}$  alors que le composé Ph-pybox forme une triple hélice de symétrie  $C_3$   $[\text{Ag}_3(\text{Ph-pybox})_3]^{3+}$ . Plus récemment, la synthèse et la caractérisation de complexes de type  $\text{ML}_2$  [ $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$  ;  $\text{L} = (S,S)\text{-R-pybox}$  ;  $(R,R)\text{-R-pybox}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Bz}$ ] ont permis de mettre en évidence l'influence du substituant R sur la formation diastéréosélective de complexes homochiraux,  $\text{M}(\text{L}_S)_2$  et  $\text{M}(\text{L}_R)_2$  et/ou de complexes hétérochiraux  $\text{ML}_S\text{L}_R$  [43, 47]. Par ailleurs, D. A. Evans *et al.* ont montré que cette diastéréosélectivité pour des complexes de cuivre est à l'origine d'une induction asymétrique lors de la catalyse de la réaction de Michael 1,4. En effet, ils ont obtenu l'adduit aldol avec un excès énantiomérique (ee) de 75 % ee en utilisant un mélange catalytique avec un excès énantiomérique de 25 % ee de Cu/Bz-pybox [43].

### *Les bis(pyrrolidinyl)pyridines*

Au début des années 90, des bis(pyrrolidinyl)pyridines ont été synthétisées et étudiées par K. Bernauer *et al.* [48-49]. Les complexes de cuivre de ces composés ont servi de catalyseurs asymétriques pour la synthèse énantiosélective d'acides aminés tels que la phénylalanine, la sérine ou encore la thréonine [50-51].



$\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OBz}$

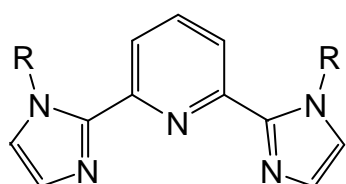


$\text{LH}_4$

D'autre part, le composé 2,6-bis(pyrolidin-2-yl)pyridine (LH<sub>4</sub>) a été utilisé pour la formation stéréosélective de complexes 1 : 2 métal/ligand. L'étude de ces complexes a permis d'établir la stabilité relative des complexes dits hétérochiraux [M(S,S-LH<sub>4</sub>)(R,R-LH<sub>4</sub>)]<sup>2+</sup> (M = Co, Ni, Cu, Zn et Cd) au détriment des complexes homochiraux [M(S,S-LH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et [M(R,R-LH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> [52]. Plus récemment, N. Guicher a mis en évidence la stabilité et la sélectivité de formation de complexes hétérolyptiques contenant le composé LH<sub>4</sub> et des acides aminés [53].

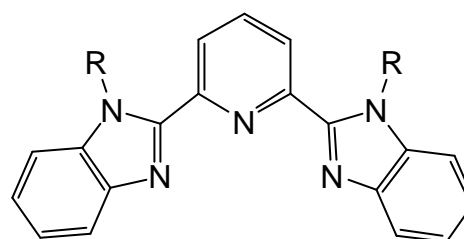
### *Les bis(imidazolyl)pyridines*

Depuis plus d'une trentaine d'années, les composés contenant une ou plusieurs unités imidazoles jouent un rôle important dans la chimie de coordination des métaux de transition spécifiques aux systèmes biologiques (Cu, Fe, Zn) [54-59]. En effet, le substituant imidazole se retrouve dans la chimie du vivant par l'intermédiaire de l'histidine souvent impliquée dans les sites actifs de certains metallo-enzymes [60].



bis(imidazol-3-yl)pyridine

R	
H	impy
Me	mimpy



bis(benzimidazol-3-yl)pyridine

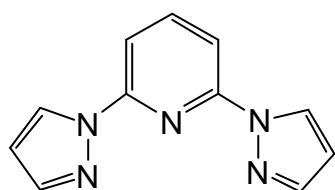
R	
H	bzimpy
Me	mbimpy

En particulier les complexes de cuivre contenant des bis(benzimidazolyl)pyridines (bzimpy) sont reconnus comme étant de bons modèles pour l'étude de la réactivité du cuivre dans la chimie de l'oxygène des organismes vivants (transport du

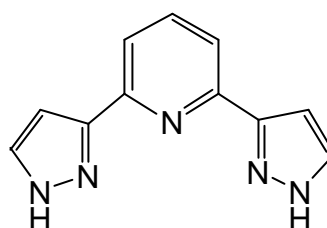
dioxygène, réduction du dioxygène) [61-63]. Ce mimétisme des systèmes biologiques a été le point de départ du développement de la chimie de coordination de ce type de composés à l'ensemble des métaux de transition comme par exemple : le manganèse [64], le fer [65-68], le cobalt [69], et le ruthénium [70-71]. Plus récemment, l'utilisation de dérivés de la bis(benzimidazolyl)pyridine dans le domaine de la chimie supramoléculaire a mis en évidence la faculté de ces composés à former des mésomorphes de type calamitique et colonnaire [72-74]. Ces propriétés donneraient de nouvelles perspectives pour la synthèse de complexes dans le domaine de la chimie supramoléculaire.

### *Les bis(pyrazolyl)pyridines*

La chimie de coordination des composés bis(pyrazolyl)pyridines (bzip) est encore assez inexplorée bien que ces ligands soient des analogues de la 2,2',2''-terpyridine (terpy), ligand très important dans la chimie de coordination des métaux de transition. Les bis(pyrazolyl)pyridines existent sous deux formes : Les bis(pyrazol-1-yl)pyridines et les bis(pyrazol-3-yl)pyridines qui diffèrent par la position et la nature de l'atome du cycle pyrazole reliant les unités pyrazole et pyridine.



bis(pyrazol-1-yl)pyridine

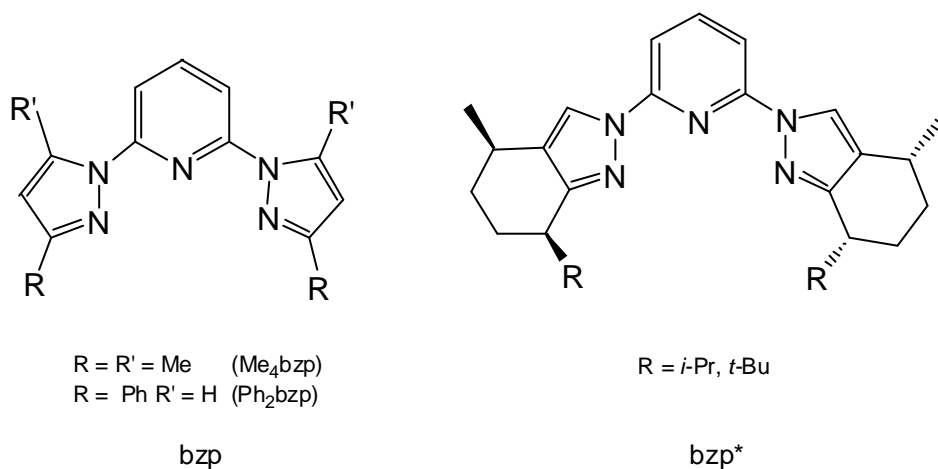


bis(pyrazol-3-yl)pyridine

Dans la littérature on trouve pour les composés de type bis(pyrazol-3-yl)pyridine quelques exemples de complexes de fer,  $[\text{Fe}(\text{bis}(\text{pyrazol-3-yl})\text{pyridine})_2]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ) [75-76]

qui ont fait l'objet d'une étude particulière mettant en évidence l'influence de la solvation et de la nature du contre-ion X sur la structure électronique des complexes correspondants (haut spin ou bas spin).

Les composés de type bis(pyrazol-1-yl)pyridine (bzp) sont relativement faciles à synthétiser [77] et représentent une bonne alternative pour la chimie de coordination des composés de type terpy dont la synthèse de dérivés est relativement ardue. En 1989, Jameson *et al.* ont synthétisé pour la première fois des composés de ce type et ont obtenu les premiers complexes correspondants [78]. L'étude des complexes de ruthénium tels que  $[\text{Ru}(\text{Me}_4\text{bzp})]^{2+}$  et  $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{bzp})(\text{PMe}_2)(\text{Cl}_2)]^{2+}$  a révélé que les propriétés d'oxydoréduction et photochimiques de ces complexes Ru/bzp [79-81] étaient comparables à celles des complexes analogues de la terpy.



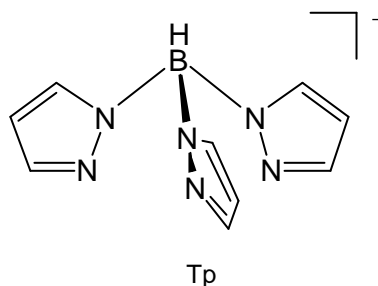
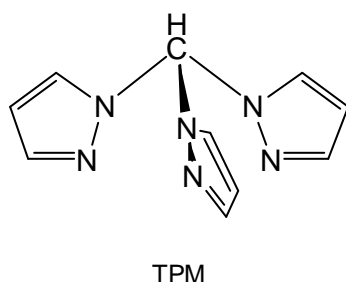
D'autre part en 1995, Tolman *et al.* ont montré le potentiel catalytique de complexes de rhodium et de cuivre contenant des ligands chiraux ( $\text{bzp}^*$ ) pour la cyclopropanation asymétrique du styrène [82]. Les propriétés d'oxydoréduction très intéressantes ainsi que les applications catalytiques de ces complexes sont les points initiateurs du développement de la chimie de coordination de ces composés bis(pyrazol-1-yl)pyridines.

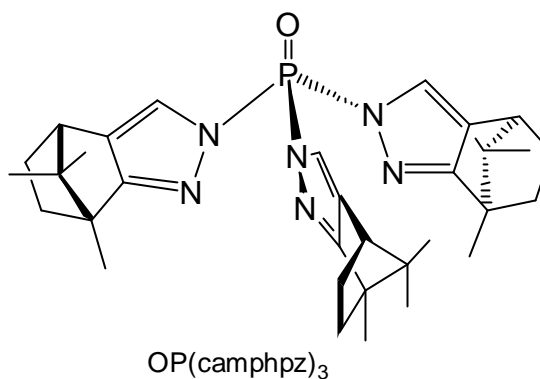
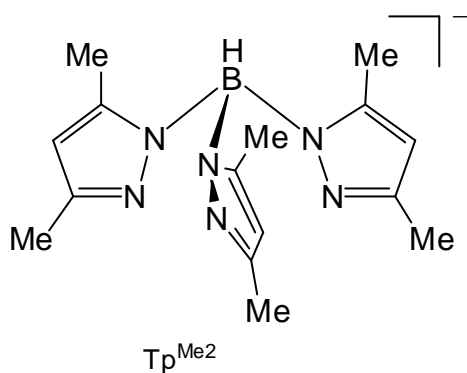
### 1.1.2 Ligands triamines tridentés de symétrie $C_3$

Les composés tripodes triamines contenant des azoles peuvent être classés en trois familles dont une est constituée des tris-pyrazoles [83-88], une autre des tris-imidazoles [89-91] et la dernière des tris-hydrooxazolines [92-95]. Dans les années 80, ce type de composés a été essentiellement utilisé pour l'élaboration de modèles de metallo-protéines impliquant des complexes de cuivre [96-100]. Par la suite, vers les années 90, la chimie de coordination de ces ligands tripodes s'est développée grâce à leur particularité structurale et aussi en raison de leur potentiel catalytique alors mis en évidence [101-103].

#### *Les tris-pyrazoles*

La chimie de coordination des composés constitués de trois cycles pyrazoles s'est surtout développée pour les tris(pyrazol-1-yl)méthanes (TPM) [104-107] et les tris(pyrazol-1-yl)hydroborates (Tp) [108-110]. Par ailleurs, le potentiel catalytique du complexe de cuivre  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$  [111] pour la cyclopropanation du styrène a stimulé la synthèse de complexes contenant des tris-pyrazoles substitués [112-114].

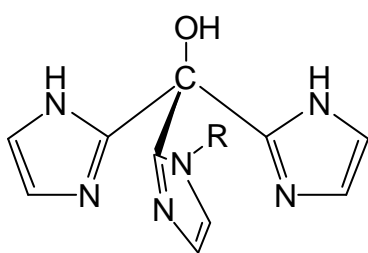




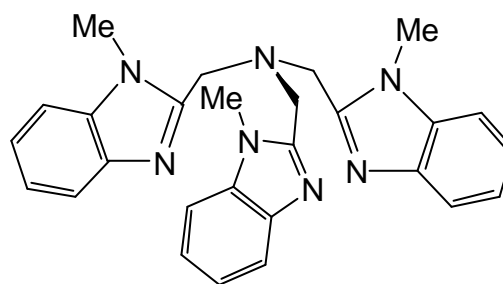
La synthèse de dérivés chiraux tel que le tris- $\{(4R, 7R)\text{-}7,8,8\text{-triméthyl-}4,5,6,7\text{-tetrahydro-}4,7\text{-méthano-}2\text{-imidazolyl}\}$ phosphine oxyde,  $[\text{OP}(\text{camphpz})_3]$  [115], et l'activité catalytique pour la cyclopropanation asymétrique d'alcènes du complexe de cuivre correspondant [116] ont stimulé le développement de la synthèse de ce type de complexes [117-119].

### *Les tris-imidazoles*

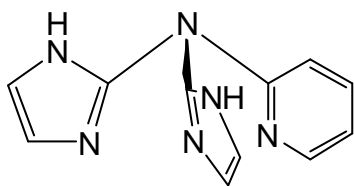
Les tris(imidazolyl)pyridines ont été essentiellement utilisées pour la synthèse de complexes de cuivre [120-121] pour l'étude du rôle de métallo-enzymes dans les organismes vivants.



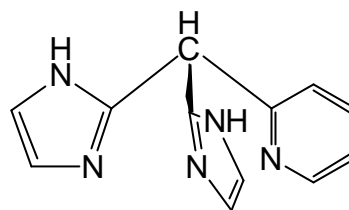
tris(imidazol-2-yl)méthanol



tris(méthyl-benzimidazol-2-yl)méthylamine



bis(imidazol-2-yl)pyridyl-amine

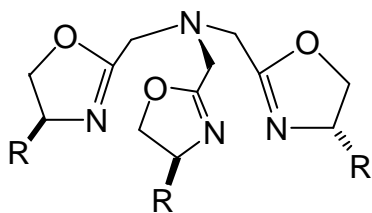


bis(imidazol-2-yl)pyridyl-méthane

La chimie de coordination de ces tripodes tris-imidazoles est encore relativement pauvre [122] contrairement à leurs analogues bis-imidazoles : les bis(imidazolyl)pyridyl-amines et les bis(imidazolyl)pyridyl-méthanes [123-125].

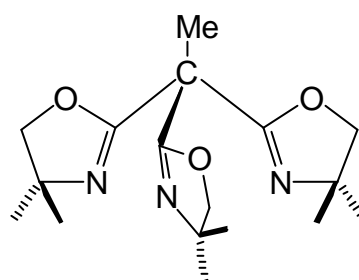
### *Les tris-hydrooxazolines*

Le grand potentiel catalytique des complexes contenant des ligands pybox a stimulé la synthèse des dérivés hydrooxazolines. Ainsi en 1993, le premier composé, la tris(méthylhydrooxazolylmethyl)amine est synthétisé par Sorrell *et al.* qui obtiennent un complexe dimère du Cu(I) avec ce ligand [92].



R = Me, *i*-Pr, *t*-Bu, Bz, *p*-OMePh

tris(R-hydrooxazolylmethyl)amine

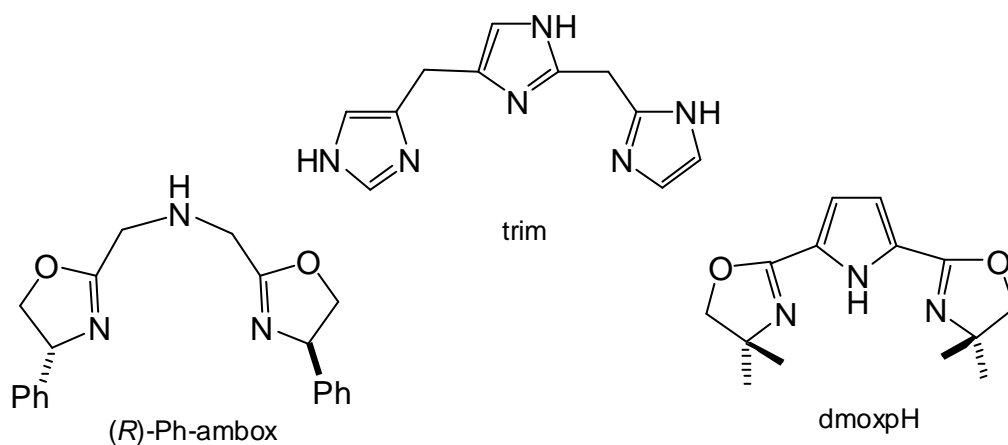


tris(Me<sub>2</sub>-hydrooxazolyl)éthane

Par la suite K. Kawasaki *et al.* ont synthétisé une grande variété de tris(hydrooxazolyl)amines et ont montré le pouvoir catalytique de leurs complexes de cuivre pour l'oxydation allylique asymétrique [126-127]. Le tris(Me<sub>2</sub>-hydrooxazolyl)éthane (trisoX-Me<sub>2</sub>), dont la synthèse a été mise au point tout récemment par Gade *et al.* représente une nouvelle génération pour ces composés tripodes triamines de symétrie C<sub>3</sub>. Le complexe de cuivre obtenu avec ce ligand est un tétramère de formule [Cu<sub>4</sub>(trisoX-Me<sub>2</sub>)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>] [128].

### 1.1.3 Autres ligands triamines contenant des cycles à 5 chaînons

Depuis quelques années, la topologie de la structure de ces composés triamines se diversifie. Nous pouvons citer comme exemples : la 4-(imidazol-4-yl-méthyl)-2-(imidazol-2-yl-méthyl)imidazole (trim), la bis(4-*R*-phényl-hydrooxazol-2-yl-méthyle)amine [(*R*)-Ph-ambox] et le 2,5-bis[2-(4,4'-diméthyl-4,5-dihydrooxazolyl)]pyrrole (dmoxpH).

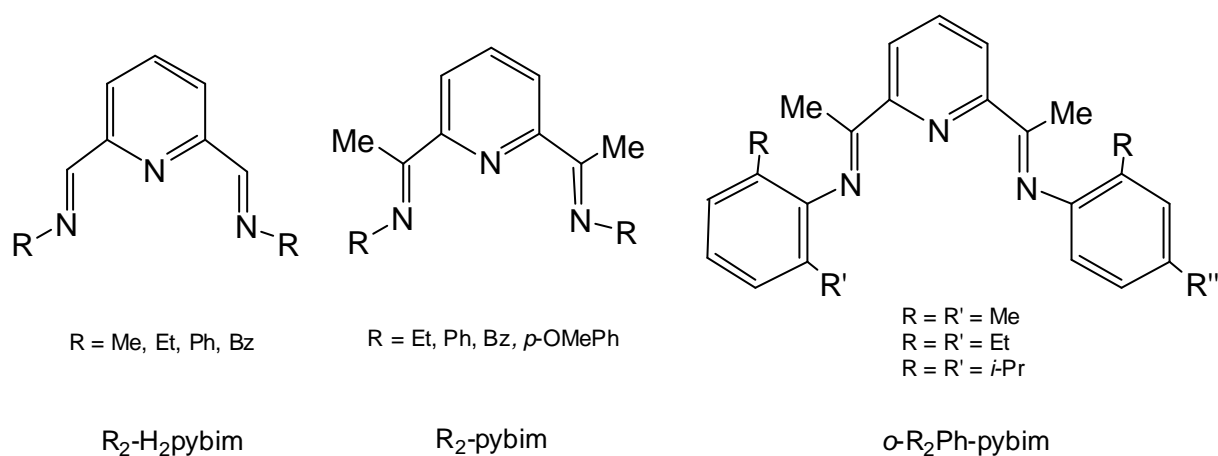


Les complexes contenant le ligand trim sont essentiellement des complexes de cuivre et de zinc [129]. Les composés (*R*)-Ph-ambox et dmoxpH sont des bis-hydrooxazolines de symétrie C<sub>2</sub>. Ils se différencient des bis(hydrooxazolyl)pyridines (pybox) par le fragment qui lie les deux unités azoles; pour le (*R*)-Ph-ambox nous avons une amine et pour le dmoxpH, un

pyrrole. En 1998, X. Zhang *et al.* ont synthétisé le (*R*)-Ph-ambox et ont testé son potentiel catalytique pour la réduction de cétones en présence de ruthénium [130]. Le dmoxpH a été synthétisé en 2001 par L. Gade *et al.* qui ont étudié sa coordination avec le palladium [131]. Les complexes de palladium alors isolés sont des di- et trimères,  $[\text{Pd}_2(\text{dmoxpH})_2(\text{Cl})_2]$  et  $[\text{Pd}_3(\text{dmoxpH})_2(\text{Cl})_4]$ . De plus, le dimère de palladium s'est avéré un bon catalyseur pour le couplage C-C de type Suzuki [131].

## 1.2 Ligands triamines contenant des fragments imines

Les composés bis(imino)pyridines (pybim) sont des triamines de symétrie  $C_2$  et sont constitués de deux fonctions imines liées à une unité pyridine. L'hybridation des trois atomes d'azote est de type  $sp^2$ . Cette structure électronique a été un des facteurs du développement de la chimie de coordination de ces composés car ils apparaissent comme étant des analogues des composés azines tels que la 2,2',2''-terpyridine (terpy).



La première synthèse de complexes contenant des pybim a été réalisée en 1957 par F. Lions et K. V. Martin qui ont synthétisé et caractérisé les complexes  $[\text{M}(\text{R}_2\text{-H}_2\text{pybim})_2]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Bz}$ ) [132]. Ce type de structure octaédrique

contenant deux entités pybim se retrouvera dans de nombreux complexes de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre et de zinc [133-137] dont les propriétés d'oxydoréduction et magnétiques ont fait l'objet d'un grand intérêt [138-143]. De plus, l'obtention relativement facile de complexes octaédriques a été appliquée pour la formation de macrocycles à 16, 30 et 34 chaînons contenant deux entités bis(imino)pyridines coordonnant. Des macrocycles de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel et de zinc [144-146] ont été ainsi obtenus.

Tableau 2. Réactions catalysées par des complexes contenant des ligands pybim

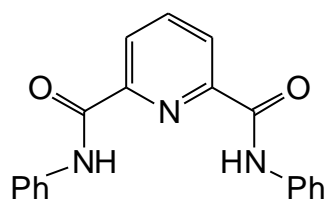
Complexes	Réactions catalysées	Références
$[\text{Rh}(o\text{-}i\text{Pr}_2\text{Ph-pybim})]^+$	Hydrosilylation de cétones	150
$[\text{Co}(o\text{-R}_2\text{Ph-pybim})\text{Cl}_2]$	Polymérisation d'alcènes	26, 153, 154
$[\text{Fe}(o\text{-R}_2\text{Ph-pybim})\text{Cl}_2]$	Polymérisation d'alcènes	26, 27, 153, 155
$[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-pybim})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$	Epoxydation du styrène	156, 157

En 1997, une nouvelle génération de composés est obtenue : les *ortho*-phenyl-bis(imino)pyridines (*o*-R<sub>2</sub>Ph-pybim) qui ont été utilisées pour la synthèse de complexes de Rh [147-149], de Co [150-154], de Fe [153, 155], et de Ru [156-157] contenant un seul ligand pybim. L'étude des propriétés catalytiques de ces nouveaux complexes de type ML a montré leur potentiel catalytique pour différent type de réactions (Tableau 2).

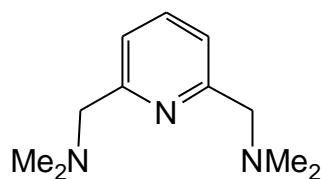
### 1.3 Autres ligands triamines tridentés

D'autres combinaisons de fonctions azotées se retrouvent au sein de composés triamines tridentés. Par exemple exemples les bis(amido)pyridines sont des composés très utilisés pour

la coordination de métaux tels que le fer, le cobalt, et le nickel [158-160] dont les hauts degrés d'oxydation sont stabilisés par la coordination de ces ligands.

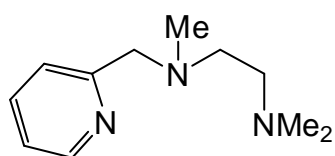


bis(Ph-amido)pyridine

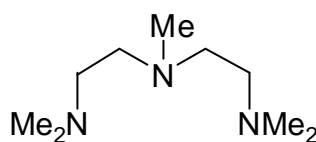


bampy

D'autre part, il existe aussi des exemples de composés triamines qui combinent des atomes d'azote d'hybridation  $sp^2/sp^3$  tels que la 2,6-bis[(diméthylamino)méthyl]pyridine (bampy), la N,N',N''-triméthyl-N'-(2-picolyl)éthyl-ènediamine (pico) et la N,N',N''-pentaméthyl-diéthyl-ènetriamine (pmdeta). Ces composés triamines ont été surtout utilisés pour la coordination au palladium [161]. Cependant, ces composés commencent à être utilisés pour la synthèse de complexes de ruthénium [162] tels que  $[\text{Ru}(\text{bampy})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})]^+$  et  $[\text{Ru}(\text{bampy})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})_2]$ .



pico



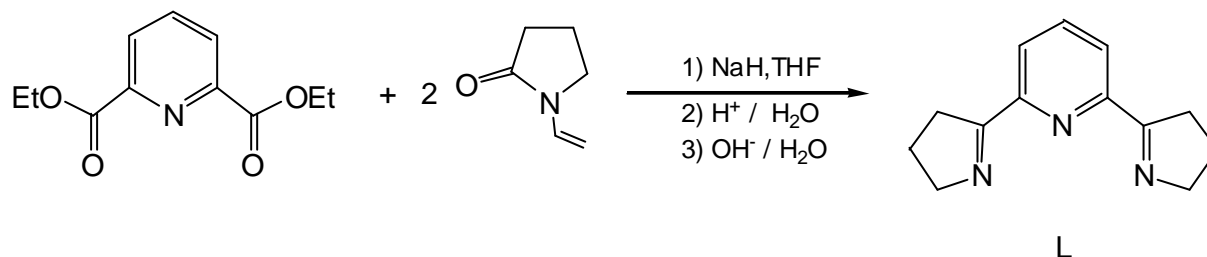
pmdeeta

## Chapitre II

### Le ligand 2,6-bis(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)pyridine (L)

#### 2.1 Synthèse du composé L

La 2,6-bis(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)pyridine (L) est une triamine de symétrie  $C_2$  constituée de deux cycles pyrroyles reliés entre eux par une entité pyridine. Les trois atomes d'azote présents dans L sont impliqués dans un système électronique délocalisé et sont ainsi considérés comme étant d'hybridation  $sp^2$ . Le composé L a été synthétisé par F. Grétilat à partir de la *N*-vinylpyrrolidinyl-2-one et de la 2,6-(dicarboxylate de diéthyl)pyridine [28].



La synthèse du composé L comprend plusieurs étapes successives dont les mécanismes sont décrits dans le Schéma 1. Le diester 2,6-(dicarboxylate de diéthyl)pyridine subit une attaque nucléophile par l'énolate de la *N*-vinylpyrrolidinyl-2-one engendré dans un premier temps par NaH. L'étape suivante implique l'ouverture du cycle pyrrolidinone par hydrolyse en milieu acide suivie d'une décarboxylation (C). Le cycle pyrrolinique est formé en milieu basique par l'attaque nucléophile de l'amine sur la fonction cétone (D).

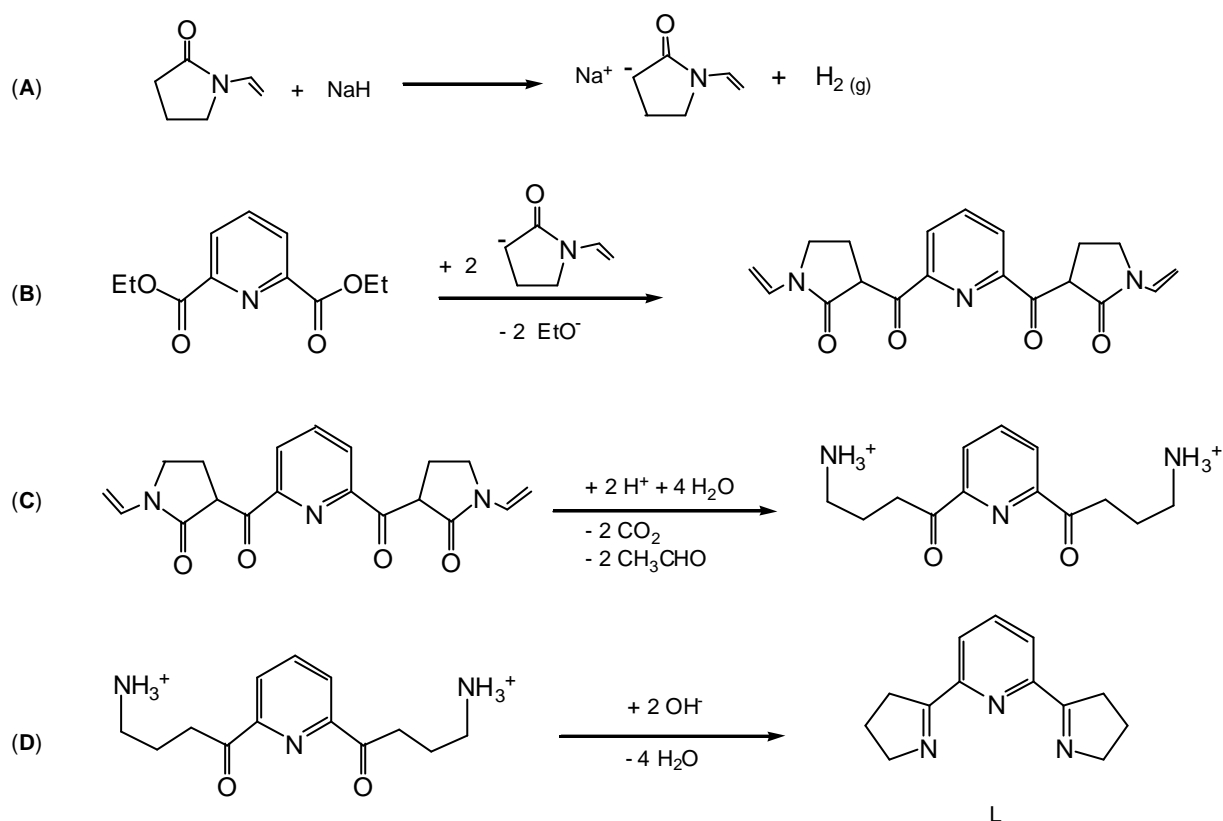
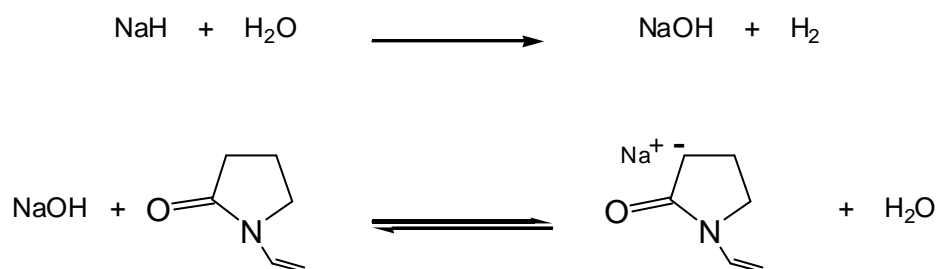


Schéma 1. Mécanismes des étapes de la synthèse de L

Pour la réalisation de cette synthèse nous avons constaté que la présence d'eau dans le milieu réactionnel des étapes conduisant à la condensation du diester et de la *N*-vinylpyrrolidinyl-2-one jouait un rôle non négligeable. En effet, l'utilisation exclusive de THF anhydre aboutissait à des rendements très faibles alors que des mélanges formés de THF anhydre et de THF distillé mais non séché nous ont permis d'avoir des rendements acceptables de l'ordre de 50-60 %. A partir de ces observations nous en avons déduit que la présence d'eau était indispensable car elle permet la formation *in situ* de NaOH, base permettant la déprotonation de la *N*-vinylpyrrolidinyl-2-one.



De plus il est nécessaire que le NaOH soit formé au cours de la condensation de l'énolate sur le diester et en quantité catalytique afin d'éviter l'hydrolyse du diester. Par ailleurs, l'utilisation de NaH nécessite un minimum d'eau présent dans le milieu. Pour combiner ces contraintes nous avons placé dans un premier temps la *N*-vinylpyrrolidinyl-2-one en présence de NaH dans du THF anhydre sous agitation (15 minutes). Puis nous avons ajouté goutte à goutte et très lentement une solution du diester 2,6-(dicarboxylate de diéthyl)pyridine dissous dans du THF distillé non anhydre permettant ainsi la formation en quantité catalytique de NaOH.

## 2.2 Synthèse et caractérisation des complexes de type



### 2.2.1 Synthèse des complexes

La réaction de la 2,6-bis(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyridine (L) avec le nickel(II) le ruthénium(III), le cobalt(II), le fer(II) et le fer(III) conduit à la formation des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})_2]^{2+}$  (**1**),  $[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$  (**2**),  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$  (**3**),  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{3+}$  (**4**),  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  (**5**) et  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{3+}$  (**6**).

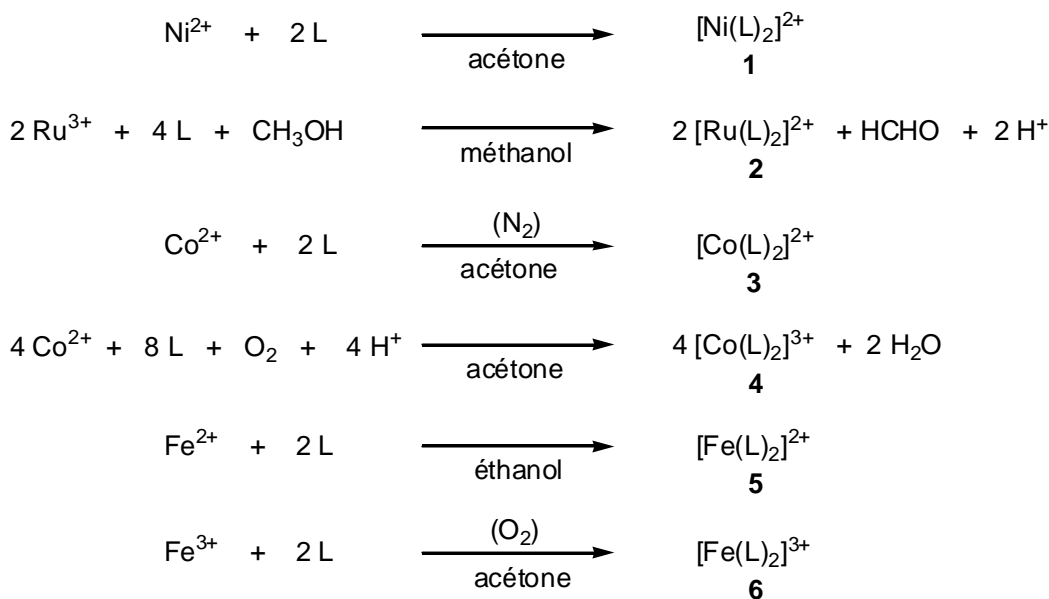
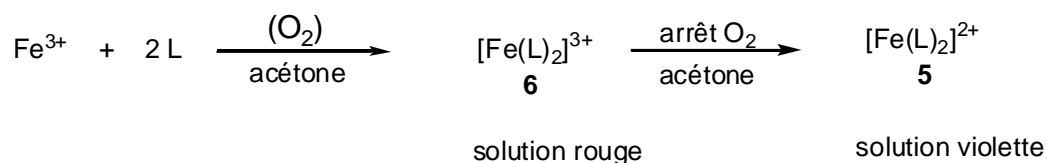


Schéma 2. Synthèse des complexes **1**, **2**, **3**, **4**, **5** et **6**

Le complexe de nickel **1** est obtenu sans changement du degré d'oxydation du sel de départ utilisé, alors que pour le complexe de ruthénium **2**, nous constatons une réduction du centre métallique lors de la coordination du ligand. La réaction de L avec le ruthénium(III) est réalisée dans le méthanol ; ceci nous suggère que l'oxydation du méthanol pourrait être à l'origine de la réduction du centre métallique de Ru(III) en Ru(II). Dans le cas du cobalt, la nature du complexe obtenu dépend des conditions utilisées. En effet, sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) la réaction de L avec  $\text{CoCl}_2$  conduit au complexe  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$  (**3**) alors qu'en présence d'air ( $\text{O}_2$ ) nous obtenons le complexe  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{3+}$  (**4**), résultant de l'oxydation du Co(II) en Co(III). La réaction de L avec  $\text{FeCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$  permet d'obtenir les complexes  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  (**5**) et  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{3+}$  (**6**) respectivement.



Cependant, nous avons constaté que le complexe **6** est très instable et que sa formation nécessite que la réaction soit effectuée avec un flux constant de dioxygène empêchant la réduction du fer(III) en fer(II). En effet, l'arrêt du flux d'air conduit rapidement à la formation du complexe  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  (**5**). Cette réduction de **6** en **5** se traduit par un changement de couleur de la solution qui passe du rouge au violet. Nous avons pu mettre en évidence cette transformation de  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{3+}$  en  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  par spectroscopie de masse (Figure 1).

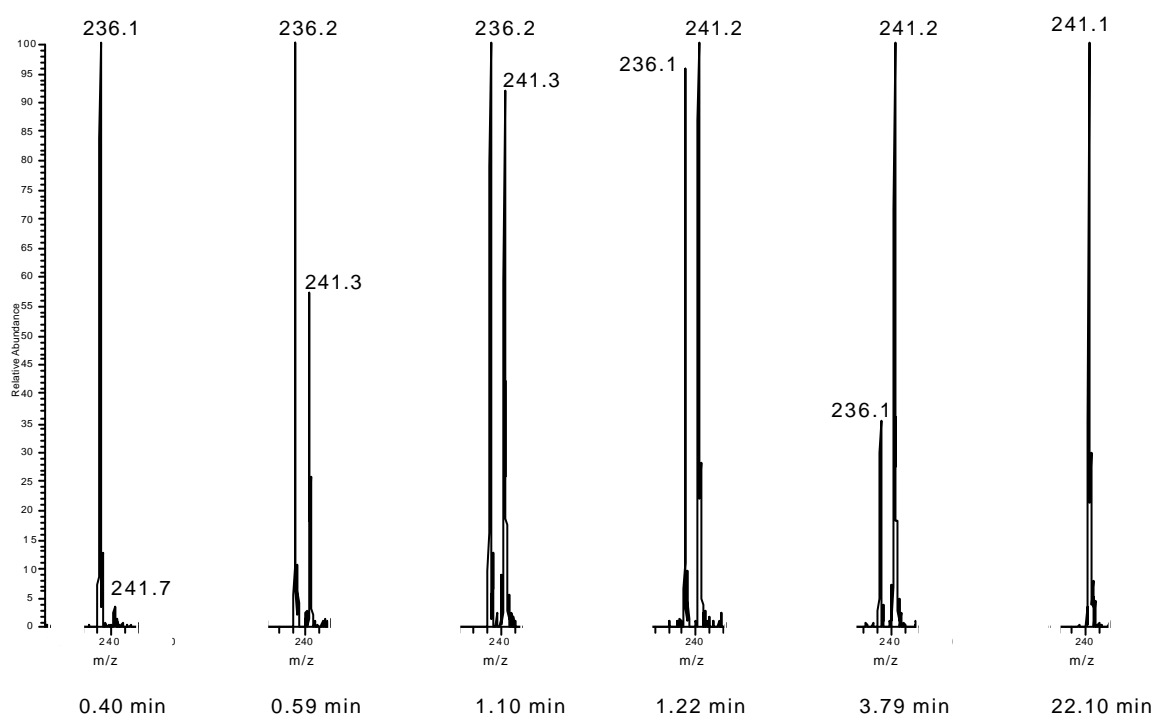


Figure 1. Spectres ESI-MS de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2]^{3+}$  (**6**) dans l'acétone. m/z : 241  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2]^{2+}$  et 236  $\{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}_2]^{3+} + \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}\}$

Le mélange de  $\text{FeCl}_3$  et de 2 équivalents de L est effectué juste avant les mesures dans de l'acétone saturée en dioxygène et sous un flux constant d'air comprimé. Les spectres sont alors mesurés à intervalles de temps réguliers afin de montrer l'évolution du complexe  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{3+}$  (6) vers le  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  (5). Pour confirmer ces résultats et vérifier l'attribution des pics observés en spectrométrie de masse, nous avons réalisé les mêmes mesures pour l'oxydation du  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  (5) par l'hypochlorite de sodium ( $\text{NaOCl}$ ) (Figure 2).

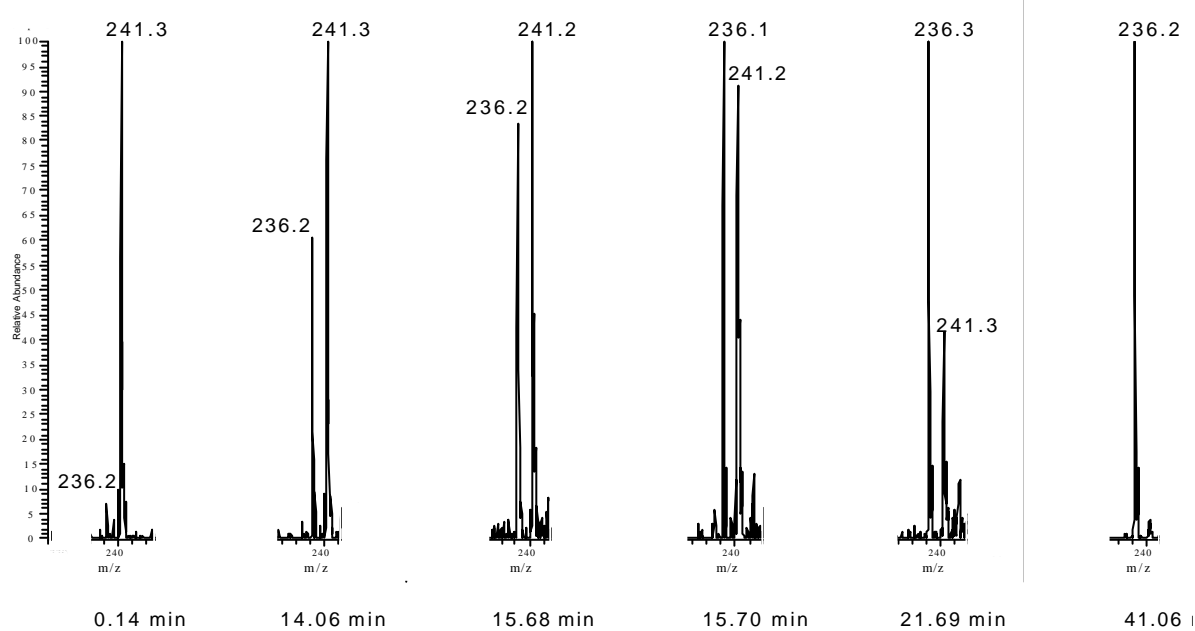


Figure 2. Spectres ESI-MS de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$  (5) dans l'acétone. m/z : 241  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2]^{2+}$  et 236  $\{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}_2]^{3+} + \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}\}$

## 2.2.2 Caractérisation radiocristallographique

La structure moléculaire des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})_2]^{2+}$  (**1**),  $[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$  (**2**),  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{3+}$  (**4**) et  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{3+}$  (**6**) a été déterminée par analyse aux rayons-X des sels de perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) correspondants. Dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  (**5**), la structure moléculaire a été résolue pour un monocristal de sel perchlorate ainsi que pour celui d'un sel de tetrachloroferrate ( $\text{FeCl}_4^-$ ) correspondant. Les structures moléculaires de **1**, **2**, **4**, **5** et **6** sont représentées par les Figures 3, 4 et 5. Ces structures montrent que ces complexes ont une géométrie octaédrique dont les deux ligands L sont dans un arrangement *méridional*.

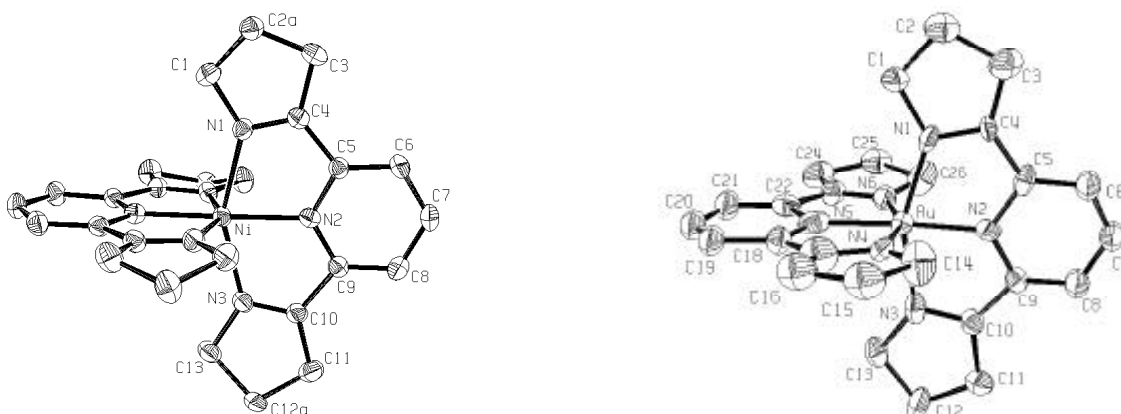


Figure 3. Structures moléculaires des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})_2]^{2+}$  (**1**) et  $[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$  (**2**)

Le centre métallique de chacun des complexes est entouré de quatre atomes d'azote pyrrolyle [ $\text{N}_{\text{pyrrolyl}} = \text{N}(1), \text{N}(3), \text{N}(4), \text{N}(6)$ ] formant un plan équatorial, et de deux atomes d'azote pyridyle [ $\text{N}_{\text{pyridyl}} = \text{N}(3), \text{N}(5)$ ] situés en trans par rapport au plan équatorial.

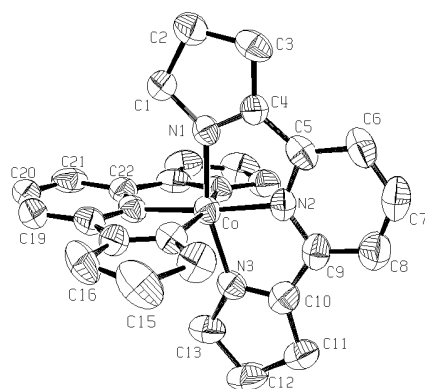


Figure 4. Structure moléculaire du complexe  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{3+}$  (**4**)

Tableau 3. Sélection des longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) des complexes **1**, **2**, et **4**

	<b>[1]</b> $[\text{ClO}_4]_2$ <sup>(a)</sup>	<b>[2]</b> $[\text{ClO}_4]_2$	<b>[4]</b> $[\text{ClO}_4]_3$
<b>M-N<sub>pyridyl</sub></b>			
M-N(2)	2.013(2)	1.913(12)	1.869(7)
M-N(5)	2.013(2)	1.949(15)	1.858(7)
<b>M-N<sub>pyrrolidyl</sub></b>			
M-N(1)	2.110(3)	2.019(13)	1.934(6)
M-N(3)	2.118(3)	2.038(15)	1.929(7)
M-N(4)	2.118(3)	2.006(15)	1.914(7)
M-N(6)	2.118(3)	1.986(15)	1.926(7)
<b>C<sub>pyridyl</sub>-C<sub>pyrrolidyl</sub></b>			
C(5)-C(4)	1.481(4)	1.430(19)	1.462(12)
C(9)-C(10)	1.485(4)	1.439(18)	1.448(13)
C(18)-C(17)	1.485(4)	1.52(2)	1.473(12)
C(22)-C(23)	1.485(4)	1.44(3)	1.462(12)
<b>C=N</b>			
C(4)-N(1)	1.283(4)	1.315(16)	1.286(10)
C(10)-N(3)	1.285(4)	1.331(18)	1.310(10)
C(17)-N(4)	1.283(4)	1.264(18)	1.283(10)
C(23)-N(6)	1.285(4)	1.35(3)	1.288(10)
<b>Angles (°)</b>			
N(2)-M-N(5)	178.61(15)	176.1(5)	174.0(3)
N(2)-M-N(1)	77.18(9)	77.5(4)	80.9(3)
N(2)-M-N(3)	76.61(9)	77.2(5)	81.5(3)
N(1)-M-N(3)	153.77(9)	154.7(5)	162.4(3)
N(5)-M-N(4)	77.18(9)	78.8(6)	81.3(3)
N(5)-M-N(6)	76.61(9)	77.3(5)	81.6(3)
N(4)-M-N(6)	153.77(9)	156.0(5)	162.6(3)
N(1)-M-N(4)	89.99(12)	93.3(6)	93.0(3)
N(1)-M-N(6)	94.34(9)	92.7(5)	91.3(3)
N(3)-M-N(4)	94.34(9)	91.7(5)	90.9(3)
N(3)-M-N(6)	93.09(14)	92.8(5)	90.1(3)

Symétrie : **1** (y, x, -z+1)

Pour tous ces complexes nous constatons que les longueurs de liaisons M-N<sub>pyridyl</sub> sont plus courtes que les longueurs de liaisons M-N<sub>pyrrolyl</sub>, celles-ci varient de 1,914(7) Å à 2,118(3) Å tandis que les distances M-N<sub>pyridyl</sub> varient entre 1,858(7) Å et 2,013(2) Å. Par ailleurs, les complexes tricationiques [Co(L)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (**4**) et [Fe(L)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (**6**) ont des longueurs de liaisons métal-azote plus courtes que les complexes dicationiques [Ni(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**1**), [Ru(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**2**) et [Fe(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**5**). De même, l'angle transversal N(2)-M-N(5) est plus éloigné de l'angle idéal de 180° pour les complexes tricationiques **4** et **6** [174.0(3)° et 173.97(13)°] que pour les complexes dicationiques **1**, **2** et **5** [178.61(15), 176.1(5) et 180°].

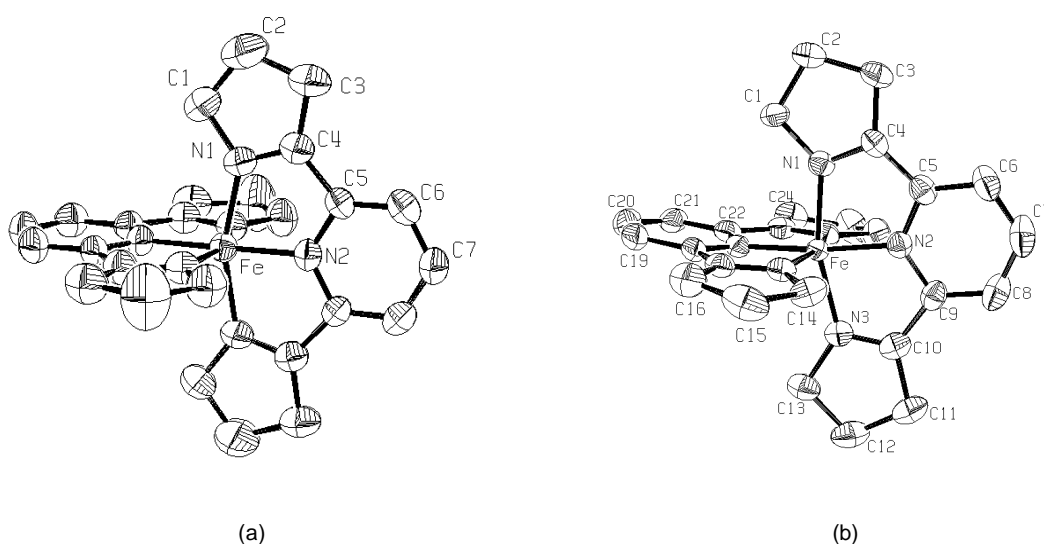


Figure 5. Structures moléculaires des complexes [Fe(L)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (a) et [Fe(L)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (b)

Nous pouvons aussi remarquer que les angles d'ouverture entre les atomes d'azote pyrrolyles des deux ligands coordonnés [N(1)-M-N(3) et N(4)-M-N(6)] sont plus importants pour les complexes tricationiques **4** et **6** que pour les complexes dicationiques **1**, **2** et **5** [162.4(3) et 162.6(3)° pour **4**; 162.11(14) et 162.17(14)° pour **6**; 153.77(9)° pour **1**; 154.7(5) et 156.0(5)° pour **2** et 159.6(3)° pour **5**]. Ces différences de valeurs d'angles entre les complexes de type M<sup>III</sup>L<sub>2</sub> et les complexes M<sup>II</sup>L<sub>2</sub> se traduisent par une distorsion plus prononcée de la géométrie.

Tableau 4. Sélection des longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) des complexes **5** et **6**.

	[ <b>5</b> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	[ <b>5</b> ][FeCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	[ <b>6</b> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>
<b>M-N<sub>pyridyl</sub></b>			
M-N(2)	1.884(6)	1.883(4)	1.862(3)
M-N(5)	1.884(6) <sup>1</sup>	1.885(4)	1.868(3)
<b>M-N<sub>pyrrolidyl</sub></b>			
M-N(1)	1.942(5)	1.934(4)	1.932(3)
M-N(3)	1.942(5) <sup>1</sup>	1.931(4)	1.937(3)
M-N(4)	1.942(5) <sup>2</sup>	1.935(5)	1.924(3)
M-N(6)	1.942(5) <sup>3</sup>	1.951(5)	1.918(3)
<b>C<sub>pyridyl</sub>-C<sub>pyrrolidyl</sub></b>			
C(5)-C(4)	1.473(9)	1.469(7)	1.459(6)
C(9)-C(10)	1.473(9) <sup>a</sup>	1.455(7)	1.460(6)
C(18)-C(17)	1.473(9) <sup>b</sup>	1.472(7)	1.478(6)
C(22)-C(23)	1.473(9) <sup>c</sup>	1.449(8)	1.458(6)
<b>C=N</b>			
C(4)-N(1)	1.291(8)	1.309(6)	1.287(5)
C(10)-N(3)	1.291(8) <sup>a</sup>	1.318(6)	1.287(5)
C(17)-N(4)	1.291(8) <sup>b</sup>	1.302(6)	1.278(5)
C(23)-N(6)	1.291(8) <sup>c</sup>	1.312(6)	1.298(5)
<b>Angles (°)</b>			
N(2)-M-N(5)	180	176.3(2)	173.97(13)
N(2)-M-N(1)	79.80(13)	79.94(16)	80.98(14)
N(2)-M-N(3)	79.80(13) <sup>a</sup>	79.92(17)	81.25(14)
N(5)-M-N(4)	79.80(13) <sup>b</sup>	79.63(19)	80.90(14)
N(5)-M-N(6)	79.80(13) <sup>c</sup>	79.48(19)	81.55(14)
N(1)-M-N(3)	159.6(3)	159.83(17)	162.11(14)
N(4)-M-N(6)	159.6(3) <sup>b</sup>	159.10(17)	162.17(14)
N(1)-M-N(4)	91.80(5)	91.70(17)	93.06(13)
N(1)-M-N(6)	91.80(5) <sup>a</sup>	92.78(17)	91.15(13)
N(3)-M-N(4)	91.80(5) <sup>b</sup>	91.83(17)	91.21(13)
N(3)-M-N(6)	91.80(5) <sup>c</sup>	90.96(17)	90.06(13)

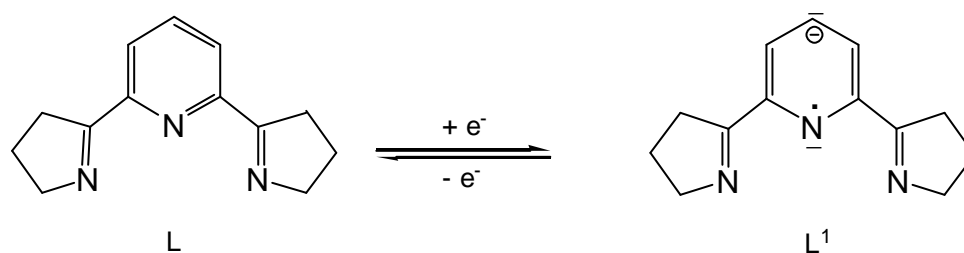
Symétrie : **5** (<sup>a</sup> X, -Y+1,-Z ; <sup>b</sup> -X+1, -Y+1,Z ; <sup>c</sup> -X+1, Y ; -Z)

D'autre part, les structures moléculaires des complexes Fe(II) et Fe(III) révèlent que les longueurs des liaisons et d'angles de ces deux complexes sont très semblables. Dans la littérature, il a été montré que le passage de complexes bas-spin de Fe(II) vers une configuration haut-spin s'accompagne d'une légère augmentation des longueurs de liaisons de 0.16-0.21 Å [163-164]. Par exemple, les structures moléculaires du complexe Fe[5NO<sub>2</sub>-sal-N(1,4,7,10)] avec 5NO<sub>2</sub>-sal-N(1,4,7,10) = 2,2'-(2,5,8,11-tetraazadodeca-1,11-diene-1,12-

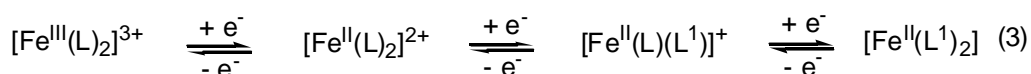
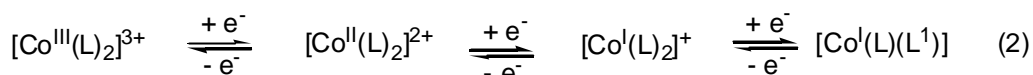
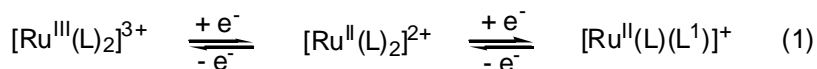
diyl)-4-nitrophenol, dont le ligand contient deux fonctions amines et deux fonctions imines, montrent que les longueurs de liaisons Fe-N<sub>imine</sub> et Fe-N<sub>amine</sub> sont respectivement de 1.927 Å et 2.033 Å pour le complexe bas-spin alors que ces longueurs de liaisons sont de 2.127 Å et 2.235 Å pour le complexe haut-spin [165]. La concordance entre les longueurs de liaisons du complexe [Fe(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**5**) [Fe-N<sub>imine</sub> 1.884(6) Å] et du complexe bas-spin Fe[5NO<sub>2</sub>-sal-N(1,4,7,10)], nous suggère une configuration bas-spin pour le complexe de fer **5**. De plus, ceci expliquerait les similitudes structurales existant entre le complexe de Fe(II) **5** et le complexe de Fe(III) **6**.

### 2.2.3 Caractérisation électrochimique

La réaction du composé 2,6-bis(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyridine (L) avec le cobalt et le fer conduit à la formation des complexes [Co(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**3**), [Co(L)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (**4**), [Fe(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**5**) et [Fe(L)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (**6**). La variété du degré d'oxydation des complexes obtenus nous a incité à étudier l'électrochimie des complexes [Ru(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**2**), [Co(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**3**) et [Fe(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**5**) par voltamétrie cyclique (Figure 6).



Les voltammogrammes présentent tous des transferts d'un électron centrés soit sur le métal soit sur le ligand. Pour faciliter l'écriture des équations 1 à 3 qui régissent les voltammogrammes nous désignons par L<sup>1</sup> la forme réduite du ligand.



Le voltammogramme du complexe  $[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$  (2), présente un transfert irréversible d'un électron correspondant à l'oxydoréduction du centre métallique et un transfert d'électron centré sur le ligand ( $E_{1/2} = 1.5$  V et  $E_{1/2} = -1.57$  V, respectivement). Dans le cas du complexe de cobalt **3**, le voltammogramme révèle trois transferts d'électrons mettant en jeu un électron. Les deux premières vagues résultent de l'oxydoréduction du centre métallique des couples  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$  et  $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^{\text{II}}$  avec des potentiels de demi-vague de  $E_{1/2} = 0.288$  V et  $E_{1/2} = -0.72$  V respectivement et la troisième correspondant à l'oxydoréduction du ligand L ( $E_{1/2} = -1.33$  V). Pour le complexe de fer **5**, le voltammogramme révèle une vague de potentiel centrée sur le centre métallique  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $E_{1/2} = 1.06$  V) et deux vagues centrées sur chacun des ligands L coordonnés ( $E_{1/2} = -1.19$  V et  $E_{1/2} = -1.41$  V).

Tableau 5. Potentiel de demi-vague des complexes **2**, **3** et **5** dans MeCN vs SCE

	[ML <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> / [ML <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>		[ML <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> / [ML <sub>2</sub> ] <sup>1+</sup>			[ML <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> / [ML <sub>2</sub> ]	
	E <sub>1/2</sub> (V)	? E (mV)	M-réaction	L-réaction	? E (mV)	E <sub>1/2</sub> (V)	? E (mV)
[Ru(L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	1.5			-1.57			
[Co(L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	0.288	320	-0.72		80	-1.33	200
[Fe(L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	1.06	90		-1.19	70	-1.41	80

$$E_{1/2} = (E_{p(\text{red})} + E_{p(\text{ox})}) / 2, ? E = E_{p(\text{red})} - E_{p(\text{ox})}, \text{ non-reversible } E_{1/2} = E_{p(\text{red})} + 0.28$$

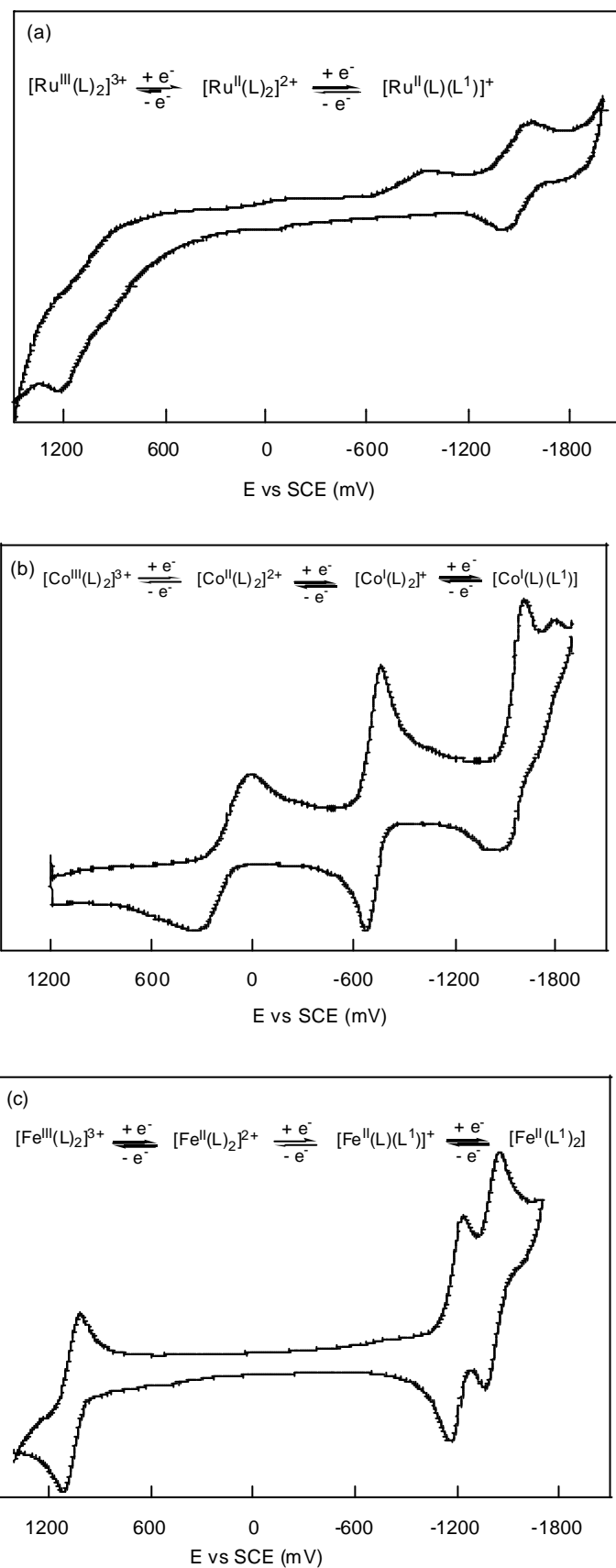
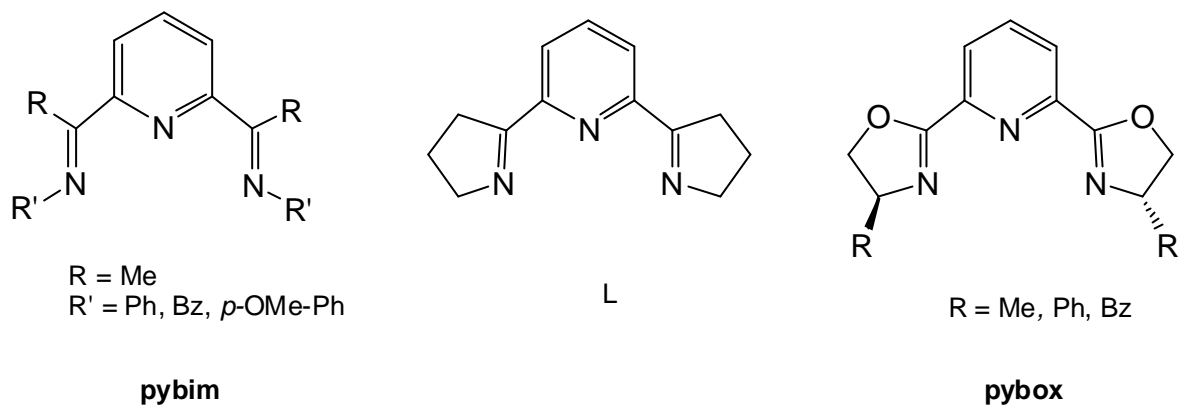


Figure 6. Cyclo-voltammogrammes de  $[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$  (**2**) (a),  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$  (**3**) (b) et  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  (**5**) (c) Vitesse de balayage : 50, 200, 50 mV/s respectivement.  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{PF}_6]$   $c = 0.01$  M dans MeCN

Le composé L a un système triamine similaire à celui des bis(imino)pyridines (pybim) et des bis(hydrooxazoly)pyridine (pybox) dont nous avons présenté la chimie de coordination dans le premier chapitre.



Les complexes  $[M(L)_2]^{n+}$  ( $n = 2$ ;  $M = Ni, Ru, Co, Fe$  ;  $n = 3$  ;  $M = Fe, Co$ ) obtenus à partir du composé L ont une structure moléculaire octaédrique identique à celle des complexes contenant des ligands pybim tels que  $[M(pybim)_2]^{2+}$  ( $M = Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$  ;  $R = Me, R' = p\text{-OMe-Ph}$ ) [142]. D'autre part, les mesures de voltamétrie cyclique effectuées pour les complexes  $[Co(L_2)]^{2+}$  (**3**) et  $[Fe(L_2)]^{2+}$  (**5**) sont tout à fait comparables aux mesures faites avec des complexes analogues de la 2,2',2''-terpyridine (terpy) [33-34, 166-168] et des bis(imino)pyridines (pybim) (Tableau 6). En effet, la comparaison des potentiels de demi-vague centrés sur l'ion métallique montre que les complexes **2**, **3**, et **5** ont des potentiels plus positifs que les complexes analogues de terpy et de pybim. L apparaît donc comme un ligand qui stabilise les bas degrés d'oxydation du fer et du cobalt. Cette propriété est très intéressante dans le cas du cobalt car des complexes de cobalt(I) ont suscité un grand intérêt comme catalyseur pour la réduction de  $H_2O$  et de  $CO_2$  permettant respectivement la formation de  $H_2$  et  $CO$  [130, 169-172]. Les principaux ligands stabilisant les complexes de cobalt(I) sont des composés tripodes de type  $py_3X$  ( $X = N, CH, COH, P, PO$ ) [172-175]. Nous constatons que la coordination du ligand L permet de mieux stabiliser le cobalt(I) que les complexes de

cobalt contenant des ligands tripodes. En effet, la valeur du potentiel de demi-vague  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  de  $[\text{Co}(\text{L}_2)]^{2+}$  (**3**) est plus positive que celle des complexes  $[\text{Co}(\text{py}_3\text{P})_2]^{2+}$  et  $[\text{Co}(\text{py}_3\text{PO})_2]^{2+}$ . Par contre, le potentiel  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  du complexe **3** est moins positif que celui des complexes  $[\text{Co}(\text{R-pybox})_2]^{2+}$  (R = Me, Ph, Bz) obtenus par A. Williams *et al.* [47]. De plus, dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_2)]^{2+}$  (**5**), le déplacement du potentiel  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  vers un potentiel plus positif pourrait s'expliquer par la configuration bas spin du complexe **5**.

Tableau 6. Potentiel de demi-vague dans MeCN vs SCE

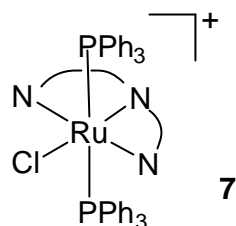
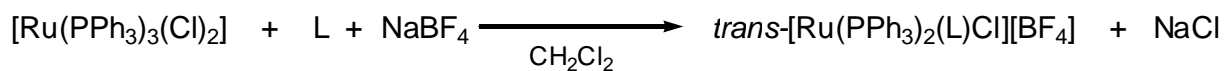
	$[\text{ML}_2]^{3+} / [\text{ML}_2]^{2+}$		$[\text{ML}_2]^{2+} / [\text{ML}_2]^+$			$[\text{ML}_2]^+ / [\text{ML}_2]$		Réf.
	$E_{1/2}$	? E (mV)	Métal <sup>a</sup>	Ligand <sup>b</sup>	? E (mV)	$E_{1/2}$	? E (mV)	
$[\text{Ru}(\text{L}_2)]^{2+}$ ( <b>2</b> )	<b>1.5</b>			<b>-1.57</b>				
$[\text{Co}(\text{L}_2)]^{2+}$ ( <b>3</b> )	<b>0.288</b>	320	<b>-0.72</b>		80	<b>-1.33</b>	200	
$[\text{Fe}(\text{L}_2)]^{2+}$ ( <b>5</b> )	<b>1.06</b>	90		<b>-1.19</b>	70	<b>-1.41</b>	80	
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+ c}$	1.32			-1.22		-1.38		163
$[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+ c}$	1.32			-1.15		-1.36		163
$[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+ a}$	0.89			-1.47		-1.66		33
$[\text{Fe}(p\text{-OMePh-pybim})_2]^{2+}$	0.86			-1.31		-1.66		142
$[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$	0.26		-0.76					166
$[\text{Co}(\text{Ph-pybox})_2]^{2+}$	1.15		-0.46			-1.30		47
$[\text{Co}(p\text{-OMePh-pybim})_2]^{2+}$	0.01		-0.93			-1.92		142
$[\text{Co}(\text{Py}_3\text{P})_2]^{2+}$	0.55		-0.97					169
$[\text{Co}(\text{Py}_3\text{PO})_2]^{2+}$	0.99		-0.75					169

<sup>a</sup> réaction centrée sur le métal, <sup>b</sup> réaction centrée sur le ligand, <sup>c</sup> DMF comme solvant,  $E_{1/2} = (E_{p(\text{red})} + E_{p(\text{ox})}) / 2$ , ?E =  $E_{p(\text{red})} - E_{p(\text{ox})}$ , non-réversible  $E_{1/2} = E_{p(\text{red})} + 0.28$

Les observations faites avec les spectres de masse des complexes de fer  $[\text{Fe}(\text{L}_2)]^{2+}$  (**5**) et  $[\text{Fe}(\text{L}_2)]^{3+}$  (**6**) ainsi que les mesures de voltamétrie cyclique des complexes  $[\text{Ru}(\text{L}_2)]^{2+}$  (**2**),  $[\text{Co}(\text{L}_2)]^{2+}$  (**3**) et  $[\text{Fe}(\text{L}_2)]^{2+}$  (**5**) montrent bien que la coordination du ligand L influence le degré d'oxydation du centre métallique des complexes correspondants. De plus, la mise en évidence de la stabilité des faibles degrés d'oxydation du fer et du cobalt ouvre des perspectives pour ces nouveaux complexes qui possèdent des propriétés d'oxydoréduction très intéressantes.

### 2.3 Synthèse et caractérisation du complexe *trans*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)Cl]<sup>+</sup>

La réaction de la 2,6-bis(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyridine (L) avec le complexe neutre [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Cl)<sub>2</sub>] conduit à la formation du complexe *trans*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)Cl]<sup>+</sup> (7).



Le spectre RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) montre un seul signal à 22 ppm indiquant ainsi que les deux unités triphénylphosphines (PPh<sub>3</sub>) sont équivalentes. Les positions apicales des deux PPh<sub>3</sub> qui se prêtent à cette équivalence seront confirmées par la structure moléculaire du complexe *trans*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)Cl]<sup>+</sup> (7) qui est déterminée à partir des sels de tétrafluoro borate (Figure 7).

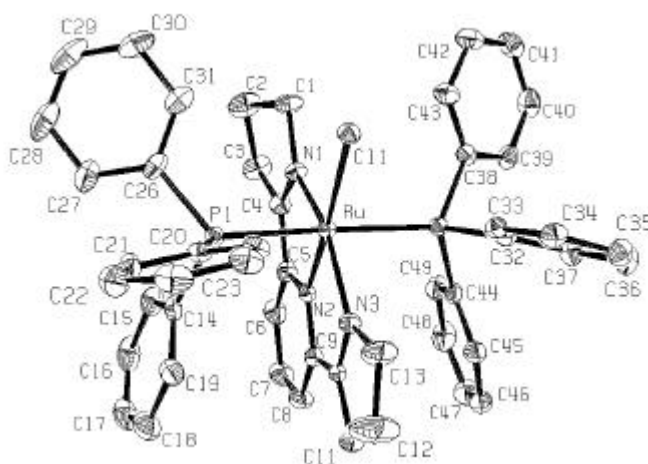


Figure 7. Structure moléculaire du complexe *trans*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)Cl]<sup>+</sup> (7)

Cette structure révèle que le complexe **7** est dans une géométrie octaédrique légèrement déformée dont le plan méridional est constitué du ligand L coordonné par ses trois atomes d'azote et du ligand chlorure, alors que les deux positions apicales sont occupées par les unités PPh<sub>3</sub>. La légère déformation de l'octaèdre est certainement liée à la rigidité du squelette du ligand. Nous constatons, en effet que les valeurs des angles N-M-N [N(1)-Ru-N(2), N(3)-Ru-N(2), N(1)-Ru-N(1), 77.58(11), 77.19(12) et 154.77(11)°, respectivement] sont plus petites que celles des angles idéaux correspondants [90 et 180°]. De plus, l'unité pyridyle du ligand est plus proche du centre métallique que les deux unités pyrrolyles [N(2)-Ru 1.968(3) Å, N(1)-Ru 2.103(3) Å et N(3)-Ru 2.131(3) Å]. D'autre part, l'angle existant entre les deux unités PPh<sub>3</sub> [P(1)-M-P(2) 173.71(3)°] dévie significativement de l'angle idéal de 180° et est plus petit que celui des complexes analogues qui varie généralement de 175 à 178° [176-178].

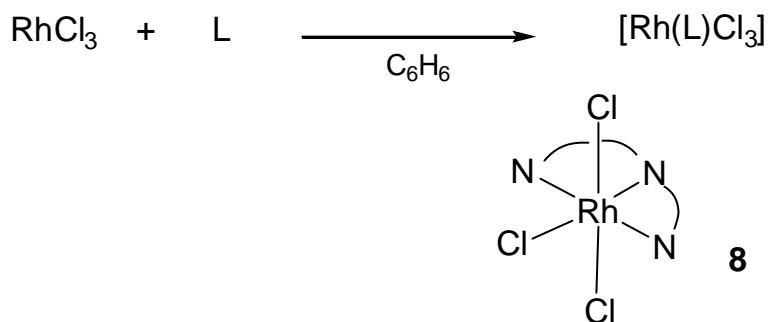
Tableau 7. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) du *trans*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)(Cl)]<sup>+</sup> (**7**)

Ru-N(1)	2.103(3)	C(4)-N(1)	1.299(4)	P(1)-C(14)	1.830(4)
Ru-N(2)	1.968(3)	C(5)-N(2)	1.367(5)	P(1)-C(20)	1.834(4)
Ru-N(3)	2.131(3)	C(9)-N(2)	1.351(5)	P(1)-C(26)	1.846(4)
Ru-P(1)	2.405(13)	C(10)-N(3)	1.305(5)	P(1)-C(32)	1.836(3)
Ru-P(2)	2.390(13)	C(13)-N(3)	1.498(5)	P(1)-C(38)	1.833(4)
Ru-Cl(1)	2.472(10)	C(4)-C(5)	1.455(5)	P(1)-C(44)	1.833(3)
C(1)-N(1)	1.482(5)	C(10)-C(9)	1.459(5)		
	N(1)-Ru-N(3)	154.77(11)		P(2)-Ru-N(1)	93.82(8)
	N(1)-Ru-N(2)	77.58(11)		P(2)-Ru-N(2)	91.04(8)
	N(3)-Ru-N(2)	77.19(12)		P(2)-Ru-N(3)	86.91(8)
	P(1)-Ru-P(2)	173.71(3)		P(2)-Ru-Cl(1)	89.79(3)
	P(1)-Ru-N(1)	92.23(8)		Cl(1)-Ru-N(1)	96.44(8)
	P(1)-Ru-N(2)	91.95(8)		Cl(1)-Ru-N(2)	174.00(9)
	P(1)-Ru-N(3)	88.35(8)		Cl(1)-Ru-N(3)	108.78(3)
	P(1)-Ru-Cl(1)	87.92(3)			

La longueur des angles de torsions Cl-Ru-P-C, nous montre qu'un groupement phényle de chacune des phosphines se situe au-dessus de l'unité pyridine du ligand [Cl(1)-Ru-P(1)-C(14) -173.72(13)°, Cl(1)-Ru-P(2)-C(44) 172.73(13)°] alors que les deux autres phényles s'orientent de part et d'autre du ligand chlorure [Cl(1)-Ru-P(1)-C(20) -57.07(13), Cl(1)-Ru-P(1)-C(26) 65.68(13), Cl(1)-Ru-P(1)-C(32) 56.43(13), Cl(1)-Ru-P(1)-C(38) -64.35(12)°].

## 2.4 Synthèse et caractérisation du complexe [Rh(L)Cl<sub>3</sub>]

La réaction de la 2,6-bis(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyridine (L) avec le trichlorure de rhodium conduit à la formation du complexe neutre [Rh(L)Cl<sub>3</sub>] (**8**).



L'analyse radiocristallographique de ce composé montre que le complexe présente une géométrie octaédrique dont les deux plans médians perpendiculaires sont définis respectivement par le ligand L et par les trois chlorures. La structure possède un axe de symétrie C<sub>2</sub> défini par les quatre atomes Cl(2)-Rh(1)-N(2)-C(7).

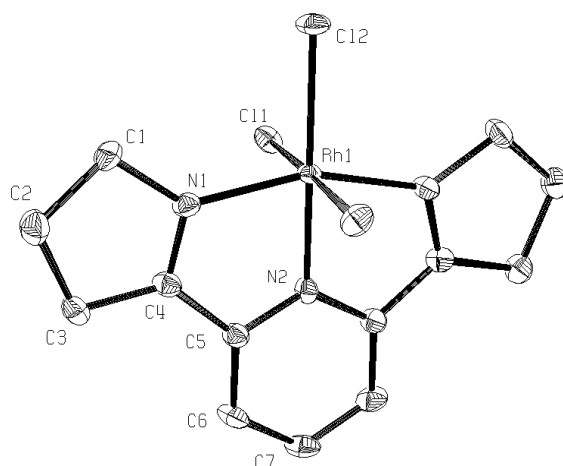


Figure 8. Structure moléculaire du complexe  $[\text{Rh}(\text{L})\text{Cl}_3]$  (**8**)

Nous constatons que la liaison  $\text{M}-\text{N}_{\text{pyridyl}}$  est plus courte que les longueurs de liaison  $\text{M}-\text{N}_{\text{pyrrolyl}}$  [ $\text{Rh}-\text{N}(2)$  1.941(2) Å et  $\text{Rh}-\text{N}(1)$  2.031(2) Å]. L'angle transversal  $\text{N}(1)-\text{Rh}-\text{N}(3)$  est relativement éloigné de l'angle idéal de  $180^\circ$ , mais correspond aux longueurs d'angles retrouvées dans des complexes analogues contenant des ligands triamines [24, 147, 179-180].

Tableau 8. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles ( $^\circ$ ) du  $[\text{Rh}(\text{L})\text{Cl}_3]$  (**8**)

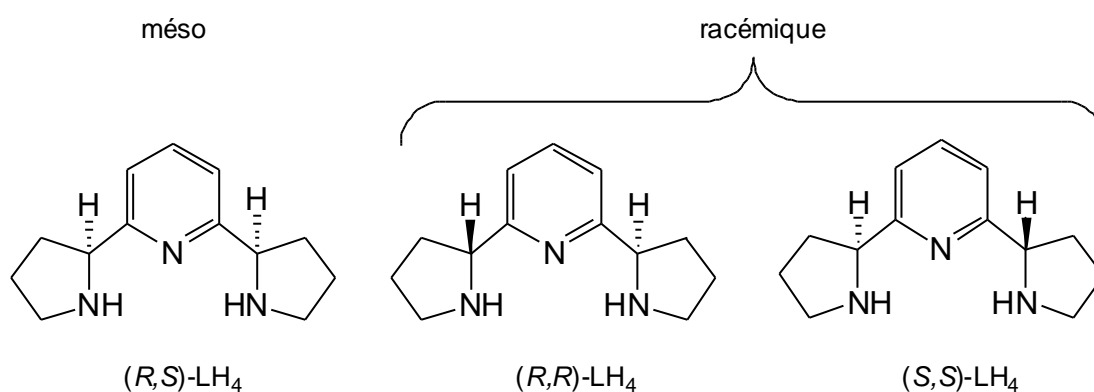
Rh-N(1)	2.031(2)	C(1)-N(1)	1.471(3)	N(1)-Rh-N(3)	159.07(10)
Rh-N(2)	1.941(2)	C(4)-N(1)	1.293(3)	N(1)-Rh-N(2)	79.54(5)
Rh-Cl(1)	2.343(9)	C(5)-N(2)	1.343(3)	N(2)-Rh-Cl(2)	180
Rh-Cl(2)	2.362(8)	C(4)-C(5)	1.478(3)	N(1)-Rh-Cl(2)	100.46(5)
				Cl(1)-Rh-Cl(2)	91.322(14)

## Chapitre III

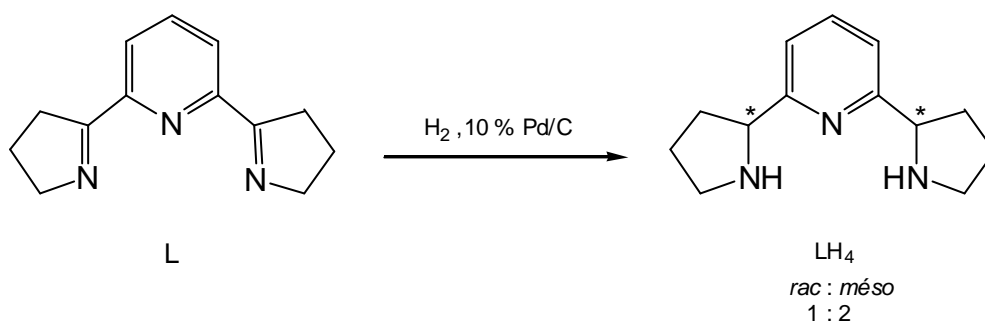
### Le ligand 2,6-bis(pyrrolidin-2-yl)pyridine (LH<sub>4</sub>)

#### 3.1 Synthèse et isolement des isomères de LH<sub>4</sub> via les complexes de cuivre

La 2,6-bis(pyrrolidin-2-yl)pyridine (LH<sub>4</sub>) est une triamine de symétrie C<sub>2</sub>, constituée de deux cycles pyrrolidines reliés entre eux par une entité pyridine. LH<sub>4</sub> possède deux atomes de carbone asymétriques et existe sous forme de trois stéréoisomères; une forme achirale (R,S)-LH<sub>4</sub> (*méso*) et les deux énantiomères (R,R)-LH<sub>4</sub> et (S,S)-LH<sub>4</sub>.

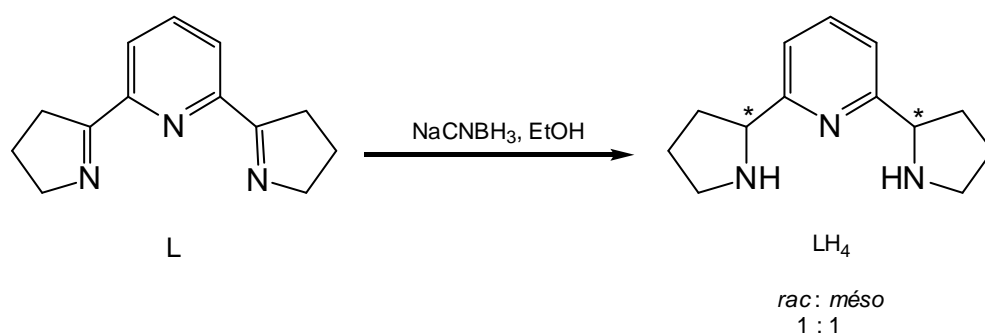


Le composé LH<sub>4</sub> a été synthétisé pour la première fois par F. Grétilat [28] par hydrogénation du précurseur 2,6-bis(3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl)pyridine (L) sous pression de dihydrogène (5 bars) et en présence de palladium sur charbon (10 %). Cette synthèse conduit à un rapport de *rac*-LH<sub>4</sub> : *méso*-LH<sub>4</sub> de 1 : 2.



D'autre part, F. Grétilat a effectué la séparation des diastéréoisomères, *méso*-LH<sub>4</sub> et *rac*-LH<sub>4</sub> par chromatographie sur silice des dérivés *p*-nitrobenzoylé de LH<sub>4</sub>. Cependant la déprotection réalisée en milieu très acide des dérivés *p*-nitrobenzoylé entraîne des pertes en LH<sub>4</sub> relativement importantes. Puis, il a séparé les énantiomères, (*R,R*)-LH<sub>4</sub> et (*S,S*)-LH<sub>4</sub> par cristallisation fractionnée des sels de *O,O*-dibenzoyltartrate.

Dans le but d'augmenter le rapport *rac*-LH<sub>4</sub> : *méso*-LH<sub>4</sub>, N. Guicher a mis au point l'hydrogénation du précurseur L par transfert d'hydrure en utilisant le cyanoborohydrure comme réactif [53]. Cette réaction, a permis d'augmenter le rapport *rac*-LH<sub>4</sub> : *méso*-LH<sub>4</sub> du tiers à la moitié (*rac*-LH<sub>4</sub> : *méso*-LH<sub>4</sub> 1 : 1).



A ce stade notre travail a eu pour objectif de séparer les isomères de LH<sub>4</sub> par chromatographie sur des résines échangeuses de cations (Na<sup>+</sup>) de type SP Séphadex G-25 (SP-C25, Na<sup>+</sup>), en utilisant comme intermédiaires cationiques les complexes de cuivre(II): [Cu(*R,S*-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9a**), [Cu(*R,R*-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9b**) et [Cu(*S,S*-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9c**).

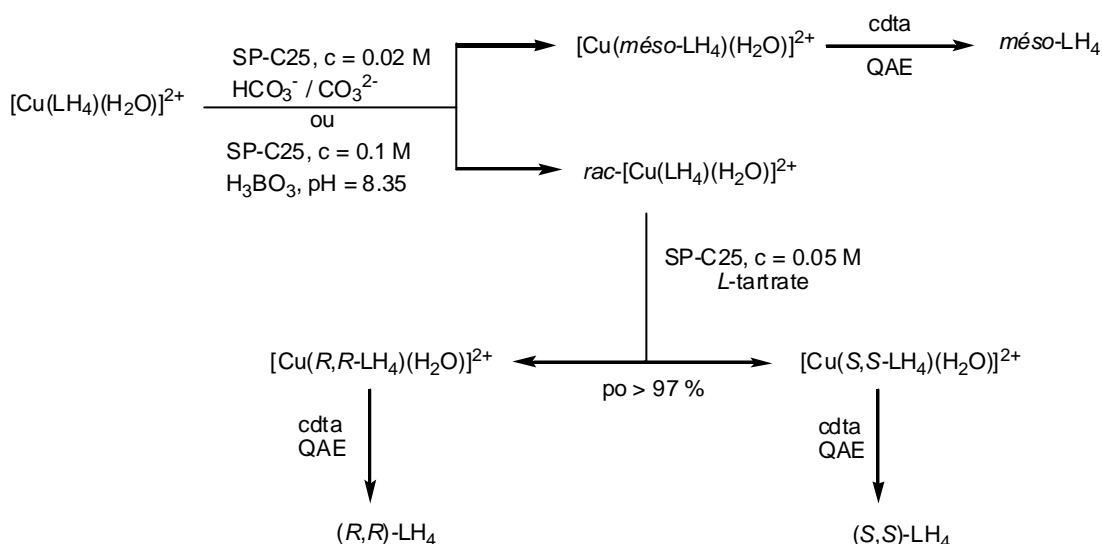
Ces complexes ont été étudiés par F. Grétilat [52] qui a déterminé les constantes de formation et d'acidité par titrage acido-basique des diastéréoisomères  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9a**) et  $\text{rac-}[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9b** et **9c**) (Tableau 9). De plus, grâce à la structure moléculaire des complexes, il a pu corréler la configuration absolue et le signe du pouvoir rotatoire des isomères chiraux de  $\text{LH}_4$ . Ainsi, il a attribué la configuration (*R,R*) au ligand (+)- $\text{LH}_4$  et réciproquement la configuration (*S,S*) à (-)- $\text{LH}_4$ .

Tableau 9. Constantes de formation et d'acidité des diastéréoisomères de  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

Complexes	Equilibre	Log K ( $\mu = 0.1 \text{ M}$ )	
		<i>rac</i>	<i>més</i> <i>o</i>
$[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	$\text{CuLH}_4 / \text{LH}_4 \cdot \text{Cu}$	16.80	16.70
$[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})] / \text{H} \cdot [\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{OH})]$	8.49	8.26

Nous désignons par  $\text{rac-}[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9b** et **9c**) le mélange racémique des énantiomères  $[\text{Cu}(\text{R,R-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9b**) et  $[\text{Cu}(\text{S,S-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9c**) et par  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  le diastéréoisomère  $[\text{Cu}(\text{R,S-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9a**).

La séparation des diastéréoisomères des aqua-complexes de cuivre  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  et  $\text{rac-}[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  est réalisée par deux méthodes distinctes qui mettent en jeu d'une part la formation de carbonato-complexes  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$  et d'autre part les propriétés acido-basique des aqua-complexes  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9**) en utilisant une résine échangeuse de cations, SP Séphadex C-25 (SP-C25) comme support pour la chromatographie. Le dédoublement du mélange racémique  $\text{rac-}[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9b** et **9c**) est aussi acheminé par chromatographie sur résine échangeuse de cations (SP-C25,  $\text{Na}^+$ ), en utilisant une solution de tartrate optiquement pur comme éluant.



SP-C25 : résine séphadex chargée en  $\text{Na}^+$   
 QAE : résine séphadex chargée en  $\text{ClO}_4^-$   
 cdta : acide *trans*-1,2-diaminocyclohexane-*N,N,N',N''*-tétraacétique

Schéma 3. Séparation et isolement des stéréoisomères de  $\text{LH}_4$  par chromatographie sur résine échangeuse d'ions via les complexes de cuivre  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

Le traitement par l'acide *trans*-1,2-diaminocyclohexane-*N,N,N',N''*-tétraacétique (cdta) des complexes de cuivre **9** alors séparés permet de récupérer les trois isomères de  $\text{LH}_4$ ,  $(\text{R,S})\text{-LH}_4$  (*més*o),  $(\text{R,R})\text{-LH}_4$  et  $(\text{S,S})\text{-LH}_4$ . Ces différentes opérations de séparation sont présentées dans le Schéma 3.

### 3.1.1 Interactions entre les aqua-complexes de cuivre $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ et l'ion carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

Le déplacement des complexes de cuivre  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9**) sur une résine échangeuse de cations SP-C25 ( $\text{Na}^+$ ) est nettement plus rapide avec une solution de tampon carbonate ( $c = 0.2 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10$ ) qu'avec une solution de  $\text{NaClO}_4$  de même pH et de même concentration en  $\text{Na}^+$ . La vitesse de déplacement sur une résine échangeuse d'ions est influencée par les interactions qui peuvent exister entre les complexes, l'éluant et la résine. Ces interactions

peuvent être de nature électronique (charge pondérale, formation de paires d'ions) ou chimique (nature des complexes, des électrolytes) [181]. Dans notre cas, tous les complexes considérés sont des complexes Cu/LH<sub>4</sub>, nous pouvons donc attribuer la différence de vitesse de déplacement observée sur la résine à la charge pondérale des complexes déplacés qui devrait être différente. Ainsi, le complexe majoritairement présent lors de l'élution avec le tampon carbonate devrait avoir une charge pondérale plus faible que le complexe déplacé avec la solution de NaClO<sub>4</sub>; car plus rapide. En considérant les pK<sub>a</sub> des aqua-complexes **9**, le complexe majoritairement présent lors de l'élution avec une solution de NaClO<sub>4</sub> (pH = 10) ne peut être que l'hydroxy-complexe [Cu(LH<sub>4</sub>)(OH)]<sup>+</sup>. Le complexe majoritaire qui se déplace avec le tampon carbonate est plus rapide que l'hydroxy-complexe [Cu(LH<sub>4</sub>)(OH)]<sup>+</sup>; par conséquent celui-ci devrait être neutre. Dans la solution de tampon carbonate, les espèces présentes sont HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et leur coordination aux complexes de cuivre(II) aboutirait respectivement à la formation des complexes [Cu(LH<sub>4</sub>)(HCO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> et [Cu(LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)]. En considérant que le pK<sub>a</sub> de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (10.3) est fortement abaissé lors de sa coordination au Cu<sup>2+</sup>, nous pouvons admettre qu'à pH = 10, l'hydrogénocarbonato-complexe [Cu(LH<sub>4</sub>)(HCO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> est très faiblement présent par rapport au carbonato-complexe neutre [Cu(LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)].

Pour confirmer la formation des carbonato-complexes [Cu(LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)], nous avons effectué deux séries de mesures spectrophotométriques dans le domaine du visible afin de déterminer les constantes de formation de ces complexes.

Pour faciliter la compréhension des mesures effectuées nous allons présenter en détail le cas du complexe [Cu(*méso*-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9a**) en sachant que nous avons procédé de la même façon avec le diastéréoisomère *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9b** et **9c**).

Les échantillons utilisés pour la première série de mesures ont un pH constant (pH = 9.74,  $\mu = 0.7$  M avec  $\text{KNO}_3$  + tampon) et une concentration initiale fixe en complexe  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9a**) ( $c = 2.41 \cdot 10^{-3}$  M). Par contre la concentration en carbonate varie de 0.005 M à 0.150 M.

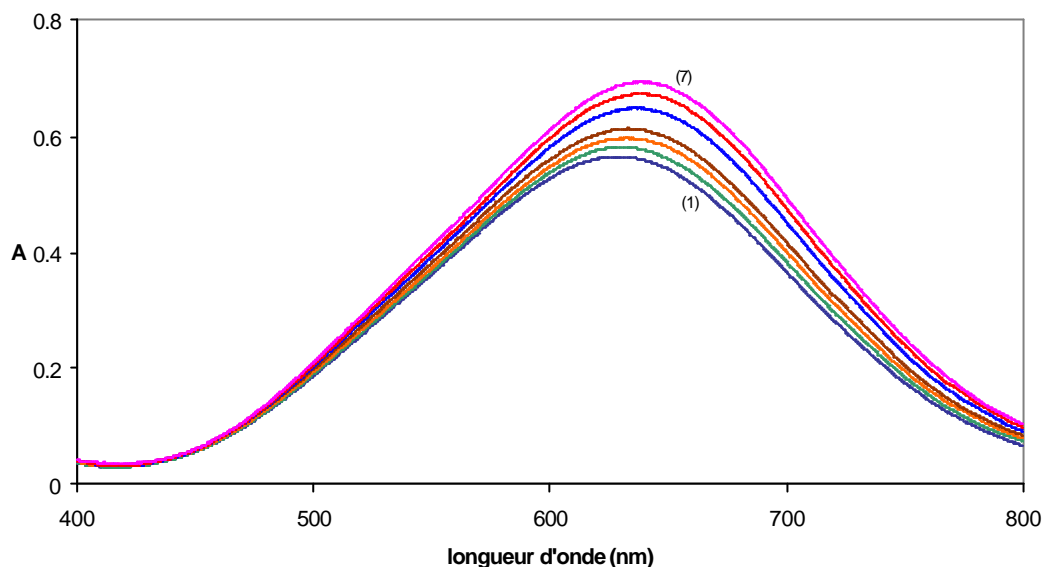


Figure 9. Variation des spectres d'absorption  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  en fonction de la concentration de tampon carbonate.  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})^{2+}] = 2.41 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 9.74,  $\mu = 0.7$  M,  $l = 2$  cm.  $\{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{tot}}\} = 5.00 \cdot 10^{-3}$  M (1);  $1.0 \cdot 10^{-2}$  M (2);  $1.5 \cdot 10^{-2}$  M (3);  $2.0 \cdot 10^{-2}$  M (4);  $5.0 \cdot 10^{-2}$  M (5); 0.100 M (6); 0.150 M (7)

Les spectres d'absorption de cette première série montrent qu'une augmentation de la concentration en carbonate s'accompagne d'une augmentation de l'absorbance et d'un déplacement des maxima vers des longueurs d'onde plus élevées (Figure 9). Le pH et la force ionique des échantillons étant identiques, ces modifications spectrales causées par l'ajout de carbonate ne peuvent être attribuées qu'à la coordination du carbonate au cation métallique entraînant la formation du carbonato-complexe  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{CO}_3)]$ . Pour comparaison nous avons représenté à la Figure 10 et 11 les spectres des trois espèces  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{OH})]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$  pour chacun des diastéréoisomères.

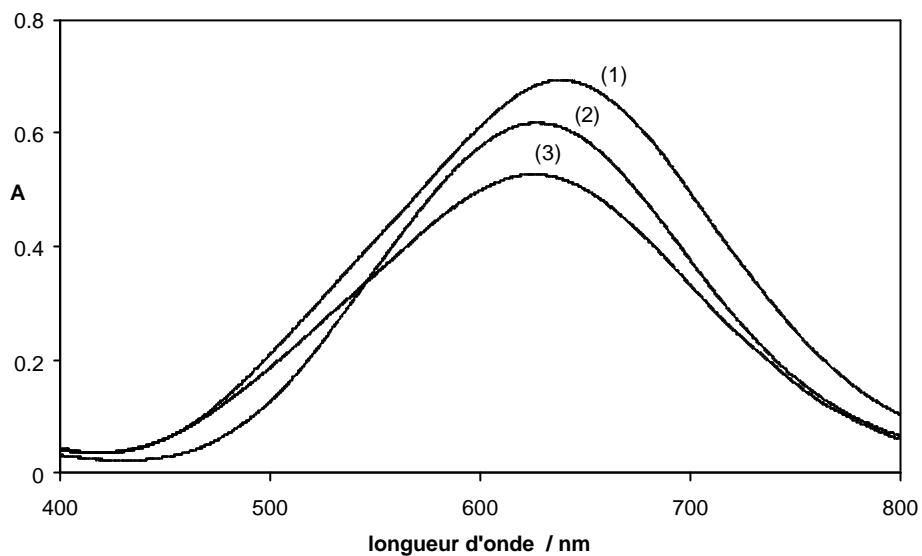


Figure 10. Spectres d'absorption du complexe  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   $c = 2.41 \cdot 10^{-3}$  M,  $\mu = 0.7$  M,  $l = 2$  cm ; dans  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  0.2 M, pH = 9.74 (1) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (2) et NaOH 0.01M (3)

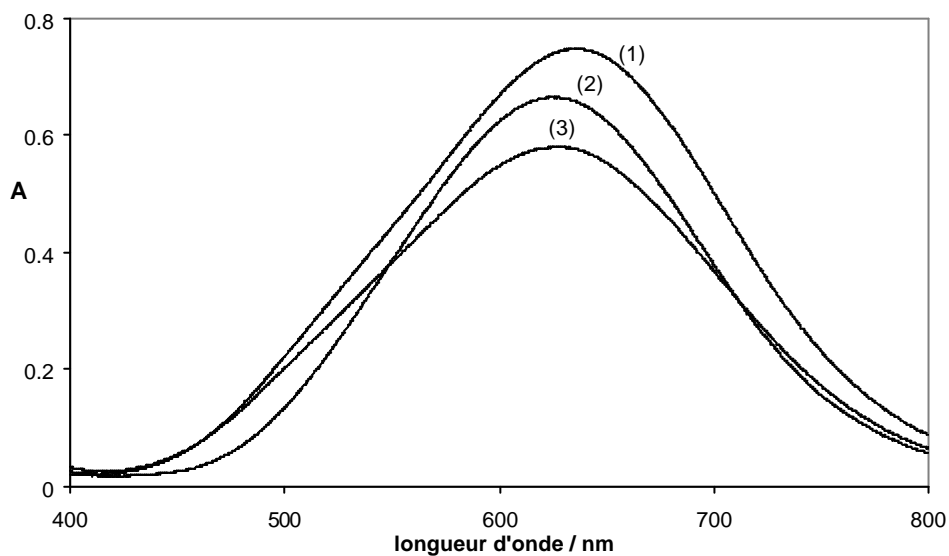


Figure 11. Spectres d'absorption du complexe  $\text{rac-}[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   $c = 2.41 \cdot 10^{-3}$  M,  $\mu = 0.7$  M,  $l = 2$  cm ; dans  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  0.2 M, pH = 9.74 (1) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (2) et NaOH 0.01M (3)

La seconde série de mesures a pour objectif de mettre en évidence l'influence du pH sur la coordination du carbonate. Les échantillons utilisés ont une concentration initiale en

complexe  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  constante ( $c = 2.55 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) et la somme des concentrations totales en carbonate et hydrogénocarbonate est fixe ( $c = 5.00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ); cependant le rapport  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_3^{2-}]$  varie avec le pH ( $8.81 < \text{pH} < 11.36$ ).

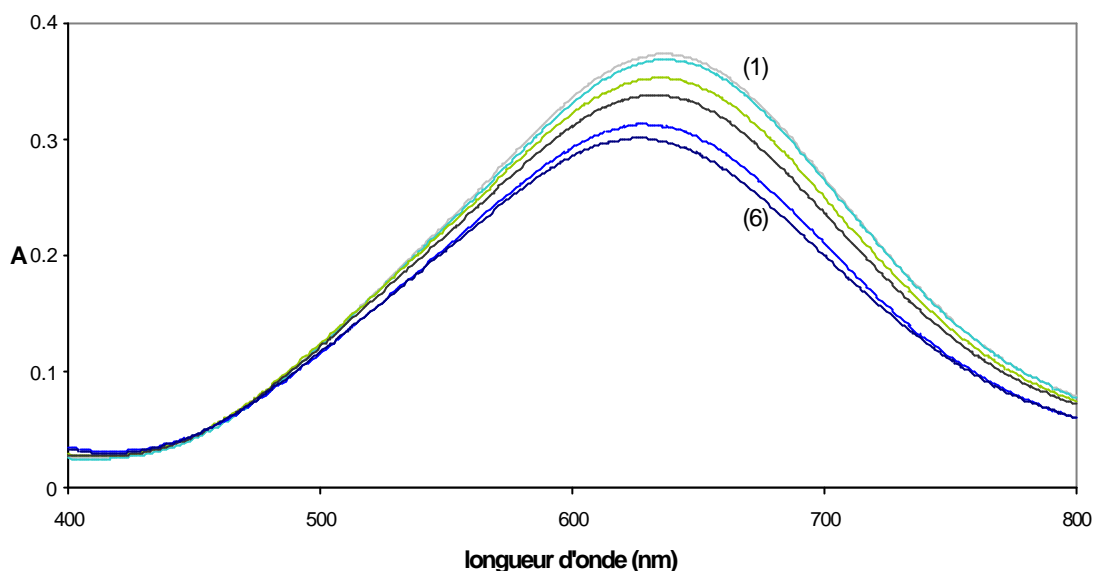
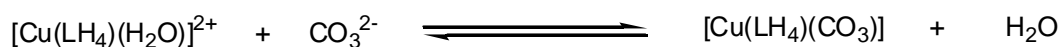


Figure 12. Variation des spectres d'absorption  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  en fonction du pH dans un tampon carbonate.  $\{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{tot}}\} = 5.00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\mu = 0.7 \text{ M}$ ,  $\{[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}\} = 2.55 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $l = 1 \text{ cm}$ . Spectre pH = 8.81 (1), pH = 9.36 (2), pH = 10.25 (3), pH = 10.56 (4), pH = 11.17 (5), pH = 11.36 (6)

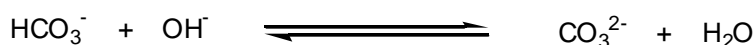
Les spectres d'absorption mesurés (Figure 12) dans le domaine du visible montrent qu'une augmentation du pH entraîne une diminution de l'intensité de l'absorption et un déplacement des maxima de 636 à 624 nm, longueurs d'onde correspondant au carbonato-complexe et à hydroxy-complexe, respectivement. Nous en déduisons que l'augmentation du pH favorise la formation d'hydroxy-complexe  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{OH})]^+$ , au détriment du carbonato-complexe  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{CO}_3)]$  qui est défavorisé. Les spectres mesurés dans les mêmes conditions pour le diastéréoisomère *rac*- $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9b** et **9c**) aboutissent aux mêmes conclusions.

Sur la base de ces mesures, nous avons calculé les constantes de formation des carbonato-complexes à partir des équations d'équilibre suivantes :



$$K_f = \frac{\{[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]\}_e}{\{[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}\}_e \times \{\text{CO}_3^{2-}\}_e}$$

Pour ces calculs, nous avons omis l'équilibre acido-basique existant entre l'hydrogénocarbonate et le dioxyde de carbone, car nous avons effectué les mesures des spectres de la deuxième série à des valeurs de pH supérieures à 8.4 afin d'éviter la formation de CO<sub>2</sub>. Cependant nous avons tenu compte des équilibres secondaires suivants :



Les constantes de formation des complexes  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{CO}_3)]$  et  $\text{rac-}[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$  sont déterminées à partir des coefficients d'extinction molaire des espèces  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9**),  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{OH})]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$  (Tableau 10), des constantes d'acidité ( $\text{pK}_a$ ) des aqua-complexes **9** pour une force ionique de 0.7 M (Tableau 11) et à partir de la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple acido-basique  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  pour une force ionique de 0.7 M ( $\text{pK}_a = 9.74$ ).

Tableau 10. Coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) des complexes Cu/LH<sub>4</sub>

Complexes	$\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·l)		
	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	<i>rac</i>	<i>més</i> <i>o</i>
$[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	624	129.1	131
$[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{OH})]^+$	624	113.2	114
$[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$	636	147.2*	150*

\* calculée par extrapolation

Tableau 11. Constantes de formation et constantes d'acidité des complexes  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 

Complexes	Equilibres	log K ( $\mu = 0.7 \text{ M}$ )	
		<i>rac</i>	<i>méso</i>
$[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	$\text{Cu}(\text{LH}_4) / \text{Cu} \cdot \text{LH}_4$	16.80	16.70
$[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{OH})]^+$	$\text{H} \cdot [\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{OH})] / [\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]$	8.85	8.61

Les constantes de formation déterminées pour les carbonato-complexes (Tableau 12) montrent que le diastéréoisomère *rac*- $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$  est plus stable que le complexe  $[\text{Cu}(\text{méso-LH}_4)(\text{CO}_3)]$ . La formation de ces carbonato-complexes s'accompagne de la perte d'une molécule d'eau dans la sphère de coordination du cuivre, par conséquent la liaison entre le cuivre et l'eau est plus forte dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{méso-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  qui est défavorisé. Ceci est confirmé par la comparaison des constantes d'acidité ( $\text{pK}_a$ ) des aqua-complexes **9**. En effet le complexe  $[\text{Cu}(\text{méso-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9a**) est plus acide que le diastéréoisomère racémique (**9b** et **9c**) ce qui montre encore une fois que la liaison cuivre/ $\text{H}_2\text{O}$  est plus forte pour l'aqua-complexe  $[\text{Cu}(\text{méso-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .

Tableau 12. Constantes de formation des complexes  $\text{Cu}/\text{LH}_4$ 

Complexes	Equilibres	log K ( $\mu = 0.7 \text{ M}$ )	
		<i>rac</i>	<i>méso</i>
$[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$	$[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CO}_3 / [\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.24*	3.01*
$[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{OH})]$	$[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{OH} / [\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.15	5.39

\* limite d'erreur  $\pm 0.2$  unité logarithmique

Pour la détermination des constantes  $K_f$  des carbonato-complexes, nous avons émis l'hypothèse que l'hydrogénocarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) se coordonne faiblement au cuivre. Cette hypothèse est vérifiée par l'absence d'une variation systématique des valeurs de  $K_f$  déterminées. Dans le cas contraire, une diminution progressive des valeurs des constantes de

formation  $K_f$  aurait été observée. D'ailleurs, à notre connaissance, peu d'hydrogéno-carbonato-complexes ont été mis en évidence. En général, ils sont considérés comme étant peu stables et faiblement présents en solution [182-185]. Les carbonato-complexes de cuivre décrits dans la littérature sont en général des complexes polynucléaires dans lesquels le carbonate présente un mode de coordination de type  $\mu_1$  et  $\mu_2$  avec chaque entité cuivre/ligand [186-189]. Pour les carbonato-complexes de cuivre contenant un ligand tridenté, l'ion métallique est en général dans un environnement pentacoordonné [190-193]. D'autre part, l'analyse structurale du polymère  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)]_3(\text{SO}_4)_3[\text{acide(-)di-O-O'-}p\text{-totuyl-L-tartrique}]_n$  [52] montre que l'ion métallique est pentacoordonné et est lié un ligand  $\text{LH}_4$  et à deux ions sulfate pontants (Figure 13).

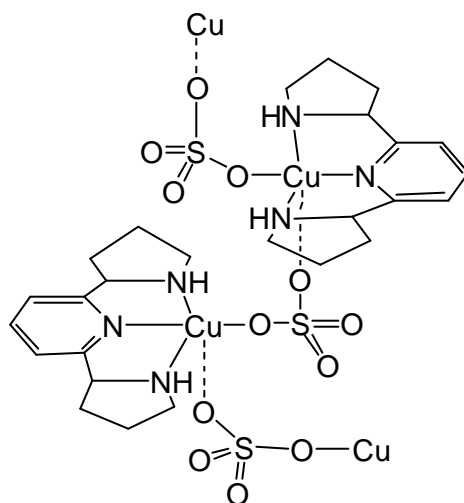


Figure 13. Schématisation du polymère  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)]_3(\text{SO}_4)_3[\text{acide(-)di-O-O'-}p\text{-totuyl-L-tartrique}]_n$  [52]

Un ion sulfate se situe en position trans du fragment pyridine du ligand  $\text{LH}_4$ , et l'autre en position apicale par rapport au plan  $\text{N}_3\text{O}$ . Sur la base des données de la littérature et de la structure moléculaire de ce polymère  $\text{Cu}/\text{LH}_4$ , nous proposons les structures présentées à la Figure 14 pour les carbonato-complexes en solution.

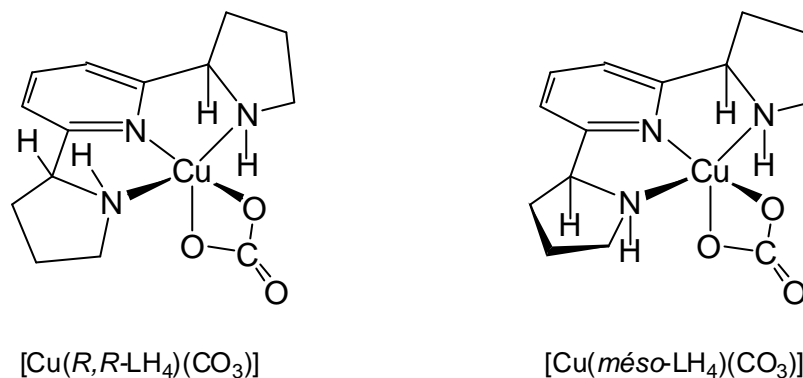


Figure 14. Structures proposées pour les carbonato-complexes  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$

A partir du  $\text{pK}_a$  des aqua-complexes et des constantes de formation des aqua-complexes et des carbonato-complexes (Tableau 11 et 12), nous avons calculé pour une concentration en tampon carbonate donnée ( $c = 0.02 \text{ M}$ ), la répartition des complexes  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (9),  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{OH})]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$  en fonction du pH pour chacun des diastéréoisomères (Figure 15). D'après ces calculs, nous constatons que la formation des carbonato-complexes augmente jusqu'à la valeur de  $\text{pH} = 9.2$ , puis diminue.

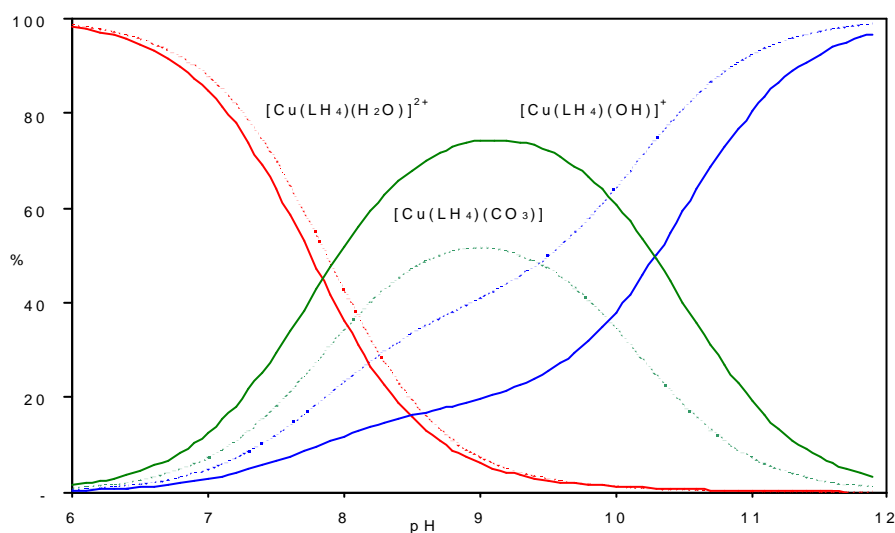
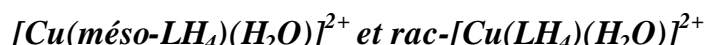


Figure 15. Répartition en fonction du pH des espèces racémique (—) et méso (----) des complexes de cuivre  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{OH})]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$ .  
 $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}} = 0.02 \text{ M}$ ,  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Pour une concentration plus élevée en tampon carbonate, les courbes relatives aux carbonato-complexes s'élargissent de part et d'autre du maximum qui se situe toujours à pH = 9.2. A partir de cette valeur (pH = 9.2), la formation en hydroxy-complexes devient prédominante, ce qui entraîne une diminution de la concentration en carbonato-complexes.

### 3.1.2 Séparation des diastéréoisomères via les complexes de cuivre :



Nous avons mis en évidence que, suivant les conditions et la valeur du pH d'une solution les complexes de cuivre Cu/LH<sub>4</sub> peuvent être présents sous trois formes : [Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, [Cu(LH<sub>4</sub>)(OH)]<sup>+</sup> et [Cu(LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)]. Sur la base de ces résultats nous avons séparé les diastéréoisomères [Cu(més-o-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9a**) et rac-[Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9b** et **9c**) par chromatographie sur résine échangeuse de cations SP Séphadex C25 (SP-C25) suivant deux méthodes. L'une tient compte de la différence de stabilité des diastéréoisomères des carbonato-complexes [Cu(LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)], et l'autre de la différence d'acidité des aqua-complexes [Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9**) (Tableau 13).

Tableau 13. Constantes d'acidité et constantes de formation des complexes Cu/LH<sub>4</sub>

Complexes	Equilibres	log K (μ = 0.7 M)	
		<i>rac</i>	<i>més</i> <i>o</i>
[Cu(LH <sub>4</sub> )(OH)] <sup>+</sup>	H · [Cu(LH <sub>4</sub> )(OH)] / [Cu(LH <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	8.85	8.61
[Cu(LH <sub>4</sub> )(CO <sub>3</sub> )]	[Cu(LH <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)] · CO <sub>3</sub> / [Cu(LH <sub>4</sub> )(CO <sub>3</sub> )] · H <sub>2</sub> O	3.24	3.01

### 1<sup>ère</sup> méthode de séparation : Stabilité relative des carbonato-complexes

Cette séparation effectuée sur une colonne échangeuse de cations Séphadex (SP-C25, Na<sup>+</sup>) nécessite des conditions qui favorisent la formation du carbonato-complexe *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)] plus stable que le diastéréoisomère [Cu(*méso*-LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)]. Nous avons ainsi déterminé les conditions optimales de cette séparation en calculant le facteur de séparation **f** (Figure 15) qui combine d'une part l'influence de la différence relative de la concentration deux diastéréoisomères (?) et d'autre part celle la concentration totale des espèces présentes.

$$? = \{ [rac] - [méso] / c \} \times 100$$

$$f = ( [rac] - [méso] ) \times ( [rac] + [méso] ) / c^2$$

$c$  = concentration totale de [Cu(*méso*-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9a**) et *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9b** et **9c**)

[*rac*] = concentration de *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)]

[*méso*] = concentration de [Cu(*méso*-LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)]

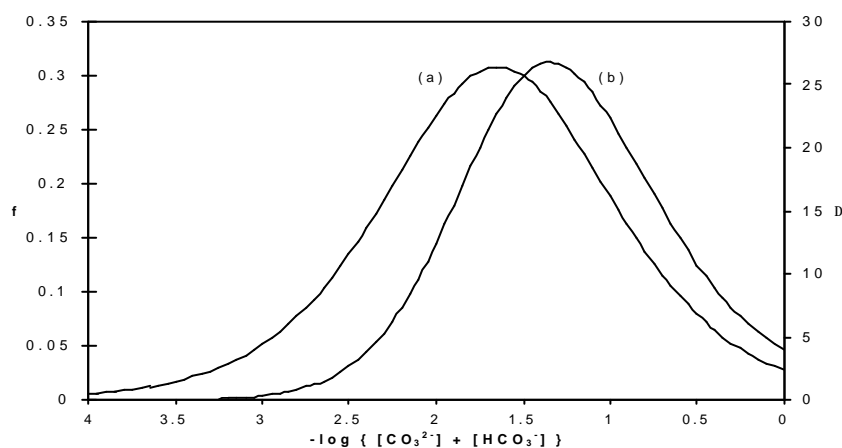


Figure 16. Différence relative des concentrations des carbonato-complexes ? (a) ; variation du facteur **f** (b). pH = 9.20, { [Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> } = 1 · 10<sup>-3</sup> M

Les graphes de la Figure 16 représentent les valeurs de  $\alpha$  et de  $f$  à pH constant (pH = 9.2) ; cette valeur de pH a été déterminée précédemment comme étant le pH optimal pour la formation des carbonato-complexes (Figure 15).

Tableau 14. Concentrations optimales en carbonate déduites de  $\alpha$  et de  $f$

	$\alpha$ (max)	$f$ (max)
$\{ [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \}_{\text{optimale}}$	$1.25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$2.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Nous constatons, que la valeur de  $f$  maximale se situe à une concentration en carbonate ( $2.6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) deux fois supérieure à celle qui permet d'avoir une différence de concentration maximale entre les diastéréoisomères (Tableau 14). Nous avons donc réalisé cette séparation en utilisant une solution dont la concentration en carbonate se situe entre ces deux maxima ( $c = 0.02 \text{ M}$ ).

Après fixation sur la résine échangeuse de cations du mélange des diastéréoisomères, la séparation des complexes  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  et  $\text{rac-}[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  est réalisée par élution d'une solution carbonate de concentration 0.02 M. Pour une telle concentration notre solution a un pH = 9.75. La première fraction collectée correspond au diastéréoisomère  $\text{rac-}[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$  et la deuxième au complexe  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{CO}_3)]$ .

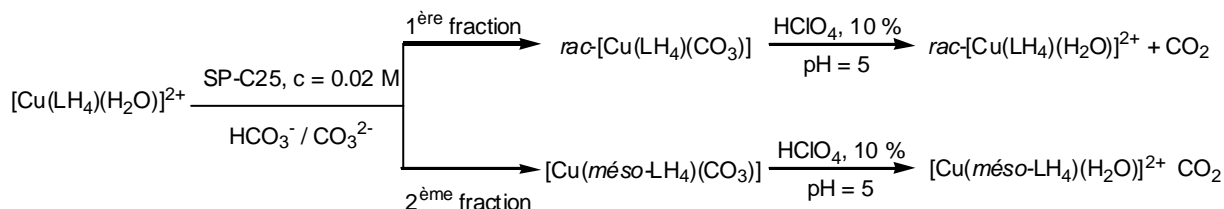


Schéma 4. Séparation des diastéréoisomères en utilisant un tampon carbonate

Les deux fractions des carbonato-complexes ainsi récupérées sont acidifiées avec une solution d'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>, 10 %) et dégazées afin d'éliminer le carbonate sous forme de CO<sub>2</sub>. Les aqua-complexes [Cu(*méso*-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> et *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> sont alors obtenus sous forme de sels de perchlorate avec un rendement quantitatif (Schéma 4).

### **2<sup>ème</sup> méthode de séparation: Acidité relative des aqua-complexes**

Cette deuxième méthode met en jeu la différence d'acidité des aqua-complexes. Les valeurs des pK<sub>a</sub> montrent que le diastéréoisomère [Cu(*méso*-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> est plus acide que le *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> et conduit donc plus facilement à la formation du monocation [Cu(LH<sub>4</sub>)(OH)]<sup>+</sup> (Tableau 15). Avec une valeur de pH de 8.35 correspondant à pH = ½ [pK<sub>a</sub>(*méso*) + pK<sub>a</sub>(*rac*)] ; la proportion en complexe [Cu(*méso*-LH<sub>4</sub>)(OH)]<sup>+</sup> est de 55.1 % alors que celle en *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(OH)]<sup>+</sup> est de 42 % pour une concentration totale des deux diastéréoisomères identiques.

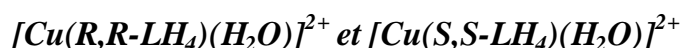
Tableau 15. Constantes d'acidité des diastéréoisomères de [Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>

Complexes	Equilibre	Log K (μ = 0.1 M)	
		<i>rac</i>	<i>méso</i>
[Cu(LH <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	H•[Cu(LH <sub>4</sub> )(OH)] / [Cu(LH <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	8.49	8.26

Après fixation des aqua-complexes de cuivre sur une colonne de résine Séphadex SP-C25 (Na<sup>+</sup>), nous avons effectué la séparation des diastéréoisomères en utilisant une solution tampon borate (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, pH = 8.35, c = 0.1 M) comme éluant. Contrairement à la séparation réalisée avec le tampon carbonate, nous collectons dans la première fraction le complexes [Cu(*méso*-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> et dans la deuxième le diastéréoisomère *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>. Ce résultat concorde tout à fait avec l'ordre des constantes d'acidité.



### 3.1.3 Dédoublément des énantiomères via les complexes de cuivre :



La résolution chirale du mélange *racémique*,  $\text{rac-}[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9b** et **9c**) est réalisée par chromatographie sur colonne de résine échangeuse de cations SP-C25, en utilisant comme éluant une solution anionique énantiomériquement pure. Le principe de ce dédoublément est basé sur la formation énantiosélective de paires d'ions ou de complexes entre les énantiomères cationiques du mélange à dédoubler et l'éluant anionique chiral qui est en général un énantiomère pur de l'acide tartrique ou d'un de ses dérivés. Cette séparation qui est basée sur des affinités électroniques et énantiosélectives a surtout été appliquée pour des complexes de ruthénium et de cobalt [194-195].

Dans notre cas, le dédoublément des complexes,  $[\text{Cu}(\text{R,R-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9b**) et  $[\text{Cu}(\text{S,S-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9c**) est réalisé en utilisant une solution de *L*-tartrate ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $c = 0.05 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 5$ ) comme éluant. Nous avons le meilleur dédoublément lorsque la solution de tartrate a une concentration relativement faible ( $c = 0.05 \text{ M}$ ) et que l'élution est réalisée rapidement. De ces observations, nous en déduisons que cette séparation est certainement due à la formation énantiosélective de tartrato-complexes  $\text{Cu/LH}_4/\text{tartrate}$  (Schéma 6).

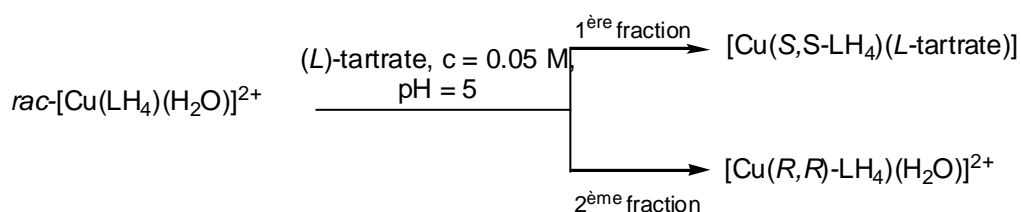


Schéma 6. Dédoublément des énantiomères de  $\text{rac-}[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9b** et **9c**)

La première fraction collectée est fortement enrichie ( $ee > 90 \%$ ) en énantiomère  $[\text{Cu}(\text{S,S-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  et la deuxième en  $[\text{Cu}(\text{R,R-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . Après élimination du tartrate,

l'excès énantiomérique (ee) des deux fractions est déterminé par spectrométrie et par dichroïsme circulaire (CD). Les énantiomères  $[\text{Cu}(\text{R,R-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9b**) et  $[\text{Cu}(\text{S,S-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9c**) sont cristallisés quantitativement sous forme de sels de perchlorate. Une recristallisation permet d'obtenir quantitativement des cristaux de grande pureté optique ( $p_o = 99\text{-}100\%$ ). Les spectres CD des énantiomères sont représentés à la Figure 17.

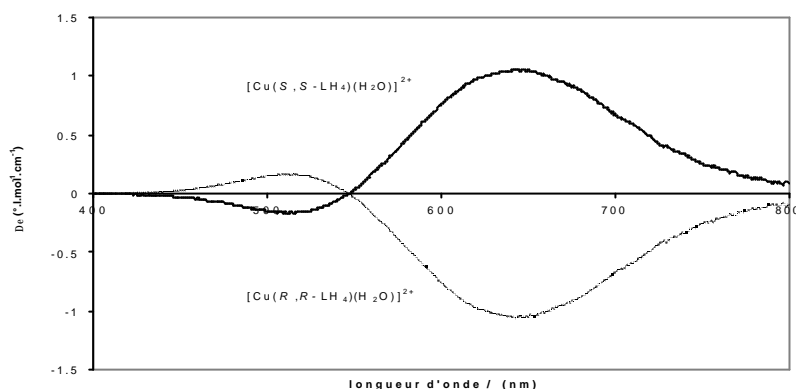


Figure 17: Spectres CD de  $[\text{Cu}(\text{R,R-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9b**) et  $[\text{Cu}(\text{S,S-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9c**)

### 3.1.4 Libération et isolement des isomères de $\text{LH}_4$

Une réaction de substitution permet la décomplexation du ligand  $\text{LH}_4$  de la sphère de coordination du cuivre. L'addition d'acide *trans*-1,2-diaminocyclohexane- $N,N,N',N'$ -tétracétique ( $\text{H}_4\text{cdta}$ ) à une solution aqueuse de  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  engendre la formation du complexe plus stable  $[\text{Cu}(\text{cdta})]^{2-}$  ( $\text{Log } K_f = 21.9$ ) permettant ainsi la libération du ligand  $\text{LH}_4$  sous sa forme protonée  $\text{HLH}_4^{2+}$ . La réaction peut être contrôlée par spectrométrie et par CD pour les isomères chiraux. La longueur d'onde du maximum se situe à  $\lambda_{\text{max}} = 721\text{ nm}$  pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{cdta})]^{2-}$  alors que la longueur d'onde du maximum des complexes de départ  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9**) est à  $\lambda_{\text{max}} = 624\text{ nm}$ .

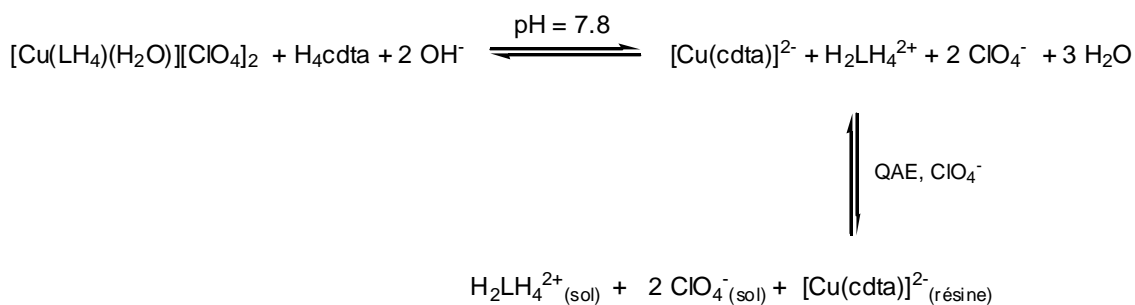


Schéma 7. Libération du ligand LH<sub>4</sub>

Lorsque la substitution est quantitative, le mélange réactionnel est élué sur une colonne de résine échangeuse d'anions de type QAE chargée en ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Le complexe [Cu(cdta)]<sup>2-</sup> formé se fixe sur celle-ci et le composé protoné dicationique H<sub>2</sub>LH<sub>4</sub><sup>2+</sup> est récupéré dans l'éluat (Schéma 7). Les trois isomères de LH<sub>4</sub> sont alors obtenus sous forme de sel de perchlorate *méso*-H<sub>2</sub>LH<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (*R,R*)-H<sub>2</sub>LH<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et (*S,S*)-H<sub>2</sub>LH<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. La structure moléculaire de l'isomère *méso*-H<sub>2</sub>LH<sub>4</sub><sup>2+</sup> présentée à la Figure 18, est obtenue à partir de monocristaux de sel de perchlorate recristallisés dans l'eau à 4°C.

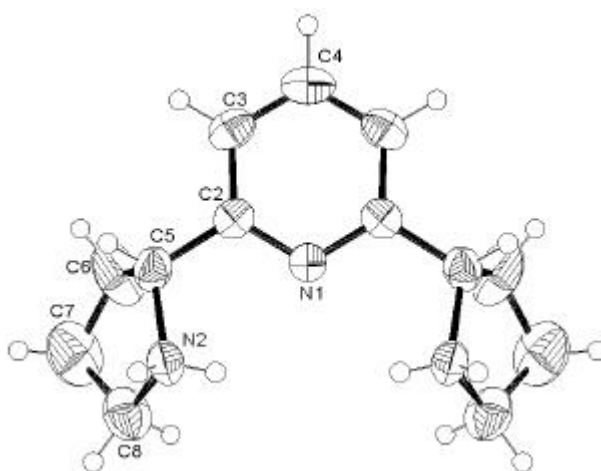


Figure 18. Structure moléculaire du *méso*-H<sub>2</sub>LH<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

L'analyse cristallographique révèle que la molécule possède une symétrie C<sub>2v</sub> dont le plan de symétrie passe par les atomes C(4) et N(1) perpendiculairement au fragment pyridyle. Les longueurs de liaisons et des angles sont répertoriées dans le Tableau 16.

Tableau 16. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) pour *méso*-H<sub>2</sub>LH<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

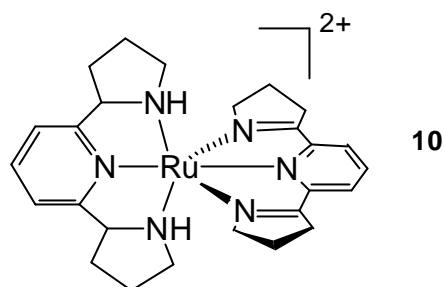
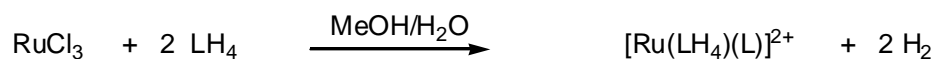
C(4)-C(3)	1.371(4)	C(6)-C(7)	1.482(7)
C(3)-C(2)	1.384(4)	C(7)-C(8)	1.473(7)
C(2)-N(1)	1.337(4)	C(8)-N(2)	1.499(5)
C(2)-C(5)	1.496(5)	C(5)-N(2)	1.496(4)
C(5)-C(6)	1.537(5)		
N(1)-C(2)-C(3)	122.4(3)	C(5)-N(2)-C(8)	109.4(3)
N(1)-C(2)-C(5)	117.5(3)	N(2)-C(8)-C(7)	103.7(4)
C(2)-C(5)-N(2)	111.9(3)	C(8)-C(7)-C(6)	105.2(4)
C(2)-C(5)-C(6)	114.4(3)	C(7)-C(6)-C(5)	103.8(3)
C(6)-C(5)-N(2)	102.9(3)		

## 3.2 Coordination du ligand LH<sub>4</sub>

### 3.2.1. Synthèse et caractérisation des complexes de ruthénium:



La réaction des trois isomères, (*R,S*)-LH<sub>4</sub> (*méso*), (*R,R*)-LH<sub>4</sub> et (*S,S*)-LH<sub>4</sub> avec le trichlorure de ruthénium RuCl<sub>3</sub> conduit à la formation des trois complexes [Ru(*méso*-LH<sub>4</sub>)(L)]<sup>2+</sup> (**10a**), [Ru(*R,R*-LH<sub>4</sub>)(L)]<sup>2+</sup> (**10b**) et [Ru(*S,S*-LH<sub>4</sub>)(L)]<sup>2+</sup> (**10c**) contenant L = 2,6-bis(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyridine qui correspond à la di-imine résultant de la déshydrogénation du composé de départ LH<sub>4</sub>. Ces composés sont solubles dans des solvants protiques ou polaires tels que le méthanol, l'éthanol et l'acétonitrile. Les composés **10a**, **10b** et **10c** sont obtenus sous forme de sels de perchlorate et sont cristallisés dans le méthanol par évaporation lente à température ambiante.



L'analyse cristallographique des diastéréoisomères  $[\text{Ru}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10a**) et  $\text{rac-}[\text{Ru}(\text{LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10b** et **10c**) a révélé que ces complexes ont une géométrie octaédrique et que les deux ligands  $\text{LH}_4$  et  $\text{L}$  sont dans une conformation méridionale. Les deux atomes d'azote pyridyles [N(2) et N(5)] se situent de part et d'autre du plan équatorial [N(1)-N(3)-N(4)-N(6)] qui est occupé par les 4 atomes d'azote pyrrolidinyles (les deux amino-azotes et les deux imino-azotes).

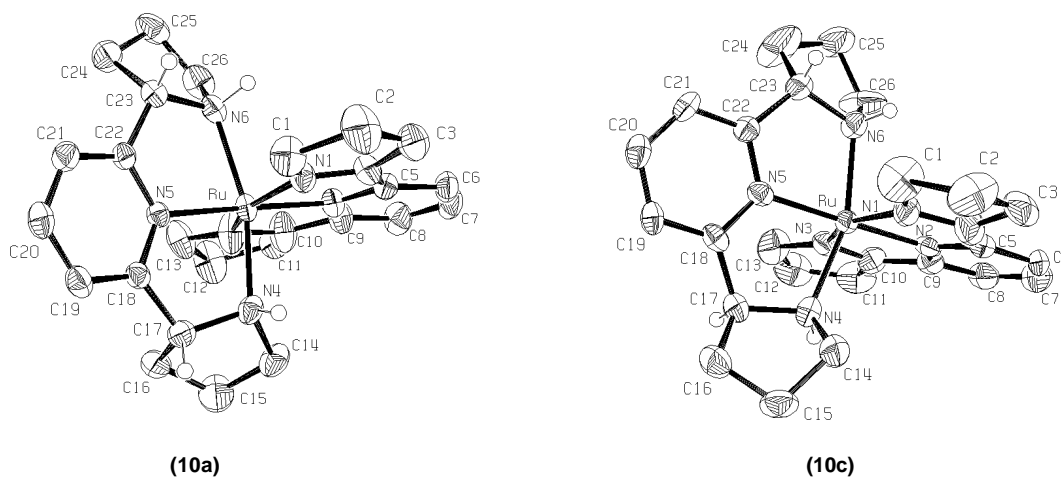


Figure 19. Structures moléculaires des complexes (**10a**) et (**10c**)

Tableau 17. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) de  $[\text{Ru}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10a**)

Ru-N(2)	1.973(3)	C(4)-N(1)	1.308(5)	C(17)-N(4)	1.502(4)
Ru-N(5)	2.016(3)	C(1)-N(1)	1.457(5)	C(14)-N(4)	1.504(4)
Ru-N(1)	2.059(3)	C(10)-N(3)	1.368(6)	C(23)-N(6)	1.514(5)
Ru-N(3)	2.109(4)	C(13)-N(3)	1.436(4)	C(26)-N(6)	1.498(5)
Ru-N(4)	2.141(3)	C(4)-C(5)	1.453(6)	C(17)-C(18)	1.507(5)
Ru-N(6)	2.144(3)	C(10)-C(9)	1.469(6)	C(23)-C(22)	1.499(5)
	N(2)-Ru-N(5)	172.60		N(1)-Ru-N(4)	90.67(11)
	N(1)-Ru-N(3)	156.19(14)		N(4)-Ru-N(6)	159.68(11)
	N(2)-Ru-N(1)	78.56(13)		N(5)-Ru-N(4)	79.63(10)
	C(5)-C(4)-N(1)	117.0(3)		C(18)-C(17)-N(4)	111.0(3)
	C(9)-C(10)-N(3)	115.2(4)		C(22)-C(23)-N(6)	112.9(3)

Pour chacun des complexes, nous constatons que le fragment pyridine est plus proche du centre métallique que les unités pyrrolidines des ligands, L et LH<sub>4</sub>. Par exemple, pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  nous avons des longueurs de liaisons M-N<sub>pyridyl</sub> plus courtes [Ru-N(2) 1.973(3) Å pour L ; Ru-N(5) 2.016(3) Å pour LH<sub>4</sub>] que les longueurs de liaisons M-N<sub>pyrrolyl</sub> [Ru-N(1) 2.059(3) Å, Ru-N(3) 2.109(4) Å pour L ; Ru-N(4) 2.141(3) Å, Ru-N(6) 2.144(3) Å pour LH<sub>4</sub>]. D'autre part, les longueurs des liaisons M-N [Ru-N(1) ; Ru-N(2) et Ru-N(3)] sont plus courtes pour la di-imine L que les longueurs des liaisons de la di-amine LH<sub>4</sub> [Ru-N(4) ; Ru-N(5) et Ru-N(6)]. L'angle d'ouverture entre les fragments pyridyle/pyrrolyle est plus grand pour le ligand L que pour le ligand LH<sub>4</sub>. Pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  nous avons des angles de 112.9(3)° et 111.0(3)° respectivement C(22)-C(23)-N(6) et C(22)-C(23)-N(6) pour LH<sub>4</sub> et 115.2(4)° et 117.0(3)° respectivement C(5)-C(4)-N(1) et C(9)-C(10)-N(3) pour L.

Tableau 18. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) de  $[\text{Ru}(\text{S,S-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10c**)

Ru-N(2)	1.954(5)	C(4)-N(1)	1.334(9)	C(17)-N(4)	1.499(9)
Ru-N(5)	2.004(5)	C(1)-N(1)	1.436(8)	C(14)-N(4)	1.598(10)
Ru-N(1)	2.065(5)	C(10)-N(3)	1.338(8)	C(23)-N(6)	1.508(8)
Ru-N(3)	2.067(5)	C(13)-N(3)	1.431(8)	C(26)-N(6)	1.478(9)
Ru-N(4)	2.099(5)	C(4)-C(5)	1.421(10)	C(17)-C(18)	1.511(9)
Ru-N(6)	2.115(6)	C(10)-C(9)	1.446(10)	C(23)-C(22)	1.512(9)
N(2)-Ru-N(5)	178.9(2)	N(1)-Ru-N(4)	94.0(2)		
N(1)-Ru-N(3)	156.9(2)	N(4)-Ru-N(6)	160.2(2)		
N(2)-Ru-N(1)	78.5(2)	N(5)-Ru-N(4)	80.6(2)		
C(5)-C(4)-N(1)	118.5(6)	C(18)-C(17)-N(4)	112.0(6)		
C(9)-C(10)-N(3)	117.5(6)	C(22)-C(23)-N(6)	112.0(6)		

La synthèse des complexes chiraux  $[\text{Ru}(\text{R,R-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10b**) et  $[\text{Ru}(\text{S,S-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10c**) est réalisée sans perte de chiralité à partir des énantiomères  $(\text{R,R-LH}_4)$  et  $(\text{S,S-LH}_4)$ . En plus de la structure moléculaire, ces complexes ont été caractérisés par leurs spectres CD respectifs (Figure 20).

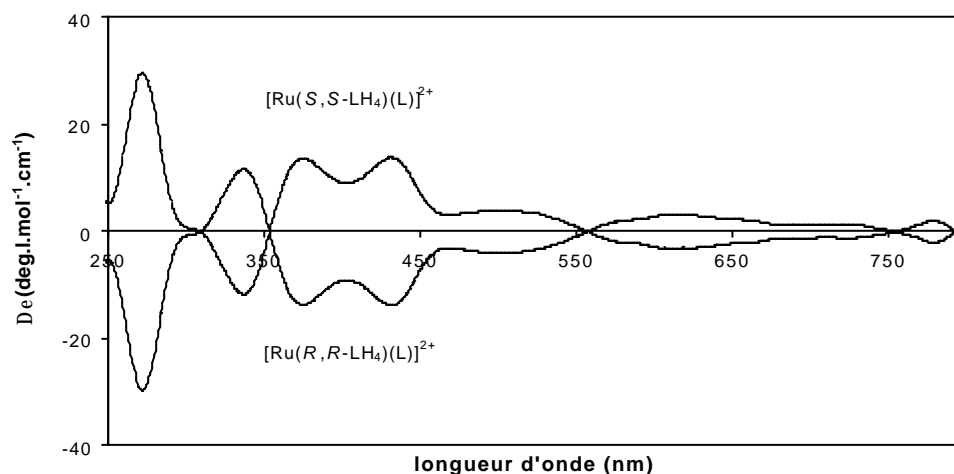


Figure 20. Spectres CD de  $[\text{Ru}(\text{R,R-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10b**) et  $[\text{Ru}(\text{S,S-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10c**)

Les complexes de ruthénium  $[\text{Ru}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10a**),  $[\text{Ru}(\text{R,R-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10b**) et  $[\text{Ru}(\text{S,S-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10c**) que nous avons présentés contiennent un ligand di-amine  $\text{LH}_4$  et un ligand di-imine  $\text{L}$  qui est issu de l'oxydation du ligand de départ  $\text{LH}_4$ . L'oxydation d'amine coordonnée en engendrant des imino-complexes, a été largement étudiée pour différents métaux de transition tels que le fer [196-197], le nickel [198], l'osmium [199-200], et le ruthénium [201-205]. Par exemple, les amino-complexes  $[\text{Ru}(\text{tame})_2]^{3+}$  [ $\text{tame} = 1,1,1$ -tris(aminométhyl)éthane] [207],  $[\text{Ru}(\text{en})_3]^{3+}$  [ $\text{en} = 1,2$ -éthanediamine] [208-209] et  $[\text{Ru}(\text{sar})]^{3+}$  [ $\text{sar} = 3,6,10,13,16,19$ -hexaazabicyclo[6.6.6]icosane] [210], ont conduit respectivement aux imino-complexes  $[\text{Ru}(\text{imtame})(\text{tame})]^{2+}$  [ $\text{imtame} = 1,1,1$ -bis(aminométhyl)-1-(iminométhyl)éthane],  $[\text{Ru}(\text{imen})(\text{en})_2]^{3+}$  [ $\text{imen} = 2$ -aminoéthanimine],  $[\text{Ru}(\text{imsar})]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{imsar})]^{2+}$  [ $\text{imsar} = 3,6,10,13,16,19$ -hexaazabicyclo-2,3-(dihydro-2*H*)-[6.6.6]icosane], respectivement.

Sargeson *et al.* ont étudié par spectroscopie et par électrochimie les différentes étapes de cette réaction d'oxydation d'amines coordonnées pour les complexes  $[\text{Ru}(\text{sar})]^{3+}$  et  $[\text{Fe}(\text{sar})]^{3+}$  [196-197, 210]. Sur la base du mécanisme ainsi élaboré par Sargeson, la formation des complexes  $[\text{Ru}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10a**),  $[\text{Ru}(\text{R,R-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10b**) et  $[\text{Ru}(\text{S,S-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10c**) serait réalisée par la succession de quatre types de réactions : déprotonation, dismutation, transfert de charge et oxydation. La première étape (i) correspond à la déprotonation d'une fonction amine du complexe  $\text{Ru(III)}$ -di-amine, suivie d'une dismutation (ii) formant les complexes  $\text{Ru(II)}$  et  $\text{Ru(IV)}$ . L'espèce  $\text{Ru(IV)}$  obtenue permet une réaction de transfert d'électron du ligand vers le centre métallique engendrant la formation du complexe  $\text{Ru(II)}$ -mono-imine (iii). Ce complexe  $\text{Ru(II)}$ -mono-imine est alors oxydé (iv) pour donner un complexe  $\text{Ru(III)}$ -mono-imine qui subira successivement les étapes de déprotonation (v), de dismutation (vi) et de transfert de charge (vii), entraînant la formation des complexes

Ru(II)-di-imine,  $[\text{Ru}(\text{LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (Schéma 8). Cependant ce mécanisme n'est pas entièrement satisfaisant pour expliquer la formation de nos complexes  $[\text{Ru}(\text{LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10**).

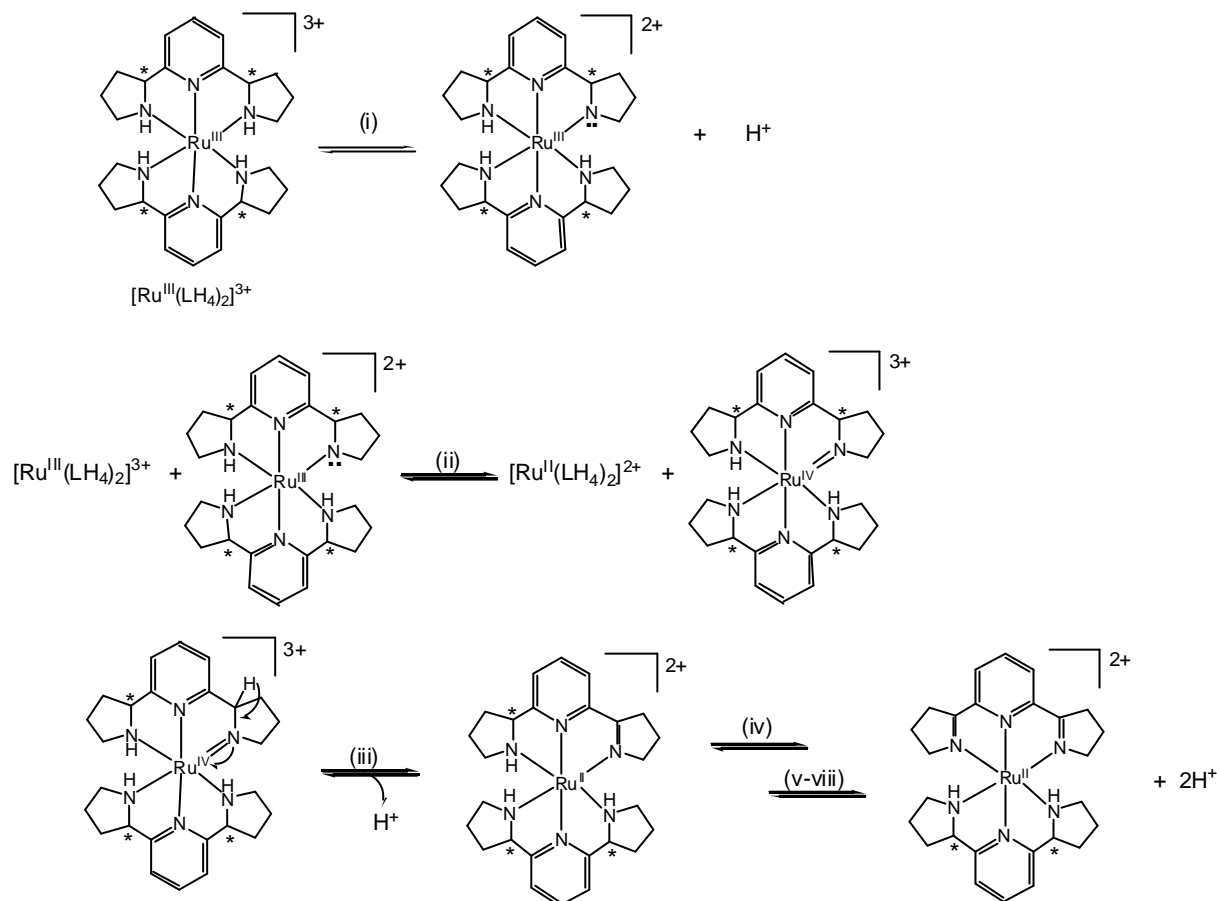


Schéma 8. Mécanisme de la formation des complexes  $[\text{Ru}(\text{LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10**) par analogie au mécanisme de Sargeson

Tout d'abord, à partir des ligands énantiomériquement purs, nous obtenons les complexes chiraux correspondants sans perte de chiralité. Ce résultat ne peut s'expliquer par le mécanisme présenté ci-dessus, car toutes les réactions impliquées sont réversibles favorisant ainsi la racémisation des produits obtenus à partir des triamines  $\text{LH}_4$  chirales. En effet, dans ce mécanisme nous constatons que la formation de l'imine s'accompagne la perte d'un proton sur le carbone asymétrique. La réversibilité de cette étape aboutirait nécessairement à la racémisation du ligand. Deuxièmement, ce mécanisme décrit par analogie à celui de Sargeson

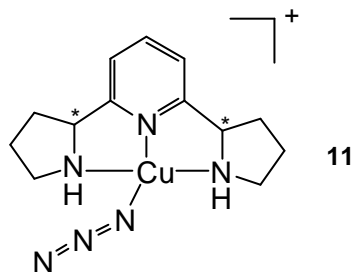
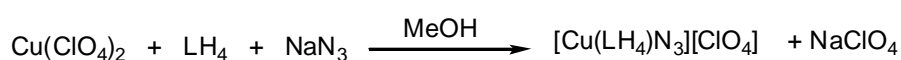


d'une seule entité LH<sub>4</sub> (car après coordination du deuxième ligand LH<sub>4</sub>, la déshydrogénation LH<sub>4</sub> ne peut avoir lieu car un transfert d'hydrure du ligand vers le centre métallique n'est plus possible). D'autre part, par ce mécanisme une racémisation du ligand chiral coordonné ne peut avoir lieu.

### 3.2.2. Synthèse et caractérisation des complexes d'azoture de cuivre:



La réaction des trois isomères, (R,S)-LH<sub>4</sub> (*més*o), (R,R)-LH<sub>4</sub> et (S,S)-LH<sub>4</sub> en présence de perchlorate de cuivre suivi d'azoture de sodium conduit à la formation des trois monocations [Cu(*més*o-LH<sub>4</sub>)(N<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**11a**), [Cu(R,R-LH<sub>4</sub>)(N<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**11b**) et [Cu(S,S-LH<sub>4</sub>)(N<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**11c**).



La structure moléculaire des deux isomères **11a** et **11c** a été résolue par radiocristallographie des sels de perchlorate. Ces structures ont montré que les complexes ont une géométrie plan-carré avec les longueurs de liaisons Cu-N<sub>pyridyl</sub> [Cu(1)-N(2) 1.921(5) Å et 1.943(2) Å] plus courtes que les longueurs de liaisons Cu-N<sub>pyrrolyl</sub> [Cu(1)-N(1) 2.027(4) Å et 2.045(18) Å et Cu(1)-N(3) 2.018(5) Å et 2.033(18) Å]. Ces deux structures sont comparables à celles obtenues pour les aqua-complexes [Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9**) [23] et sont similaires à des complexes d'azoture de cuivre analogues [211-212].

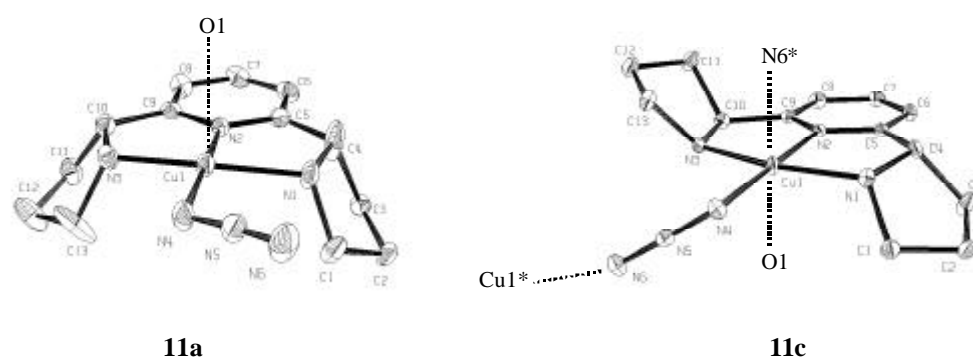


Figure 21. Structures moléculaires de  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{N}_3)]^+$  (**11a**) et  $[\text{Cu}(\text{S,S-LH}_4)(\text{N}_3)]^+$  (**11c**)

La structure moléculaire des complexes **11a** et **11c** révèle que la stéréochimie du ligand  $\text{LH}_4$  influence l'environnement du centre métallique. En effet, dans le cas du composé **11a** qui est constitué du ligand *més* $\text{o-LH}_4$ , le cuivre a un environnement pentacoordonné avec un ion perchlorate en position apicale [Cu-O(1) de 2.547(4) Å]. Par contre, pour le complexe **11c**, le centre métallique a un environnement octaédrique défini par un ligand  $\text{LH}_4$ , un ligand  $\text{N}_3$  [Cu-N(4) 1.974(2) Å], un ion perchlorate [Cu-O(1) 2.566(2) Å] et par un ligand  $\text{N}_3^*$  [Cu-N(6<sup>\*</sup>) 2.695(2) Å] appartenant à une autre unité  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{N}_3)]^+$ .

Tableau 19. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) de  $[\text{Cu}(\text{més}\text{o-LH}_4)(\text{N}_3)]^+$  (**11a**)

Cu-N(1)	2.027(4)	C(1)-N(1)	1.514(6)	N(1)-Cu-N(3)	163.9(2)
Cu-N(2)	1.921(5)	C(4)-C(5)	1.486(10)	N(1)-Cu-N(2)	82.97(18)
Cu-N(3)	2.018(4)	C(10)-N(3)	1.483(7)	N(3)-Cu-N(2)	82.78(17)
Cu-N(4)	1.953(5)	C(13)-N(3)	1.489(8)	N(2)-Cu-N(4)	175.7(2)
Cu-O(1)	2.547(4)	C(10)-C(9)	1.519(6)	Cu-N(4)-N(5)	119.4(3)
C(4)-N(1)	1.496(8)				

Tableau 20. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) de  $[\text{Cu}(\text{S,S-LH}_4)(\text{N}_3)]^+$  (**11c**)

Cu-N(1)	2.0451(18)	C(4)-N(1)	1.511(3)	N(1)-Cu-N(3)	165.3(8)
Cu-N(2)	1.943(2)	C(1)-N(1)	1.489(3)	N(1)-Cu-N(2)	82.59(8)
Cu-N(3)	2.033(18)	C(4)-C(5)	1.504(3)	N(3)-Cu-N(2)	82.72(8)
Cu-N(4)	1.974(2)	C(10)-N(3)	1.511(3)	N(2)-Cu-N(4)	177.70(8)
Cu-O(1)	2.566(2)	C(13)-N(3)	1.497(3)	Cu-N(4)-N(5)	116.6(15)
Cu-N(6 <sup>*</sup> )	2.695(2)	C(10)-C(9)	1.508(3)		

\* atome d'azote de l'azoture pontant coordonné à une deuxième unité  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{N}_3)]^+$

## Partie expérimentale

### 1 Techniques et méthodes d'analyse

#### *Techniques utilisées*

La synthèse des différents complexes a été effectuée en utilisant la technique des tubes de Schlenk. Pour les réactions sous pression telle que l'hydrogénation de L, nous avons employé des autoclaves de 100 ml comme réacteur.

La séparation des stéréoisomères des complexes de cuivre  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  est réalisée par chromatographie sur résine échangeuse de cations de type SP Séphadex C-25 (SP-C25) et chargée en  $\text{Na}^+$ . De même, la récupération du ligand  $\text{LH}_4$  de la sphère de coordination du cuivre se fait sur une résine échangeuse d'anions de type QAE chargée en  $\text{ClO}_4^-$ .

#### *Méthodes d'analyses*

##### Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires des composés ont été effectuées soit à l'Université de Genève soit à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich (ETHZ).

##### Analyses structurales aux rayons-X

Les mesures des monocristaux ont été effectuées par le Professeur H. Stoeckli-Evans et par le Docteur Bruno Therrien de l'Université de Neuchâtel.

L'analyse radiocristallographique du complexe **5** a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Stoe-Siemens AED2 [213] doté d'une radiation monochromatique Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$ ). Pour les complexes **1**, **2**, **4**, **6**, **7**, **8**, **10** et **11** les données

cristallographiques ont été collectées à l'aide d'un Stoe-Imaging Plate Diffractometer System [214] équipé d'un goniomètre mono-cercle et d'un monochromateur au graphite Mo-Ka ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  ;  $\omega$  oscillation).

Les structures moléculaires ont été résolues par méthodes directes ou par les méthodes de Patterson en utilisant les programmes SHELXS-97 [215] et affinées par "full matrix least squares on  $F^2$ " avec SHELXS-97 [216]. Les structures moléculaires des complexes ont été représentées à l'aide de ORTEP<sup>32</sup> [217].

### Spectres de masse

Les spectres de masse des complexes ont été réalisés à l'Université de Fribourg. Les expériences spéciales impliquant les complexes de fer  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  (**5**) et  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{3+}$  (**6**) ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de masse électrospray LCQ Finnigan à l'Université de Neuchâtel.

### Autres Analyses

Les autres mesures physico-chimiques sont réalisées avec les appareils répertoriés dans le Tableau 21.

Tableau 21. Appareils de mesure utilisés

Méthode d'analyse	Appareils utilisés
Spectrophotométrie	CARY 1E Varian
Dischroisme Circulaire	JASCO J-700
RMN ( $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ )	Gémini 200 MHz, Bruker 400 MHz
Infra-Rouge	FT-IR 1720X
Cyclo-Voltamétrie	BAS CV-50w

Les cyclo-voltammogrammes des complexes  $[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$  (**2**),  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$  (**3**) et  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  (**5**) sont effectués dans l'acétonitrile en utilisant comme électrolyte  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{PF}_6]$  ( $c = 0.10 \text{ M}$ ). Les mesures sont réalisées à l'aide d'une électrode de référence de type Ag/AgCl et d'une électrode de carbone.

## 2 Solvants et produits de départ

### *Solvants utilisés*

Tous les solvants standards ont été purifiés et séchés suivant la méthode de D. Perrin [218] et ensuite ils ont été stockés sous atmosphère d'azote.

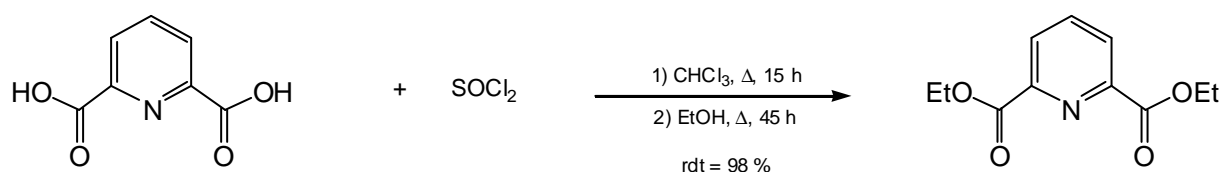
### *Produits de départs*

Les sels  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaClO}_4$  proviennent de la société Aldrich.  $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$  et  $\text{RhCl}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$  sont achetés chez Johnson Matthey. Le complexe  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$  est synthétisé suivant la méthode décrite dans la littérature [219].

## 3 Synthèse des ligands L et LH<sub>4</sub>

### 3.1 Synthèse de L

#### 3.1.1 Synthèse de la 2,6-(dicarboxylate de diethyl)pyridine



Dans un bicol de 250 ml sont placés 40 g (0.24 mol) d'acide diethyl-2,6-pyridine dicarboxylate, 50 ml (0.72 mol) de  $\text{SOCl}_2$  et 150 ml de  $\text{CHCl}_3$  anhydre. Le mélange réactionnel est porté à reflux une nuit, puis refroidi à température ambiante. L'évaporation du solvant et de  $\text{SOCl}_2$  se fait par distillation munie d'un piège contenant une solution de KOH (5 M) afin de neutraliser les vapeurs de HCl. Le résidu restant est placé dans un bain de glace et à l'aide d'une ampoule à brome, 330 ml d'éthanol absolu sont additionnés goutte à goutte. Après l'addition complète de l'éthanol, la solution est portée à reflux pendant 45 minutes. Le mélange résultant est évaporé jusqu'à un volume de 30 ml et refroidi à 4°C, ce qui provoque la précipitation du produit qui est filtré sur Büchner et lavé avec de l'éthanol refroidi (2 x 10 ml). Après distillation, le produit est obtenu avec un rendement de 98 % (52.5 g).

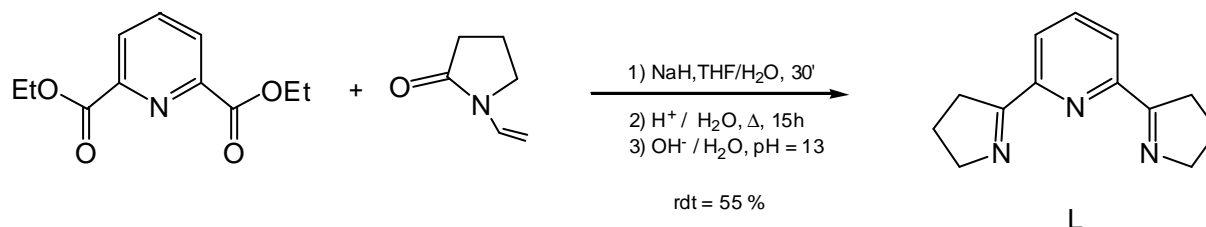
Formule brute :  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$

Rendement : 98 %

Masse molaire : 223.22 g/mol

$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : d 1.45 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), d 4.5 (q,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), d 8.05 (t,  $\text{CH}_{\text{para}}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), d 8.3 (d,  $\text{CH}_{\text{méta}}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ )

### 3.1.2 Synthèse de 2,6-bis(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)pyridine (L)

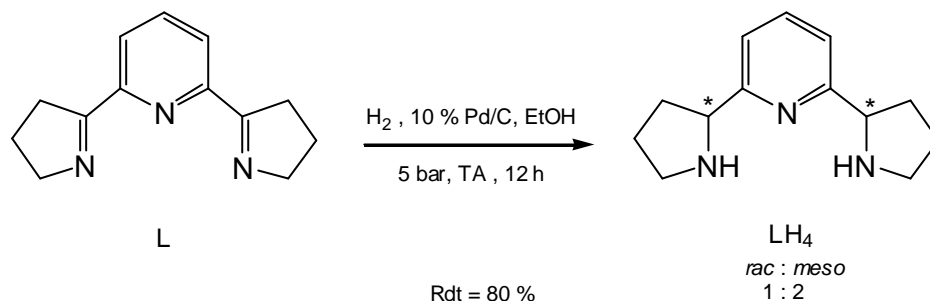


Dans un ballon de 1 litre, sont mélangés dans 150 ml de THF anhydre (séché sur Na/benzophénone) 20.55 g de NaH (11,31 g pur, 0.471 mol) et 36.6 g de N-vinylpyrrolidone-2 (0.33 mol). Le mélange est laissé 15 minutes sous agitation magnétique,



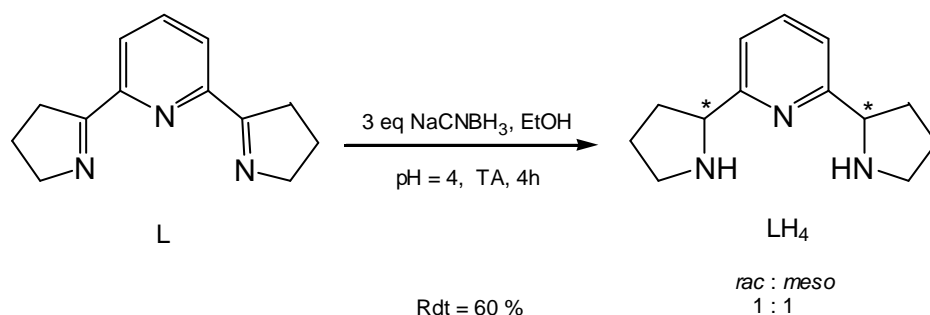
## 3.2 Synthèse de LH<sub>4</sub>

### 3.2.1 Par hydrogénation directe



5 g (23.5 mmol) de L sont dissous dans 60 ml d'éthanol absolu. La solution est placée dans un cylindre d'autoclave et 10 % en masse de Pd/C sont ajoutés. L'autoclave est alors chargé avec H<sub>2</sub> (5 bar.), et il est placé sur un agitateur magnétique et laissé à température ambiante pendant 10 heures. La solution est filtrée sur célite et le solvant est évaporé sous vide. Une huile incolore est obtenue avec un rendement de 80 % (4 g). Le mélange de diastéréoisomères est obtenu avec une proportion de *rac*-LH<sub>4</sub> : *méso*-LH<sub>4</sub> de 1 : 2

### 3.2.2 Par transfert d'hydrogène



A 2.54 g (12 mmol) de L, dissous dans 200 ml d'éthanol absolu sont ajoutés sous N<sub>2</sub> 2.21 g de NaCNBH<sub>3</sub> (35 mmol). Le pH de la solution est fixée à pH = 4 avec une solution de HCl (2 M) et le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 4 heures.

Le pH du mélange est ajusté à pH = 12 avec une solution de NaOH (2 M). La phase organique est alors extraite avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 15 ml), lavée avec une solution saturée de NaCl et séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le solvant est évaporé par rotavapor-rotatif, une huile incolore est obtenue avec un rendement de 60 % (1.55 g). Le mélange de diastéréoisomères est obtenu avec une proportion équimolaire de *rac*-LH<sub>4</sub> : *méso*-LH<sub>4</sub>.

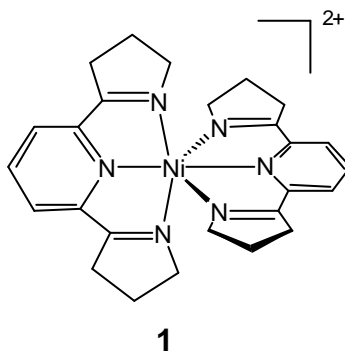
Formule brute : C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub> Masse molaire : 217.31 g/mol

<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : d 1.70 (m, CH<sub>2</sub>, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 1.80 (m, 2CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 2.15 (m, CH<sub>2</sub>, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 2.9 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 3.15 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 4.15 (t, CH, CH<sub>2</sub>CHN, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 4.9 (NH, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 7.2 (d, 2CH<sub>mé</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), d 7.55 (t, CH<sub>para</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N)

<sup>13</sup>C-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : d 26.05 (2CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 33.8 (2CH<sub>2</sub>, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 47.2 (2CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 63.5 (CH, NHCHCH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N), d 119.4 (2CH<sub>mé</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), d 136.6 (CH<sub>para</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), d 162.2 (C<sub>ortho</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N)

## 4 Synthèse des complexes contenant L

### 4.1 Synthèse de [NiL<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>



A une solution de 100 mg (0.28 mmol) de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O dans 10 ml d'acétone, sont ajoutés goutte à goutte 115 mg (0.56 mmol) de L préalablement dissous dans 5 ml d'éthanol absolu. Après 5 heures sous agitation à 25 °C, le volume de la solution est diminué à 5 ml, ce

qui provoque la précipitation d'un solide rose. Ce solide est ensuite isolé, séché sous vide et lavé trois fois avec 10 ml de diethyl ether. Le produit ainsi obtenu est dissout dans 5 ml d'acétonitrile et 52 mg de NaClO<sub>4</sub> dans 3 ml d'acétonitrile sont ajoutés. Le sel de perchlorate ainsi formé est isolé par filtration. La recristallisation du produit se fait par évaporation lente à température ambiante après dissolution du produit dans l'acétone. On obtient des cristaux bruns avec un rendement de 90 % (173 mg).

Formule brute : C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>NiN<sub>6</sub>O<sub>8</sub>

Rendement : 90 %

Masse molaire : 684.16 g/mol

Calculée pour C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>NiN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> · H<sub>2</sub>O

C, 44.47 ; H, 4.59 ; N, 11.97 %

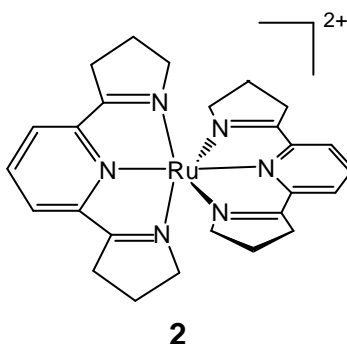
Trouvée pour C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>NiN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> · H<sub>2</sub>O

C, 44.95; H, 4.42; N, 11.71 %

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=N</sub>) : 1635

ESI-MS (m/z) : 242 [NiL<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

## 4.2 Synthèse de [RuL<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>



A une solution de 100 mg (0.38 mmol) de RuCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O dans 10 ml de méthanol absolu, sont ajoutés goutte à goutte 162 mg (0.76 mmol) de L préalablement dissous dans 5 ml d'éthanol absolu. Le mélange réactionnel est porté à reflux (5 heures) sous agitation magnétique, puis est refroidi à température ambiante. Une solution de NaClO<sub>4</sub> (95 mg) dans 3 ml de méthanol sont ajoutés, ce qui provoque la précipitation du sel de perchlorate [RuL<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

Le solide est alors isolé par filtration avec un rendement de 70 % (194 mg). La recristallisation du produit s'effectue dans le méthanol à -30°C.

Formule brute :  $C_{26}H_{30}Cl_2N_6O_8Ru$  Rendement : 70 %

Masse molaire : 726.53 g/mol

Calculée pour  $C_{26}H_{30}Cl_2N_6O_8Ru \cdot 2 H_2O$  C, 40.95; H, 4.49; N, 11.02 %

Trouvée pour  $C_{26}H_{30}Cl_2N_6O_8Ru \cdot 2 H_2O$  C, 41.11; H, 4.51; N, 9.84 %

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=N}$ ) : 1601 ESI-MS (m/z) : 264  $[RuL_2]^{2+}$

$^1H$ -RMN (200 MHz,  $CDCl_3$ ) : d 2.2 (q, 2 x  $2CH_2$ ,  $CH_2CH_2CH_2$ ,  $C_4H_6N$ ), d 3.15 (m, 2 x  $2CH_2$ ,  $CCH_2CH_2$ ,  $C_4H_6N$ ), d 3.55 (m, 2 x  $2CH_2$ ,  $CH_2CH_2N$ ,  $C_4H_6N$ ), d 8.2 (t, 2 x  $CH_{para}$ ,  $C_5H_3N$ ), d 8.4 (d, 2 x  $2CH_{méta}$ ,  $C_5H_3N$ )

### 4.3 Synthèse de $[CoL_2][ClO_4]_2$ et $[CoL_2][ClO_4]_3$

#### 4.3.1 Synthèse de $[CoL_2][ClO_4]_2$

A une solution de 38 mg (0.16 mmol) de  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  dans 10 ml d'acétone, sont ajoutés goutte à goutte, sous atmosphère inerte ( $N_2$ ), 70 mg (0.33 mmol) de L préalablement dissous dans 5 ml de dichlorométhane. Après 5 heures sous agitation à 25 °C, le volume de la solution est diminué à 5 ml, ce qui provoque la précipitation d'un solide rouge. Ce solide est ensuite isolé, séché sous vide et lavé trois fois avec 10 ml de diéther. Le produit ainsi obtenu est dissout dans acétonitrile (5 ml) et 40 mg de  $NaClO_4$  dans 3 ml d'acétonitrile sont ajoutés. Le sel de perchlorate ainsi formé est isolé par filtration avec un rendement de 80 % (88 mg).

Formule brute :  $C_{26}H_{30}Cl_2CoN_6O_8$  Rendement : 80 %

Masse molaire : 684.39 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=N}}$ ) : 1598, 1584

ESI-MS (m/z) : 242  $[\text{CoL}_2]^{2+}$

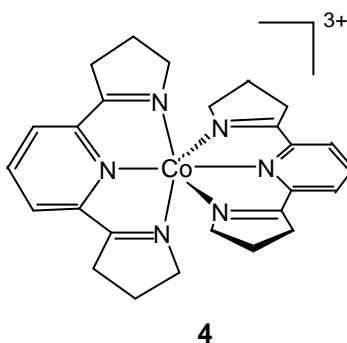
Calculée pour  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_8 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

C, 42.29; H, 4.42; N, 12.28 %

Trouvée pour  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_8 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

C, 42.11; H, 4.51; N, 11.84 %

#### 4.3.2 Synthèse de $[\text{CoL}_2][\text{ClO}_4]_3$



A une solution de 38 mg (0.16 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dans 10 ml d'acétone, sont ajoutés goutte à goutte 70 mg (0.33 mmol) de L préalablement dissout dans 5 ml de dichlorométhane. Après 5 heures sous agitation à 25 °C, le volume de la solution est diminué à 5 ml, ce qui provoque la précipitation d'un solide brun. Ce solide est ensuite isolé, séché sous vide et lavé trois fois avec 10 ml de diéther. Le produit ainsi obtenu est dissout dans acétonitrile (5 ml) et 40 mg de  $\text{NaClO}_4$  dans 3 ml d'acétonitrile sont ajoutés. Le sel de perchlorate ainsi formé est isolé par filtration avec un rendement de 70 % (88 mg). Le produit est dissous dans un mélange acétonitrile/dichlorométhane (1:1) et l'évaporation lente à température ambiante provoque la formation de cristaux orange de  $[\text{CoL}_2][\text{ClO}_4]_3$ .

Formule brute :  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{CoN}_6\text{O}_{12}$

Rendement : 70 %

Masse molaire : 783.84 g/mol

Calculée pour  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{CoN}_6\text{O}_{12}$

C, 39.84 ; H, 3.86 ; N, 10.72 %

Trouvée pour  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{CoN}_6\text{O}_{12}$

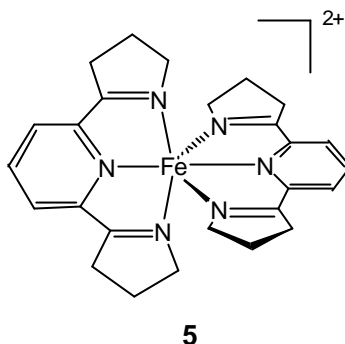
C, 39.54; H, 3.91; N, 10.64 %

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=N}}$ ) : 1598, 1584

ESI-MS (m/z) : 161  $[\text{CoL}_2]^{3+}$

#### 4.4 Synthèse de $[\text{FeL}_2][\text{ClO}_4]_2$ et $[\text{FeL}_2][\text{ClO}_4]_3$

##### 4.4.1 Synthèse de $[\text{FeL}_2][\text{ClO}_4]_2$



A une solution de 100 mg (0.42 mmol) de  $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dans 10 ml d'éthanol, sont ajoutés goutte à goutte 181 mg (0.85 mmol) de L préalablement dissous dans 5 ml d'éthanol absolu. La solution change de l'incolore au violet instantanément. Le volume de la solution est diminué à environ 5 ml, et l'addition d'une solution aqueuse (2 ml) de  $\text{NaClO}_4$  (105 mg) provoque la précipitation d'une poudre violette. Ce solide est isolé, séché sous vide et lavé deux fois avec 10 ml de diéthyl éther. Le produit est alors séché sous vide et est obtenu avec un rendement de 94 % (270 mg). Le produit est dissout dans un mélange acétone/éthanol (4:1) et une lente évaporation à température ambiante provoque la cristallisation quantitative du sel de perchlorate  $[\text{FeL}_2][\text{ClO}_4]_2$  sous forme de cristaux violets très foncés.

Formule brute :  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{FeN}_6\text{O}_8$

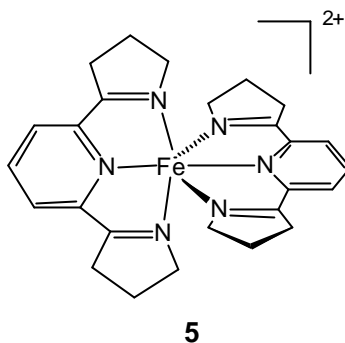
Rendement : 94 %

Masse molaire : 681.30 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=N}}$ ) : 1607

ESI-MS (m/z) : 581  $[\text{FeL}_2][\text{ClO}_4]^+$ , 241  $[\text{FeL}_2]^{2+}$

#### 4.4.2 Synthèse de $[FeL_2][FeCl_4]_2$



A une solution de 100 mg (0.37 mmol) de  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$  dans 10 ml d'acétonitrile, sont ajoutés goutte à goutte 179 mg (0.84 mmol) de L préalablement dissous dans 5 ml d'éthanol absolu. La solution change du jaune au rouge-violet. La solution est diluée avec 5 ml d'acétonitrile et 5 ml de diéthyl éther. Après une nuit à température ambiante le composé cristallise sous forme de  $[Fe(L_2)][FeCl_4]_2$  avec un rendement 40 % (130 mg).

Formule brute :  $C_{26}H_{30}Cl_8Fe_3N_6$

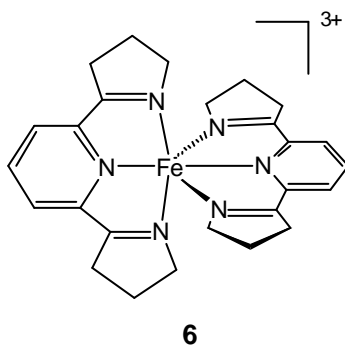
Rendement : 40 %

Masse molaire : 877.71 g/mol

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=N}$ ) : 1606

ESI-MS (m/z) : 241  $[FeL_2]^{2+}$

#### 4.4.3 Synthèse de $[FeL_2][ClO_4]_3$



A une solution de 100 mg (0.37 mmol) de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dans 10 ml d'acétone, sont ajoutés goutte à goutte 179 mg (0.84 mmol) de L préalablement dissous dans 5 ml d'un mélange éthanol/acétone (1 :2) sous bullage d'air comprimé afin d'éviter la réduction du Fe(III) en Fe(II). La couleur de la solution change du jaune au rouge. Après 15 minutes, l'addition de 93 mg de  $\text{NaClO}_4$  provoque la précipitation d'une poudre rouge. Le solide est alors isolé par filtration. La recristallisation un produit s'effectue dans l'acétone à 4 °C, et donne des cristaux rouges avec un rendement de 30 % (80 mg)

Formule brute :  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{FeN}_6\text{O}_{12}$

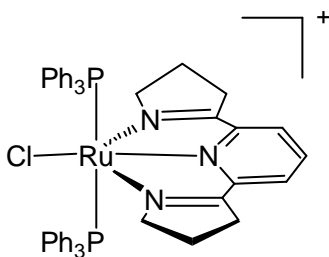
Rendement : 30 %

Masse molaire : 780.76 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=N}}$ ) : 1602

ESI-MS (m/z) : 214  $\{[\text{FeL}_2]^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}\}$ , 236  $\{[\text{FeL}_2]^{3+} + \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}\}$

#### 4.5 Synthèse de $[\text{Ru}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})][\text{BF}_4]$



7

A une solution de 100 mg (0.104 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$  dans 15 ml de dichlorométhane, sont ajoutés goutte à goutte 24 mg (0.11 mmol) de L préalablement dissous dans 5 ml dichlorométhane. La solution est placée sous agitation magnétique pendant 20 minutes. Un léger excès de  $\text{NaBF}_4$  (15 mg) est alors ajouté. Après 10 minutes, le volume de la solution est diminué à environs 5 ml et l'addition de diéthyl d'éther (3 ml) provoque la formation d'un

précipité rouge brique. Ce précité est lavé trois fois à l'éther puis filtré et séché sous vide. Nous obtenons le composé avec un rendement de 63 % (63 mg). Le produit est recristallisé dans un mélange de dichlorométhane/éther à 4 °C.

Formule brute :  $C_{49}H_{45}BClF_4N_3P_2Ru$  Rendement : 63 %

Masse molaire : 961.18 g/mol

Calculée pour  $C_{49}H_{45}BClF_4N_3P_2Ru$  C, 61.23 ; H, 4.72 ; N, 4.37 %

Trouvée pour  $C_{49}H_{45}BClF_4N_3P_2Ru$  C, 60.95; H, 4.83; N, 4.27 %

ESI-MS (m/z) : 874  $[Ru(PPh_3)_2(L)Cl]^+$ , 612  $\{[Ru(PPh_3)_2(L)Cl]^+ - PPh_3\}$

Calculée pour  $C_{49}H_{45}BClF_4N_3P_2Ru \cdot CH_2Cl_2$  C, 57.41 ; H, 4.53 ; N, 4.02 %

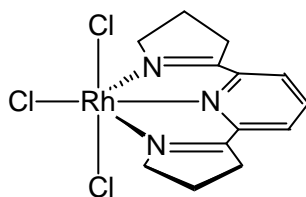
Trouvée pour  $C_{49}H_{45}BClF_4N_3P_2Ru \cdot CH_2Cl_2$  C, 57.22; H, 4.72; N, 4.37 %

$^1H$ -RMN (200 MHz,  $CDCl_3$ ) : d 1.60 (m,  $2CH_2$ ,  $C_4H_6N$ ), d 2.75 (m,  $2CH_2$ ,  $C_4H_6N$ ), d 3.75 (m,  $2CH_2$ ,  $C_4H_6N$ ), d 7.18-7.23 (m,  $2CH_{méta}$ ,  $C_5H_3N$ ,  $12CH_{méta}$ ,  $2PPh_3$ ), d 7.29-7.34 (m,  $CH_{para}$ ,  $C_5H_3N$ ,  $6CH_{para}$  de  $2PPh_3$ ), d 7.39-7.45 (m,  $12CH_{ortho}$  de  $2PPh_3$ ),

$^{13}C$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : d 23.4 ( $2CH_2$ ,  $C_4H_6N$ ), d 32.8 ( $2CH_2$ ,  $C_4H_6N$ ), d 61.7 ( $2CH_2$ ,  $C_4H_6N$ ), d 125.8 ( $2CH_{méta}$ ,  $C_5H_3N$ ) d 128.75 ( $12 \times CH_{méta}$  de  $2PPh_3$ ), d 130.5 ( $6CH_{para}$  de  $2PPh_3$ ), d 131.9 ( $CH_{para}$ ,  $C_5H_3N$ ,  $6C_{PPh_3}$ ), d 133.5 ( $12CH_{ortho}$  de  $2PPh_3$ ), d 155.5 (C,  $C_4H_6N$ ), d 179.3 ( $C_{ortho}$ ,  $C_5H_3N$ )

$^{31}P$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : d 21.58 ( $2PPh_3$ ).

#### 4.6 Synthèse de [Rh(L)(Cl)<sub>3</sub>]



8

A une solution de 70 mg de  $\text{RhCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  dans 15 ml de dichlorométhane, sont ajoutés goutte à goutte 58 mg (0.27 mmol) de L préalablement dissous dans 5 ml dichlorométhane. La solution est placée à reflux et sous agitation magnétique pendant 2 heures. Nous observons la formation d'un précipité brun-orange qui est filtré après refroidissement à température ambiante. Le précipité est alors lavé avec 2 x 10 ml de dichlorométhane et avec 1 x 10 ml de diéthyl-éther puis il est séché sous vide. Nous obtenons le produit avec un rendement de 65 % (734 mg, calculé par rapport à L). Une petite quantité de produit est dissoute à chaud dans du benzène et est cristallisée dans un mélange benzène/éther à température ambiante.

Formule brute :  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{BCl}_3\text{N}_3\text{Rh}$  Rendement : 65 %

Masse molaire : 422.54 g/mol

ESI-MS (m/z) : 444 [ $\text{Rh(L)Cl}_3 + \text{Na}^+$ ]

Calculée pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Rh} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  C, 45.58; H, 4.23 ; N, 8.39 %

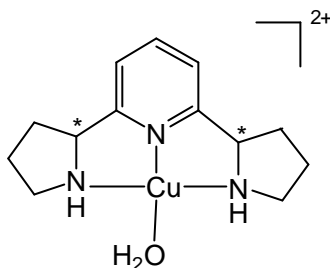
Trouvée pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Rh} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  C, 45.24; H, 4.14; N, 8.26 %

$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : d 2.5 (m, 2 $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}$ ), d 3.5 (m, 2 $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}$ ), d 4.16 (m, 2 $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}$ ), d 8.34 (d, 2 $\text{CH}_{\text{méta}}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), d 8.47 (t,  $\text{CH}_{\text{para}}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ )

$^{13}\text{C}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : d 21.9 (2 $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}$ ), d 33.7 (2 $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}$ ), d 59.9 (2 $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}$ ), d 128.6 (2 $\text{CH}_{\text{méta}}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), d 141.5 ( $\text{CH}_{\text{para}}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), d 153.4 (C,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}$ ), d 182.6 ( $\text{C}_{\text{ortho}}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ )

## 5 Séparation des isomères de LH<sub>4</sub>

### 5.1 Synthèse de [Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>



A une solution aqueuse (100 ml) de 1.4 g (6.4 mmol) du mélange des diastéréoisomères de LH<sub>4</sub> sont ajoutés 130 ml d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (0.05 M, 6.5 mmol). Le pH du mélange réactionnel est fixé à pH = 7 et la solution est mise sous agitation magnétique pendant 1 heure. La solution bleue foncée est alors filtrée sur célite pour éliminer le Cu(OH)<sub>2</sub> formé à partir l'excès de cuivre présent dans le milieu. Le pH du filtrat est fixé à pH = 5 avec de l'acide perchlorite dilué (HClO<sub>4</sub>, 10 %). La solution de [Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> ainsi obtenue est diluée à 2 litres avec de l'eau déminéralisée et introduite sur une colonne (∅ = 5 cm, l = 50 cm) contenant de la résine échangeuse de cations Sephadex SP-C-25 chargée en Na<sup>+</sup>. Les complexes cationiques de cuivre se fixent sur la résine et sont lavés avec 3 litres d'eau afin d'éliminer toutes traces de sels et de ligand libre. Après ce lavage, les complexes de cuivre sont déplacés avec une solution de tampon carbonate (NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pH = 10, c = 0.2 M). L'éluat récupéré est acidifié (pH = 5) avec HClO<sub>4</sub> (10 %), après cristallisation dans l'eau à 4°C, on obtient 3.0 g (97 %) du mélange purifié des diastéréoisomères [Cu(*méso*-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> et *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

## 5.2 Détermination des constantes de formation des carbonato-complexes [Cu(*méso*-LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)] et *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)]

Les constantes de formation des carbonato-complexes [Cu(*méso*-LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)] et *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)] sont déterminées par deux séries de mesure spectroscopiques réalisées dans le domaine du visible (Tableau 22).

Tableau 22. Constantes de formation et coefficients d'extinction des complexes [Cu(LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)]

Complexes	Equilibres	log K ( $\mu = 0.7$ M)		e (cm <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·l)	
		<i>rac</i>	<i>méso</i>	<i>rac</i>	<i>méso</i>
[Cu(LH <sub>4</sub> )(CO <sub>3</sub> )]	[Cu(LH <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)] · CO <sub>3</sub> / [Cu(LH <sub>4</sub> )(CO <sub>3</sub> )] ·	3.24 *	3.01 *	147.2	150

\* limite d'erreur  $\pm 0.2$  unité logarithmique

### 1<sup>ère</sup> série de mesure : pH = cste et [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>totale</sub> variable

A pH constant (pH = 9.74), une série de huit échantillons est préparée à partir d'une solution de [Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (c = 2.5 · 10<sup>-3</sup> M) et d'un tampon carbonate dont la concentration totale des échantillons varie de 5 · 10<sup>-3</sup> à 0.15 M. La force ionique ( $\mu$ ) est fixée à 0.70 M par addition de petites quantités calculées de KNO<sub>3</sub>. Le pH des échantillons est ajusté si nécessaire à pH = 9.74 par addition de NaOH. Les échantillons sont conditionnés à 25 °C pendant 24 heures, et le pH est de nouveau contrôlé avant d'effectuer les spectres UV/Vis. Les mesures sont répétées après 24 heures afin de s'assurer de la stabilité des solutions.

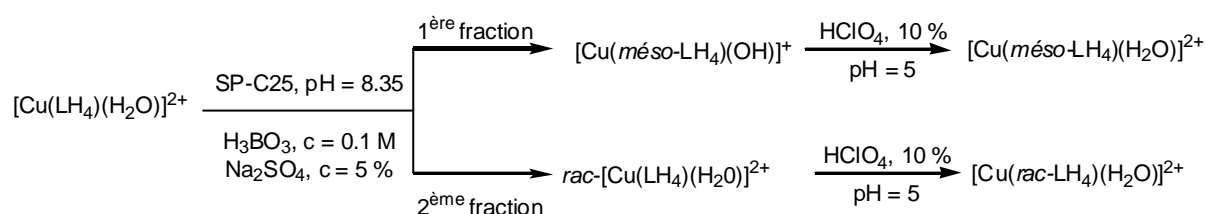
### 2<sup>ème</sup> série de mesure : pH variable et [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>totale</sub> = cste

A pH variable, les solutions sont préparées de la même façon que précédemment, avec une concentration constante (c = 0.05 M) du tampon carbonate. Le rapport HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> varie de 40 à 0.02 M avec une variation du pH de 8.0 à 11.2 ( $\mu = 0.70$  M, T = 25°C). Les échantillons

sont conditionnés à 25 °C pendant 24 heures, et le pH est de nouveau contrôlé avant d'effectuer les spectres UV/Vis. Les mesures sont répétées après 24 heures afin de s'assurer de la stabilité des solutions.

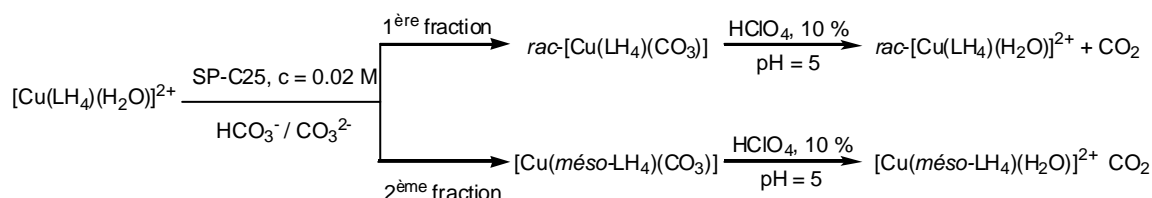
### 5.3 Séparation des diastéréoisomères

#### 5.3.1 Méthode basée sur les pKa des diastéréoisomères



2 g du mélange des diastéréoisomères de  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})][\text{ClO}_4]_2$  sont dilués dans 2 litres d'eau déminéralisée et sont introduits dans une colonne ( $\varnothing = 8 \text{ cm}$ ,  $l = 120 \text{ cm}$ ) contenant de la résine SP Séphadex C-25. Après un lavage à l'eau (250 ml), l'élution d'une solution tampon à  $\text{pH} = 8.35$  ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0.1 M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 5 %) permet une séparation quantitative des diastéréoisomères. La première fraction est identifiée comme étant le complexe  $[\text{Cu}(\text{mésO-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  et la deuxième comme étant le mélange  $\text{rac-[Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .

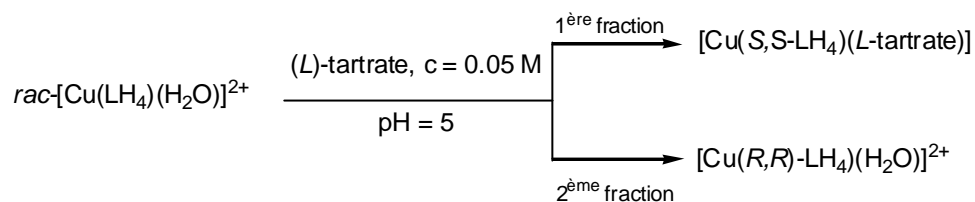
#### 5.3.2 Méthode basée sur la formation des carbonato-complexes



2 g du mélange des diastéréoisomères de  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})][\text{ClO}_4]_2$  sont dilués dans 2 litres d'eau déminéralisée et sont introduits dans une colonne ( $\varnothing = 8 \text{ cm}$ ,  $l = 120 \text{ cm}$ ) contenant de

la résine SP Séphadex C-25. Après un lavage à l'eau (250 ml), l'élution d'une solution tampon à pH = 10 (NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.02 M) permet une séparation quantitative des diastéréoisomères. La première fraction est identifiée comme étant le diastéréoisomère *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> et la deuxième comme étant le complexe [Cu(*meso*-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>.

#### 5.4 Dédoublément des énantiomères



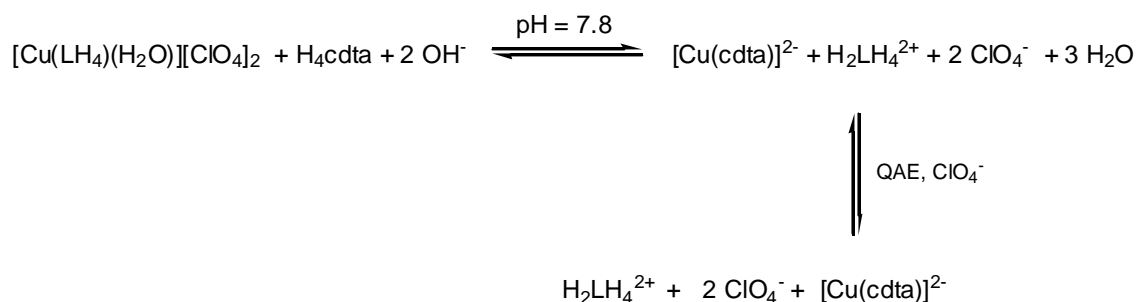
1.5 g de *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> sont dissous dans 2 litres d'eau déminéralisée et sont introduits sur une colonne (∅ = 3 cm, l = 30 cm) contenant de la résine SP Séphadex C-25. Après un lavage à l'eau déminéralisée (200 ml), l'élution d'une solution de L-(+)-tartrate (pH = 5, c = 0.05 M) permet une séparation quantitative des énantiomères, alors collectés séparément. L'élimination du contre ion tartrate est réalisée par introduction des complexes de cuivre sur une colonne SP-25 suivie d'un lavage avec de l'eau déminéralisée (500 ml). Les complexes sont élués par une solution tampon à pH = 10 (NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, C = 0.2 M). La pureté des deux énantiomères est mesurée par le rapport de l'absorbance (λ<sub>max</sub> = 636 nm) et du signal CD (λ<sub>max</sub> = 650 nm). Les fractions retenues ont un excès énantiomérique (ee) supérieur à 90 %. La première fraction est identifiée comme correspondant à l'isomère [Cu(S,S-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> et la deuxième à l'isomère [Cu(R,R-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>.



$$\Delta\epsilon_{650} = -1.00 \quad \Delta\epsilon_{547} = 0$$

$$\Delta\epsilon_{510} = +0.14 \quad \Delta\epsilon_{650} = 0$$

## 5.5 Libération et isolement des isomères du ligand LH<sub>4</sub>



A une solution de  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})][\text{ClO}_4]_2$  (2.95 g, 5.92 mmol) sont ajoutés 1.5 équivalent de d'acide *trans*-1,2-diaminocyclohexane-N, N', N''-tetraacétique (cdta, 3.23 g, 8.88 mmol), puis le pH du mélange est maintenu à  $\text{pH} = 7.8$  par addition d'une solution de NaOH (0.2 M). Après 30 minutes sous agitation la couleur de la solution passe du bleu foncé au bleu turquoise caractéristique des complexes Cu/cdta. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1h. La substitution de ligand peut être contrôlée par spectroscopie ( $\lambda_{\text{max}} = 624$  et  $721$  nm pour  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  et  $[\text{Cu}(\text{cdta})]^{2-}$  respectivement) ou par dichroïsme circulaire avec les composés chiraux. Lorsque la réaction est quantitative, le mélange réactionnel est dilué (1 g/mol) et est introduit sur une colonne de résine échangeuse d'anions de type Sephadex QAE chargée en  $\text{ClO}_4^-$ . LH<sub>4</sub> est récupéré à la sortie de la colonne et la détection de sa présence dans l'éluat est suivie par spectroscopie ( $\lambda_{\text{max}} = 721$  nm). Après évaporation sous vide de la solution, LH<sub>4</sub> est obtenu sous forme de sel d'ammonium de perchlorate  $[\text{H}_2\text{LH}_4][\text{ClO}_4]_2$  avec un rendement de 78 % (1.93g). La pureté optique des énantiomères obtenus (*S,S*)-LH<sub>4</sub> et (*R,R*)-LH<sub>4</sub> est comparée à celles données dans la littérature [23].

<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): d 1.70 (m, CH<sub>2</sub>, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 1.80 (m, 2CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 2.15 (m, CH<sub>2</sub>, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 2.9 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 3.15 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 4.15 (t, CH, CH<sub>2</sub>CHN, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 4.9 (NH, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), d 7.2 (d, 2CH<sub>mé</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), d 7.55 (t, CH<sub>para</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N)

Calculée pour C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

C, 37.33; H, 5.06; N, 10.05 %

Trouvée pour C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

C, 36.31; H, 5.03; N, 9.85 %

Coefficient de rotation spécifique

(+)-*R,R*-LH<sub>4</sub>

(-)-*S,S*-LH<sub>4</sub>

[α]<sub>365</sub> (c = 0.10 M, H<sub>2</sub>O)

+378°

-340°

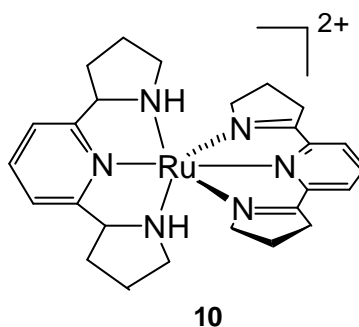
[α]<sub>589</sub> (c = 0.10 M, H<sub>2</sub>O)

+126°

-113°

## 6 Synthèse des complexes contenant LH<sub>4</sub>

### 6.1 Synthèse de [Ru(LH<sub>4</sub>)(L)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>



A une solution de 78 mg (0.3 mmol) de RuCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O dans 15 ml du mélange méthanol/H<sub>2</sub>O (9/1) sont ajoutés goutte à goutte 152 mg (0.7 mmol) de LH<sub>4</sub> préalablement dissous dans 10 ml de méthanol/H<sub>2</sub>O (9/1). La solution est alors portée à reflux pendant 6 heures sous agitation magnétique. Le mélange réactionnel résultant est alors refroidi à température ambiante et 55 mg de NaClO<sub>4</sub> sont ajoutés puis le volume de la solution est diminué à 5 ml provoquant la formation d'un précipité. Le résidu est alors dissous dans 15 ml d'acétone et 8 ml de diéthyl éther sont ajoutés provoquant ainsi la formation d'un précipité rouge brique. Le produit est alors isolé par filtration, séché et lavé avec du diéthyl éther (3 x 5 ml) (rendement 45 %, 98 mg). Le produit est cristallisé sous forme de sel de perchlorate dans du méthanol à température ambiante.

Formule brute :  $C_{26}H_{34}N_6Cl_2O_8Ru$

Rendement : 45 %

Masse molaire : 730.56 g/mol

ESI-MS (m/z) : 631  $[Ru(LH_4)(L)][ClO_4]_2$ , 531  $[Ru(LH_4)(L)][ClO_4]^+$ , 266  $[Ru(LH_4)(L)]^{2+}$

Calculée pour *méso*- $C_{26}H_{34}N_6Cl_2O_8Ru$  (**10a**) C, 42.75 ; H, 4.69 ; N, 11.50 %

Trouvée pour *méso*- $C_{26}H_{34}N_6Cl_2O_8Ru$  (**10a**) C, 42.17 ; H, 4.84 ; N, 11.20 %

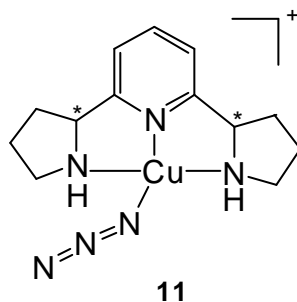
$^1H$  NMR (200 MHz,  $CD_3OD$ ) : d 1.9-2 (m, 4H,  $2CH_2$   $C_4H_8N$  of  $LH_4$ ), d 2.2-2.3 (m, 4H,  $2CH_2$   $C_4H_6N$  of L), d 2.5-2.6 (m, 4H,  $2CH_2$   $C_4H_8N$  of  $LH_4$ ), d 3.5 (m, 4H,  $2CH_2$   $C_4H_8N$  of  $LH_4$  et 4H,  $2CH_2$   $C_4H_6N$  of L), d 3.8 (m, 4H,  $2CH_2$   $C_4H_8N$  of L), d 4.7 (m,  $2H^*$ ,  $2CH$   $C_4H_8N$  of  $LH_4$ ), d 7.7 (d, 2H,  $2CH$  of  $C_6H_3$  of  $LH_4$ ), d 7.9 (t, H,  $CH$  of  $C_6H_3$  of  $LH_4$ ), d 8.05 (t, H,  $CH$  of  $C_6H_3$  of L), d 8.15 (d, 2H,  $2CH$  of  $C_6H_3$  of L).

Calculée pour *rac*- $C_{26}H_{34}N_6Cl_2O_8Ru$  (**10b**, **10c**) C, 42.75; H, 4.69; N, 11.50 %

Trouvée pour *rac*- $C_{26}H_{34}N_6Cl_2O_8Ru$  (**10b**, **10c**) C, 42.25; H, 4.76; N, 11.21 %

$^1H$  NMR pour (**10b** et **10c**) (200 MHz,  $CD_3OD$ ) d 1.75-2 (m, 4H,  $2CH_2$   $C_4H_8N$  of  $LH_4$ ), d 2.15-2.3 (m, 4H,  $2CH_2$   $C_4H_6N$  of L), d 2.55-2.65 (m, 4H,  $2CH_2$   $C_4H_8N$  of  $LH_4$ ), d 3.5 (m, 4H,  $2CH_2$   $C_4H_8N$  of  $LH_4$  et 4H,  $2CH_2$   $C_4H_6N$  of L), d 3.8 (m, 4H,  $2CH_2$   $C_4H_6N$  of L), d 4.7 (m, 2H,  $2CH$   $C_4H_8N$  of  $LH_4$ ), d 7.6 (d, 2H,  $2CH$  of  $C_6H_3$  of  $LH_4$ ), d 7.9 (t, 1H,  $1CH$  of  $C_6H_3$  of  $LH_4$ ), d 8.05 (t, 1H,  $1CH$  of  $C_6H_3$  of L), d 8.15 (d, 2H,  $2CH$  of  $C_6H_3$  of L).

## 6.2 Synthèse de $[Cu(LH_4)(N_3)][ClO_4]$



A une solution (40 °C) de 60 mg de LH<sub>4</sub> (0.27 mmol) dans 5 ml de méthanol est ajoutée une solution de 102 mg de Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O dans 5 ml de méthanol. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 15 minutes, puis sont ajoutés 19 mg de NaN<sub>3</sub> dissous dans 5 ml de méthanol. La couleur de la solution change du bleu-foncée au bleu-claire. Après 1 heure sous agitation, la solution résultante est filtrée et est laissée à température ambiante. Après une nuit nous obtenons des cristaux bleu-clairs de [Cu(LH<sub>4</sub>)(N<sub>3</sub>)] [ClO<sub>4</sub>] avec un rendement de 69 % (**11a**), de 72 % (**11b**) et de 70 % (**11c**).

Formule brute : C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ClCuN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>

Rendement :

**11a** 69 %, **11b** 72 %, **11c** 70 %

Masse molaire : 422.33 g/mol

Calculée pour C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ClCuN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>

C, 36.97 ; H, 4.53 ; N, 19.90 %

Trouvée pour C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ClCuN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>

C, 36.82; H, 4.56; N, 19.92 %

ESI-MS (m/z) : 322 [Cu(LH<sub>4</sub>)N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

## Données cristallographiques

L'analyse radiocristallographique du complexe **5** a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Stoe-Siemens AED2 [213] doté d'une radiation monochromatique Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$ ). Pour les complexes **1**, **2**, **4**, **6**, **7**, **8**, **10** et **11** les données cristallographiques ont été collectées à l'aide d'un Stoe-Imaging Plate Diffractometer System [214] équipé d'un goniomètre mono-cercle et d'un monochromateur au graphite Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ;  $\theta$  oscillation).

Les structures moléculaires ont été résolues par méthodes directes ou par les méthodes de Patterson en utilisant les programmes SHELXS-97 [215] et affinées par "full matrix least squares on  $F^2$ " avec SHELXS-97 [216]. Les structures moléculaires des complexes ont été représentées à l'aide de ORTEP [217].

Tableau 23. Données cristallographiques de  $[\text{Ni}(\text{L})_2]^{2+}$  (**1**),  $[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$  (**2**) et  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{3+}$  (**4**)

	[1][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	[2][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	[4][ClO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>
CDDC Number	179141	179197	179139
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> NiN <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Ru	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>12</sub>
Formula weight (g·mol <sup>-1</sup> )	684.16	726.53	783.84
Crystal size (mm)	0.45 x 0.35 x 0.15	0.25 x 0.14 x 0.05	0.3 x 0.08 x 0.08
Crystal system	Trigonal	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	P 3 <sub>1</sub> 2 1	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P 2 <sub>1</sub> / c
Temperature (K)	153(2)	153(2)	153(2)
a (Å)	9.9050(16)	9.7589(6)	9.9391(11)
b (Å)	9.9050(16)	14.0405(10)	20.380(2)
c (Å)	26.1018(16)	23.780(2)	16.4593(18)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	106.791(12)
γ (°)	120	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	2217.7(2)	3258.3(7)	3191.8(6)
Z	6	4	4
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.896	0.699	0.861
Reflections used	2354	2222	1526
Unique reflections	2860	6308	6188
R <sub>int</sub>	0.0563	0.1162	0.2045
Final R indices, wR2 [I>2σ(I)]	0.0340, 0.0858	0.0837, 0.1881	0.0484, 0.1070
R indices, wR2 (all data)	0.0442, 0.0907	0.1617, 0.2257	0.2217, 0.1850
Goodness-of-fit on F <sup>2c</sup>	0.725	0.811	0.539
Max, Min ρ (e Å <sup>-3</sup> )	0.534, -0.321	0.897, -0.931	0.547, -0.252

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^4)} \right]^{1/2}.$$

Tableau 24. Données cristallographiques de  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  (**5**) et  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{3+}$  (**6**)

	[5][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	[5][FeCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	[6][ClO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>
CDDC Number	179140	179196	179051
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> FeN <sub>6</sub> O <sub>12</sub>
Formula weight (g·mol <sup>-1</sup> )	681.30	877.71	780.76
Crystal size (mm)	0.38 x 0.38 x 0.23	0.6 x 0.2 x 0.07	0.5 x 0.35 x 0.2
Crystal system	Tetragonal	Monoclinic	Monoclinic
Space group	I -4 2 m	P 2 <sub>1</sub> / a	P 2 <sub>1</sub> / c
Temperature (K)	293(2)	153(2)	153(2)
a (Å)	10.326(7)	17.1300(12)	9.9389(6)
b (Å)	10.326(7)	12.7904(14)	20.3915(10)
c (Å)	14.161(19)	17.4010(14)	16.3762(11)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	110.346(9)	106.749(5)
γ (°)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	1510(2)	3574.7(6)	3178.1(4)
Z	4	4	4
μ (mm <sup>-1</sup> )	6.134	1.827	0.799
Reflections used	582	2923	4766
Unique reflections	610	6588	6159
R <sub>int</sub>	0.0468	0.1231	0.1193
Final R indices, wR2 [I>2σ(I)]	0.0468, 0.1209	0.0430, 0.0736	0.0668, 0.1893
R indices, wR2 (all data)	0.0499, 0.1255	0.1180, 0.0861	0.0812, 0.2006
Goodness-of-fit on F <sup>2c</sup>	1.126	0.736	1.061
Max, Min ρ (e Å <sup>-3</sup> )	0.435, -0.240	1.696, -0.464	1.909, -0.742

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^4)} \right]^{1/2}.$$

Tableau 25. Données cristallographiques de [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)(Cl)]<sup>+</sup> (**7**) et [Rh(L)(Cl)<sub>3</sub>] (**8**)

	[ <b>7</b> ]BF <sub>4</sub> ] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[ <b>8</b> ] · 2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Publication	Ref 1	Ref 2
Empirical formula	C <sub>50</sub> H <sub>47</sub> BCl <sub>3</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Rh
Formula weight (g·mol <sup>-1</sup> )	1046.08	578.76
Crystal size (mm)	0.5 x 0.3 x 0.15	0.5 x 0.4 x 0.1
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P -1	C 2 / c
Temperature (K)	153(2)	153(2)
a (Å)	10.337(5)	11.434(2)
b (Å)	12.794(5)	10.630(2)
c (Å)	19.134(5)	20.948(4)
α (°)	80.231(5)	90
β (°)	89.193(5)	100.12
γ (°)	67.943(5)	90
V (Å <sup>3</sup> )	2307.9(16)	2506.5(8)
Z	2	4
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.639	1.019
Reflections used	8322	2341
Unique reflections	6363	1964
R <sub>int</sub>	0.0276	0.0490
Final R indices, wR2 [I>2σ(I)]	0.0412, 0.1080	0.0255, 0.0578
R indices, wR2 (all data)	0.0578, 0.1147	0.0322, 0.0591
Goodness-of-fit on F <sup>2c</sup>	1.027	0.977
Max, Min ρ (e Å <sup>-3</sup> )	2.024, -0.950	0.886, -0.888

R1 =  $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ , wR2 =  $[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum w (F_o^4)]^{1/2}$ . Ref 1 Acta Cryst Section (2002) E58, m557-m558. Ref 2 Acta Cryst Section E58 (2002) m564-m565

Tableau 26. Données cristallographiques de  $[m\acute{e}so-H_2LH_4]^{2+}$

$[m\acute{e}so-H_2LH_4][ClO_4]_2 \cdot 2 H_2O$	
CDDC Number	175425
Empirical formula	$C_{13}H_{25}Cl_2N_3O_{10}$
Formula weight ( $g \cdot mol^{-1}$ )	454.26
Crystal size (mm)	0.76 x 0.38 x 0.16
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/m
Temperature (K)	233(2)
a (Å)	14.313(6)
b (Å)	11.416(4)
c (Å)	12.481(5)
$\alpha$ (°)	90.00(3)
$\beta$ (°)	91.15(3)
$\gamma$ (°)	90.00(3)
V (Å <sup>3</sup> )	2038.9(14)
Z	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.374
Reflections used	2001
Unique reflections	1577
$R_{int}$	0.0289
Final R indices, $wR2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0572, 0.1512
R indices, $wR2$ (all data)	0.074, 0.1660
Goodness-of-fit on $F^2$	1.069
Max, Min $\rho$ /e (Å <sup>-3</sup> )	0.576, -0.463

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^4)} \right]^{1/2}.$$

Tableau 27. Données cristallographiques de [Ru(*méso*-LH<sub>4</sub>)(L)]<sup>2+</sup> (**10a**) et de [Ru(*S,S*-LH<sub>4</sub>)(L)]<sup>2+</sup> (**10c**)

	[ <b>10a</b> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	[ <b>10c</b> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>
CDDC Number	185196	185197
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Ru	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Ru
Formula weight (g·mol <sup>-1</sup> )	730.56.	730.56
Crystal size (mm)	0.40 x 0.18 x 0.10	0.50 x 0.20 x 0.20
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 <sub>1</sub> /C	P 2 <sub>1</sub> /C
Temperature (K)	153(2)	153(2)
a (Å)	15.1030(7)	16.6384(11)
b (Å)	11.0623(7)	11.8238(13)
c (Å)	18.6838(9)	16.6927(11)
α (°)	90	90
β (°)	109.930(6)	114.214
γ (°)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	2934.6(3)	2995.0(4)
Z	4	4
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.776	0.760
Reflections used	5680	5615
Unique reflections	4110	2528
R <sub>int</sub>	0.0409	0.1382
Final R indices, wR2 [I>2σ(I)]	0.0404, 0.1006	0.0523, 0.0978
R indices, wR2 (all data)	0.0603, 0.1059	0.1362, 0.1162
Goodness-of-fit on F <sup>2c</sup>	1.001	0.773
Max, Min ρ/e (Å <sup>-3</sup> )	1.150, -0.990	0.896, -0.691

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, wR2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum w (F_o^4)]^{1/2}.$$

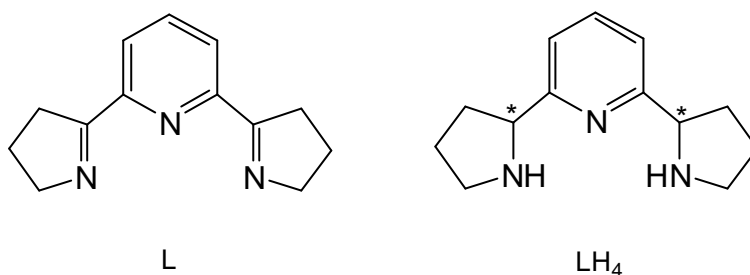
Tableau 28. Données cristallographiques de [Cu(*méso*-LH<sub>4</sub>)N<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (**11a**) et de [Cu(*S,S*-LH<sub>4</sub>)N<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (**11c**)

	[ <b>11a</b> ][ClO <sub>4</sub> ]	[ <b>11c</b> ][ClO <sub>4</sub> ]
CDDC Number	192152	181772
Empirical formula	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClCuN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClCuN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight (g·mol <sup>-1</sup> )	422.33	422.33
Crystal size (mm)	0.3 x 0.3 x 0.10	0.5 x 0.3 x 0.25
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic
Space group	P-1	P 21 21 21
Temperature (K)	153(2)	153(2)
a (Å)	7.856(3)	9.0348(6)
b (Å)	9.980(3)	22.0079(13)
c (Å)	10.637(6)	8.2181(6)
α (°)	86.28(3)	90
β (°)	84.77(5)	90
γ (°)	89.37(2)	90
V (Å <sup>3</sup> )	828.7(6)	1634.1(3)
Z	2	4
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.512	1.534
Reflections used	2429	3154
Unique reflections	1712	2934
R <sub>int</sub>	0.0370	0.0410
Final R indices, wR2 [I>2σ(I)]	0.0483, 0.1154	0.0225, 0.0526
R indices, wR2 (all data)	0.0722, 0.1238	0.0251, 0.0533
Goodness-of-fit on F <sup>2c</sup>	0.926	0.975
Max, Min ρ (e Å <sup>-3</sup> )	0.826, -0.706	0.250, -0.289

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^4)} \right]^{1/2}.$$

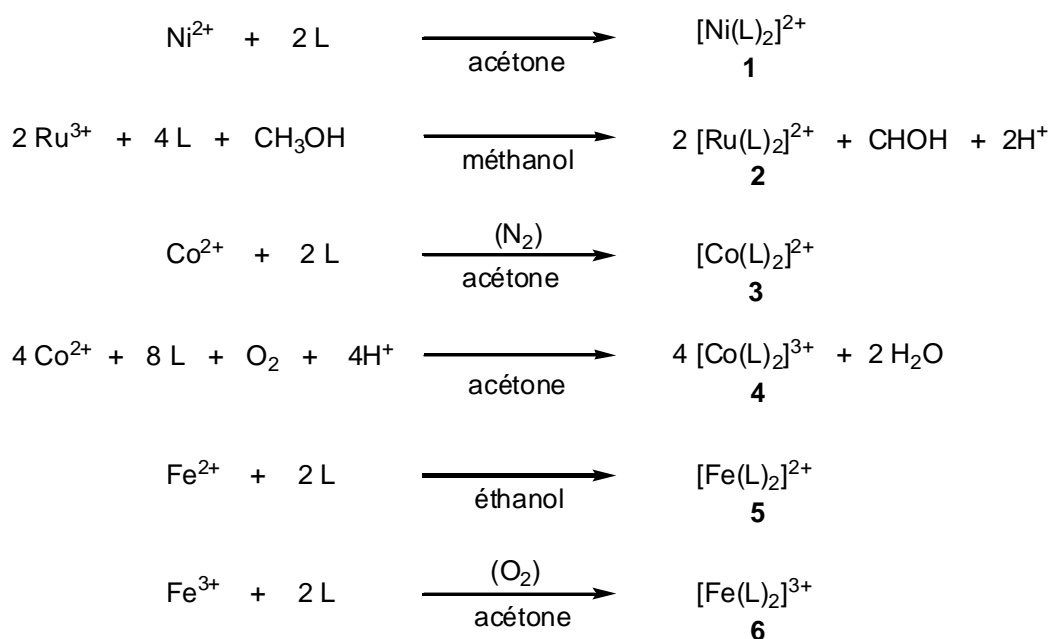
## Résumé

Ce travail de thèse a eu pour objectif d'étudier la coordination aux métaux de transition des ligands bis(pyrrol)pyridines suivants : la 2,6-bis(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyridine (L) et la 2,6-bis(pyrrolidin-2-yl)pyridine (LH<sub>4</sub>).

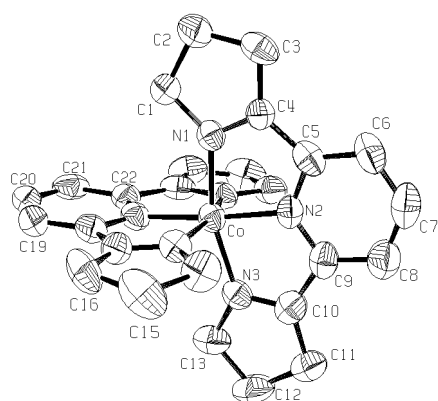


Le manuscrit s'articule en trois parties dont la première fait l'inventaire des principaux composés triamines tridentés tels que les bis(hydrooxazolyl)pyridine (pybox), bis(imino)pyridine (pybim) et les tris-pyrazoles et des domaines d'application des complexes correspondants.

La deuxième partie de cette thèse est consacrée à l'étude de la coordination du composé 2,6-bis(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyridine (L). Tout d'abord, nous avons réalisé la synthèse de complexes de type  $[ML_2]^{2+}$  ( $M = Ni, Ru, Co, Fe$ ) et  $[ML_2]^{3+}$  ( $M = Co, Fe$ ). Le complexe de nickel  $[Ni(L)_2]^{2+}$  (**1**), est obtenu sans changement du degré d'oxydation du sel de départ utilisé, alors que la formation du complexe de ruthénium  $[Ru(L)_2]^{2+}$  (**2**), s'accompagne de la réduction du centre métallique Ru(III) en Ru(II).

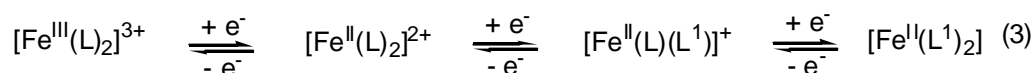
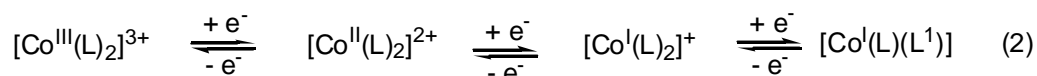
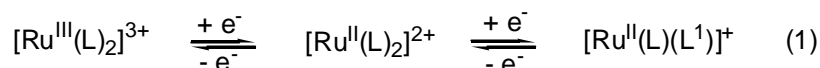


Dans le cas du cobalt, la nature du complexe obtenu dépend des conditions utilisées. En effet, sous atmosphère inerte la réaction de L avec  $\text{CoCl}_2$  conduit au complexe  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$  (**3**) alors qu'en présence d'air (dioxygène) nous obtenons le complexe  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{3+}$  (**4**), résultant de l'oxydation du Co(II) en Co(III). La réaction de L avec  $\text{FeCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$  permet d'obtenir les complexes  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  (**5**) et  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{3+}$  (**6**) respectivement. La structure moléculaire des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})_2]^{2+}$  (**1**),  $[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$  (**2**),  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{3+}$  (**4**) et  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{3+}$  (**6**) a été déterminée par analyse aux rayons-X des sels de perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) correspondants. Ces structures montrent que tous les complexes ont une géométrie octaédrique dont les deux ligands L sont dans un arrangement *méridional*.



Structure moléculaire du complexe  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{3+}$  (**4**)

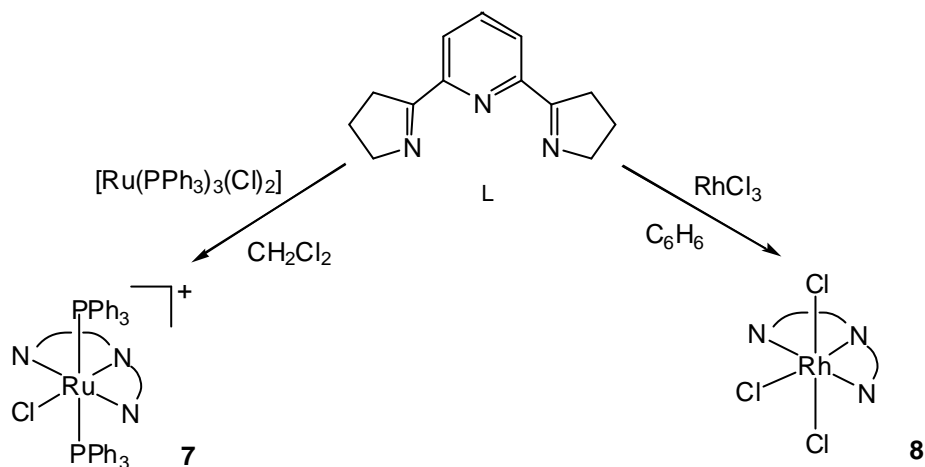
Par ailleurs nous avons étudié les propriétés d'oxydoréduction des complexes  $[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$  (**2**),  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$  (**3**) et  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  (**5**) par voltammétrie cyclique. Les voltammogrammes présentent tous des transferts d'un électron centrés soit sur le métal soit sur le ligand ( $\text{L}^1$  étant la forme réduite du ligand L) et sont régis par les équations 1 à 3.



Le voltammogramme du complexe  $[\text{Ru}(\text{L})_2]^{2+}$  (**2**), présente un transfert irréversible d'un électron correspondant à l'oxydoréduction du centre métallique et un transfert d'électron centré sur le ligand ( $E = 1.5, -1.57$  V, respectivement). Dans le cas du complexe de cobalt **3**, les deux premières vagues correspondent aux couples  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$  et de  $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^{\text{II}}$  avec des potentiels de demi-vague de  $E_{1/2} = 0.28$  V et  $E_{1/2} = -0.72$  V et la troisième correspondant à l'oxydoréduction du ligand L ( $E_{1/2} = -1.41$  V). Pour le complexe de fer **5**, le voltammogramme révèle une vague de potentiel  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $E_{1/2} = 1.06$  V) et deux vagues centrées sur chacun des ligands L coordonnés ( $E_{1/2} = -0.79$  V et  $E_{1/2} = -1.06$  V).

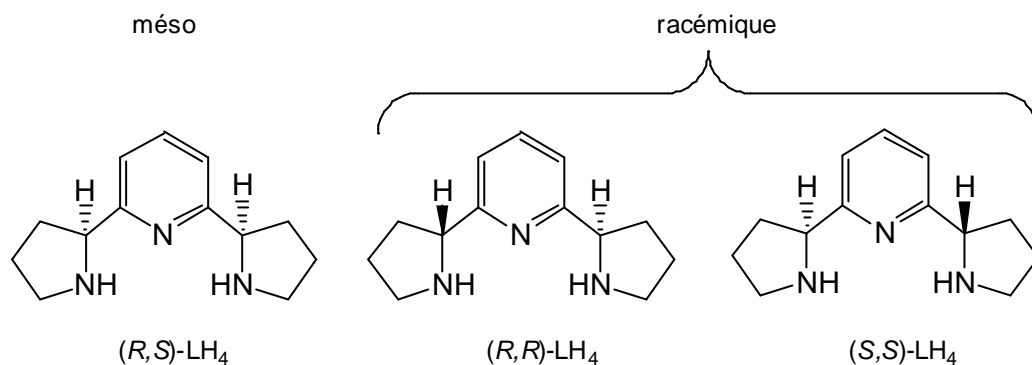
La comparaison des potentiels de demi-vague centrés sur l'ion métallique de complexes analogues de la 2,2',2''-terpyridine (terpy) montre que les complexes **2**, **3**, et **5** ont des potentiels plus positifs. L apparaît donc comme un ligand qui stabilise les bas degrés d'oxydation du fer et du cobalt.

Par la suite, nous avons synthétisé les complexes *trans*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(L)Cl]<sup>+</sup> (**7**) et [Rh(L)Cl<sub>3</sub>] (**8**) contenant chacun une seule entité L. La structure moléculaire de **7** et **8** a été obtenue par analyse cristallographique aux rayons-X et montre que ces complexes ont tous deux une géométrie pseudo-octaédrique.



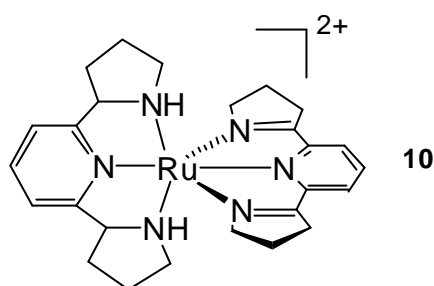
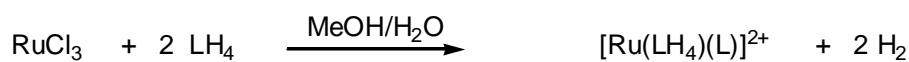
Le plan équatorial de ces deux complexes est constitué du ligand L coordonné par ses trois atomes d'azote et d'un ligand chlorure, alors que les deux positions apicales sont occupées par des unités PPh<sub>3</sub> dans le cas de **7** et de deux autres ligands chlorures dans le cas de **8**. Ces complexes constitués d'une seule unité L, et de ligands chlorures labiles offrirait des perspectives pour des applications catalytiques en raison de sites coordinateurs pouvant alors être accessibles pour des substrats organiques.

La troisième partie de ce manuscrit, est consacrée d'une part à la séparation et à l'isolement des stéréoisomères de LH<sub>4</sub> par chromatographie sur résine échangeuse, et d'autre part à la synthèse de complexes de ruthénium et d'azoture de cuivre à partir des trois isomères de LH<sub>4</sub>.



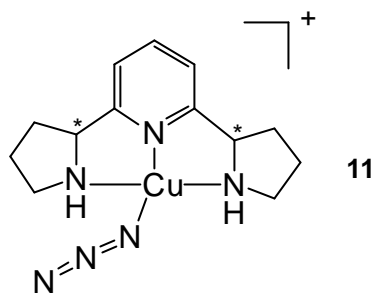
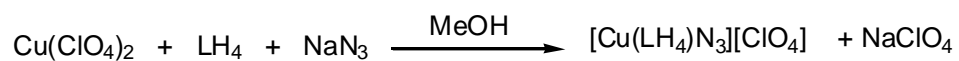
La séparation des stéréoisomères de  $\text{LH}_4$  est réalisée via les aqua-complexes de cuivre  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9**) par chromatographie sur résine échangeuse de cations de type SP Sephadex C25. Les diastéréoisomères  $[\text{Cu}(\text{méso}\text{-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9a**) et  $\text{rac-}[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9b** et **9c**) sont séparés par deux méthodes distinctes qui mettent en jeu d'une part la formation de carbonato-complexes  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{CO}_3)]$  dont nous avons déterminé les constantes de formation par spectroscopie et d'autre part les propriétés acido-basique des aqua-complexes  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . Le dédoublement du mélange racémique  $\text{rac-}[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  est également effectué par chromatographie sur résine échangeuse de cations (SP-C25,  $\text{Na}^+$ ) en utilisant une solution de tartrate optiquement pur (*L*-tartrate,  $c = 0.05 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 5$ ) comme éluant. Les énantiomères  $[\text{Cu}(\text{R,R}\text{-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9b**) et  $[\text{Cu}(\text{S,S}\text{-LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9c**) sont cristallisés quantitativement sous forme de sels de perchlorate avec une excès énantiomérique compris entre 99 et 100 %. Le ligand  $\text{LH}_4$  est alors libéré de la sphère de coordination du cuivre par une réaction de substitution de ligand. Le traitement des complexes de cuivre  $[\text{Cu}(\text{LH}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  par l'acide *trans*-1,2-diaminocyclohexane-*N,N,N',N'*-tétraacétique (cdta) conduit à la formation de complexes  $[\text{Cu}(\text{cdta})]^{2-}$  plus stables permettant la récupération des trois isomères  $(R,S)\text{-LH}_4$  (*meso*- $\text{LH}_4$ ),  $(R,R)\text{-LH}_4$  et  $(S,S)\text{-LH}_4$  avec de bons rendements.

La réaction des stéréoisomères (*R,S*)-LH<sub>4</sub> (*méso*-LH<sub>4</sub>), (*R,R*)-LH<sub>4</sub> et (*S,S*)-LH<sub>4</sub> avec le trichlorure de ruthénium RuCl<sub>3</sub> conduit à la formation des complexes [Ru(*méso*-LH<sub>4</sub>)(L)]<sup>2+</sup> (**10a**), [Ru(*R,R*-LH<sub>4</sub>)(L)]<sup>2+</sup> (**10b**) et [Ru(*S,S*-LH<sub>4</sub>)(L)]<sup>2+</sup> (**10c**) qui contiennent une unité LH<sub>4</sub> et une unité L [L = 2,6-bis(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyridine] résultant de la déshydrogénation du composé de départ LH<sub>4</sub>.



L'analyse cristallographique des diastéréoisomères [Ru(*méso*-LH<sub>4</sub>)(L)]<sup>2+</sup> (**10a**) et *rac*-[Ru(LH<sub>4</sub>)(L)]<sup>2+</sup> (**10b** et **10c**) a révélé que ces complexes ont une géométrie octaédrique et que les deux ligands LH<sub>4</sub> et L sont dans une conformation méridionale. Par ailleurs, la synthèse des complexes chiraux [Ru(*R,R*-LH<sub>4</sub>)(L)]<sup>2+</sup> (**10b**) et [Ru(*S,S*-LH<sub>4</sub>)(L)]<sup>2+</sup> (**10c**) est réalisée sans perte de chiralité à partir des énantiomères (*R,R*)-LH<sub>4</sub> et (*S,S*)-LH<sub>4</sub>. En plus de la structure moléculaire, ces complexes chiraux ont été caractérisés par leurs spectres CD respectifs.

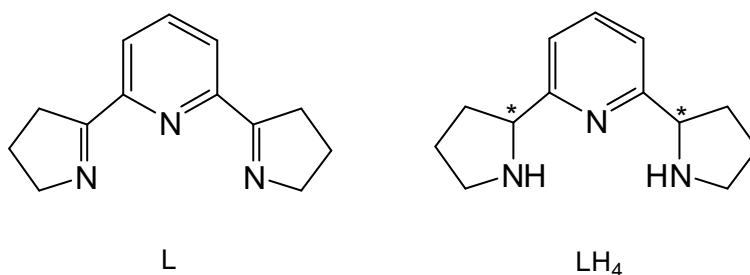
D'autre part, à partir de la triamine LH<sub>4</sub> nous avons aussi obtenu des azotures de cuivre(II) mononucléaires, [Cu(*méso*-LH<sub>4</sub>)N<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (**11a**), [Cu(*R,R*-LH<sub>4</sub>)N<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (**11b**) et [Cu(*S,S*-LH<sub>4</sub>)N<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (**11c**). Ces complexes ont été caractérisés par radiocristallographie des sels de perchlorate. La structure moléculaire des complexes **11a** et **11c** révèle une géométrie pseudo plan-carré.



Les résultats présentés dans ce travail de thèse représentent une approche diversifiée de la coordination des composés triamines tridentés L et LH<sub>4</sub> aux métaux de transition (Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh). De plus la mise en évidence des propriétés d'oxydoréduction de certains complexes et la synthèse de complexes tels que *trans*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)(L)Cl]<sup>+</sup> (**7**) et [Rh(L)Cl<sub>3</sub>] (**8**) devraient offrir des perspectives d'application intéressantes.

## Summary

The goal of this thesis was to study the co-ordination chemistry of the bis(pyrrol)pyridines ligands 2,6-bis(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyridine (L) and 2,6-bis(pyrrolidin-2-yl)pyridine (LH<sub>4</sub>).

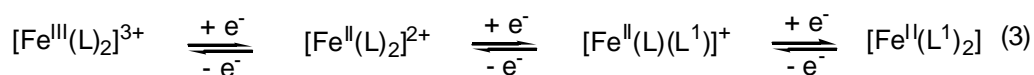
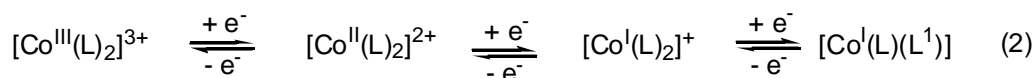
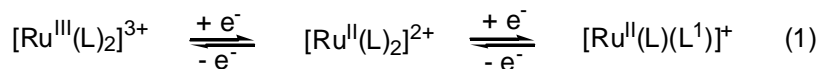


This thesis is structured into three parts, the first one compiling complexes of the most important trinitrogen compounds like bis(hydroaxazoly)pyridine (pybox), bis(imino)pyridine (pybim) and tris-pyrazoles as well as their main applications.

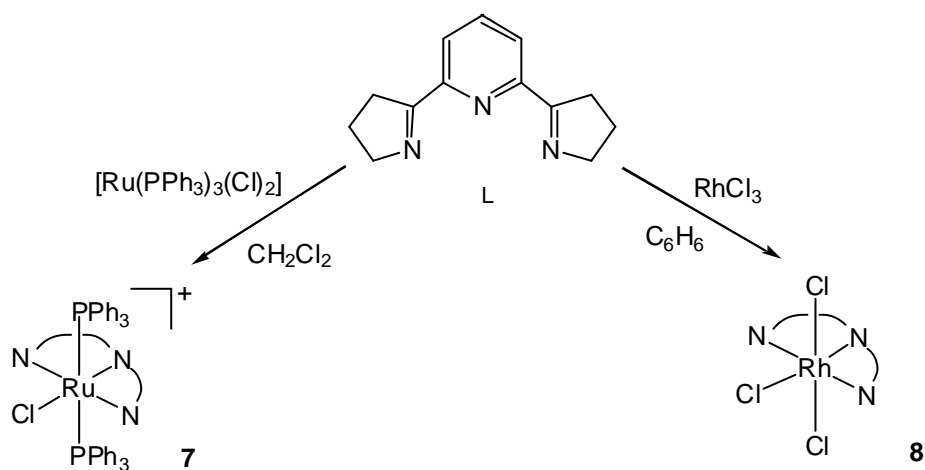
In the second part the co-ordination chemistry of the compound 2,6-bis(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyridine (L) is studied. We present the synthesis of complexes of general formulas  $[ML_2]^{2+}$  ( $M = Ni, Ru, Co, Fe$ ) and  $[ML_2]^{3+}$  ( $M = Co, Fe$ ). The nickel complex  $[Ni(L)_2]^{2+}$  (**1**) is obtained from a Ni(II) salt without change of the oxidation state, whereas Ru(III) undergoes reduction to Ru(II) in the formation of complex  $[Ru(L)_2]^{2+}$  (**2**). In the case of cobalt the oxidation state of the metal depends on the reaction conditions: If the reaction of L and  $CoCl_2$  is carried out under nitrogen, the cobalt(II) complex  $[Co(L)_2]^{2+}$  (**3**) is obtained, whereas the reaction in presence of air (dioxxygen) leads to the cobalt(III) complex  $[Co(L)_2]^{3+}$  (**4**). From the reaction of L with  $FeCl_2$  and  $FeCl_3$  the corresponding complexes  $[Fe(L)_2]^{2+}$  (**5**) and  $[Fe(L)_2]^{3+}$  (**6**) are obtained, respectively.



Quasi reversible electron transfer is observed for the redox pairs  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  ( $E_{1/2} = 1.06 \text{ V}$ ) and  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  ( $E_{1/2} = -0.72 \text{ V}$ ). The reaction shows somewhat weaker reversibility for  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  ( $E_{1/2} = 0.28 \text{ V}$ ), whereas the reaction of  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  is not reversible ( $E_{1/2} = 1.5 \text{ V}$ ). The measurements suggest 2,6-bis(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyridine (L) to have a higher stabilisation of low-valent oxidation states of iron and cobalt than terpyridine.



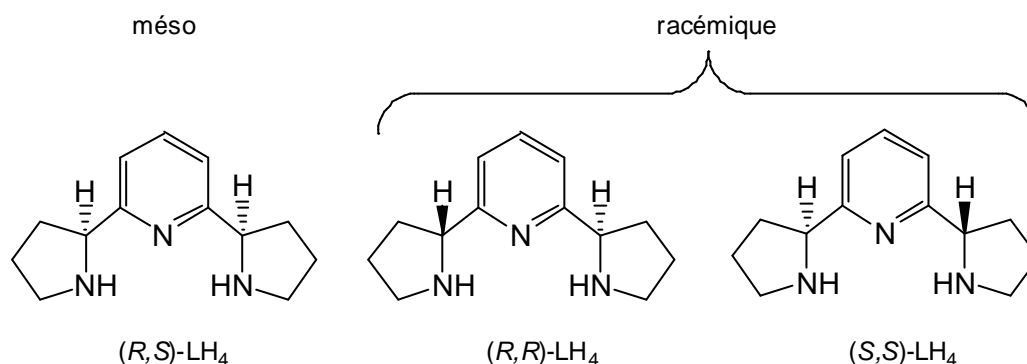
On the other hand, we synthesised the complexes *trans*- $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{L})\text{Cl}]^+$  (**7**) and  $[\text{Rh}(\text{L})\text{Cl}_3]$  (**8**) containing only one entity of L. The cationic complex **7** was isolated as the tetrafluoroborate salt.



For both complexes **7** and **8** the molecular structure has been solved by X-ray crystallography. A pseudo-octahedral geometry is observed in both complexes and the pseudo square plane is defined by the three nitrogen atoms of L and a chlorine ion. The remaining ligands occupy the

apical positions. These complexes containing only one chelating ligand L and weakly co-ordinating chlorine offer a potential co-ordination site for organic substrates and, thus, an interesting perspective for catalytic applications.

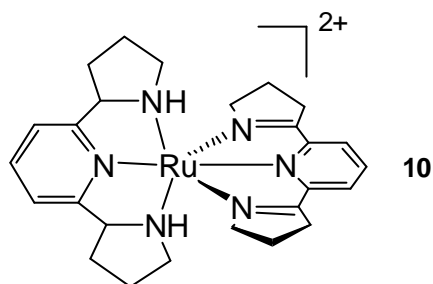
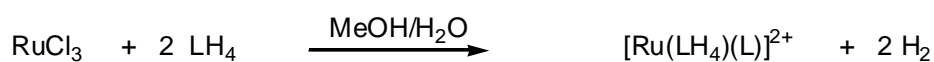
The third part of this thesis is focussed on the chiral ligand LH<sub>4</sub>. The separation and isolation of the stereoisomers of LH<sub>4</sub> by ion-exchange chromatography is described as well as the synthesis of the complexes of ruthenium and azido-copper with the three isomers of LH<sub>4</sub>.



The separation of the stereoisomers of LH<sub>4</sub> is achieved by ion-exchange chromatography of the aqua-complexes [Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9**) using an ionic SP sephadex C25 resin. The diastereoisomers [Cu(*meso*-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9a**) and *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9b** et **9c**) are separated by two distinct methods which use either the different formation constants of the carbonato-complexes [Cu(LH<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)], determined by spectroscopy. The chiral resolution of *rac*-[Cu(LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> is achieved as well by cationic ion exchange chromatography (SP-C25, Na<sup>+</sup>) using optically active tartrate solution (*L*-tartrate, c = 0.05 M, pH = 5) as eluant. The enantiomers [Cu(*R,R*-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9b**) and [Cu(*S,S*-LH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**9c**) are quantitatively crystallised as their perchlorate (ee = 99-100 %) salt in quantitative yield. In each case the ligand LH<sub>4</sub> is recovered from the complex by ligand substitution with

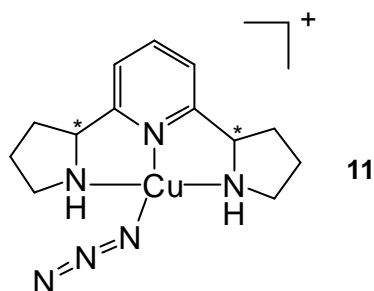
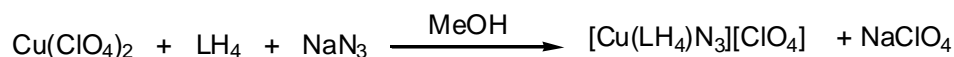
*trans*-1,2-diaminocyclohexane-*N,N,N',N''*-tetraacetic acid (cdta) which forms the more stable complex  $[\text{Cu}(\text{cdta})]^{2-}$  liberating (*R,S*)-LH<sub>4</sub> (*meso*-LH<sub>4</sub>), (*R,R*)-LH<sub>4</sub> and (*S,S*)-LH<sub>4</sub> in good yield.

The reaction of the stereoisomers (*R,S*)-LH<sub>4</sub> (*meso*-LH<sub>4</sub>), (*R,R*)-LH<sub>4</sub> and (*S,S*)-LH<sub>4</sub> with RuCl<sub>3</sub> leads to the formation of complexes  $[\text{Ru}(\textit{meso}\text{-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10a**),  $[\text{Ru}(\textit{R,R}\text{-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10b**) and  $[\text{Ru}(\textit{S,S}\text{-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10c**) which comprise a saturated ligand LH<sub>4</sub> and a unit L (L = 2,6-bis(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyridine) which corresponds to the di-imine resulting from a dehydrogenation of LH<sub>4</sub>.



Molecular structures of the complexes  $[\text{Ru}(\textit{meso}\text{-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10a**) and *rac*- $[\text{Ru}(\text{LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10b** et **10c**) (perchlorate salts) show an octahedral geometry with LH<sub>4</sub> et L in meridional conformation for both complexes. The complexes  $[\text{Ru}(\textit{R,R}\text{-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10b**) and  $[\text{Ru}(\textit{S,S}\text{-LH}_4)(\text{L})]^{2+}$  (**10c**) are obtained with complete retention of the chiral centres in the ligand molecules (*R,R*)-LH<sub>4</sub> et (*S,S*)-LH<sub>4</sub>. These complexes have been characterized by X-ray structural analysis and by circular dichroism (CD).

The reaction of the triamine  $\text{LH}_4$  with copper(II) and sodium azide gives the mononuclear copper (II) azido-complexes  $[\text{Cu}(\textit{meso}\text{-LH}_4)\text{N}_3]^+$  (**11a**),  $[\text{Cu}(\textit{R,R}\text{-LH}_4)\text{N}_3]^+$  (**11b**) and  $[\text{Cu}(\textit{S,S}\text{-LH}_4)\text{N}_3]^+$  (**11c**). These complexes have been characterized by X-ray structural analysis of their perchlorate salts. The structural analysis reveals a pseudo-square planar geometry.



This thesis studies the co-ordination of the tridentate ligands  $\text{L}$  and  $\text{LH}_4$  to different transition metal centres ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Rh}$ ). Very interesting oxydo-reduction properties are found in the complexes  $[\text{M}(\text{L})_2]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Co}, \text{Fe}$ ), and some of the complexes obtained such as **7** and **8** offer interesting perspectives for future applications.

## Références

- [1] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 497.
- [2] F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2159.
- [3] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 46, 159.
- [4] D. A. House, W. T. Robinson, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 141, 211.
- [5] P. Henry, A. Ludi, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, 35, 117.
- [6] Huo Wen, S. E. Miller, D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 193, 77.
- [7] T. W. Hambley, G. A. Lawrance, M. Maeder, K. J. Molloy, M. Rossignoli, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 829.
- [8] B. de Bruin, M. J. Boerakker, J. J. J. M. Donners, B. E. C. Christiaans, P. P. J. Schlebos, R. De Gelder, J. M. M. Smits, A. L. Spek, A. W. Gal, *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2064.
- [9] T. Itoh, H. Hisada, Y. Usui, Y. Fujii, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 283, 51.
- [10] R. M. Kirchner, C. Mealli, M. Bailey, N. Howe, L. P. Torre, L. J. Wilson, L. C. Andrews, N. J. Rose, E. C. Lingafelter, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 77, 89.
- [11] E. C. Constable, P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 93, 205.
- [12] P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 106, 227.
- [13] B. Catsikis, M. L. Good, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1095.

- [14] S. Roh, J. W. Bruno, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3105.
- [15] O. Renn, H. Ruegger, L. M. Venanzi, J. Gallus, V. Gramlich, A. Martelletti, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 575.
- [16] V. K. Kukushkin, I. V. Llichev, G. Wagner, M. D. Revenco, V. H. Kravtsov, K. Suwinska, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1315.
- [17] G. A. van Albada, M. T. Lakin, N. Veldman, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4910.
- [18] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogenous Catalysis*, Wiley, New York **1992**.
- [19] G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiani, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1051.
- [20] L. Canali, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 85.
- [21] U. Nagel, J. Aalbrecht, *J. Top. Catal.* **1998**, 5,3.
- [22] A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2897.
- [23] C. Pinel, N. Gendreau-Diaz, A. Bréhéret, M. Lemaire, *J. Mol. Catal. A : Chem.* **1996**, 112, 157.
- [24] H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, 8, 846.
- [25] H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2223.
- [26] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049.

- [27] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberly, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849.
- [28] F. Grétilat, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, **1989**.
- [29] F. Keene, C. Creutz, N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 64, 247.
- [30] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelleti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85.
- [31] H. B. Ross, M. Boldaji, D. P. Rillema, R. P. White, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1013.
- [32] E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1405.
- [33] P. S. Braterman, J. Song, R. D. Peacock, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 555.
- [34] A. Gerli, J. Reedijk, M. T. Lakin, L. Spek, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1836.
- [35] P. A. Anderson, G. B. Deacon, K. H. Haarmann, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. A. Reitsma, B. W. Skelton, G. F. Strouse, N. C. Thomas, J. A. Treadway, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6145.
- [36] G. Hilt, T. Jardawi, W. R. Heineman, E. Steckhan, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 79.
- [37] N. C. Fletcher, F. R. Keene, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2293.
- [38] H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, 10, 500.
- [39] H. Nishiyama, Y. Itoh, Y. Sugawara, H. Matsumoto, K. Aoki, K. Itoh, *Bull. Chem. J. Jpn.* **1995**, 68, 1247.
- [40] H. Nishiyama, T. Shimada, H. Itoh, H. Sugiyama, Y. Motoyama, *Chem. Commun.* **1997**, 1863.

- [41] D. A. Evans, J. A. Murry, P. von Matt, R. D. Norcross, S. J. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 798.
- [42] D. A. Evans, M. C. Kozlowski, C. S. Burgey, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7893.
- [43] D. A. Evans, M. C. Kozlowski, J. A. Murry, C. S. Burgey, K. R. Campos, B. T. Connell, R. J. Staples, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 669.
- [44] D. A. Evans, C. S. Burgey, M. C. Kozlowski, S. W Tregay, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 686.
- [45] D. A. Evans, D. W. C. MacMillan, K. R. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10859.
- [46] C. Provent, S. Hewage, G. Brand, G. Bernardinelli, L. J. Charbonnière, A. F. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1287.
- [47] C. Provent, G. Bernardinelli, A. F. Williams, N. Vulliermet, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1963.
- [48] K. Bernauer, F. Grétila, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72 477.
- [49] T. Chuard, F. Grétilat, K. Bernauer, *Chimia* **1993** 47, 215.
- [50] K. Bernauer, T. Chuard, H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2263.
- [51] T. Chuard, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, **1993**.
- [52] K. Bernauer, F. Grétilat, H. Stoeckli-Evans, R. Warmuth, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 545.

- [53] N. Guicher, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel **2002**.
- [54] V. McKee, J. V. Dagdigian, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7000.
- [55] K. G. Strothkamp, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 318.
- [56] J. M. Guss, P. R. Harrowell, M. Murata, V. A. Norris, H. C. Freeman, *J. Mol. Biol.* **1986**, 192, 361.
- [57] Y. Nishida, H. Shimo, H. Maehara, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1945.
- [58] A. C. Rosenzweig, C. A. Fredericks, S. J. Lippard, P. Nordlung, *Nature* **1993**, 366, 675.
- [59] V. K. Yachandra, V. J. DeRose, M. J. Latimer, I. Mukerji, K. Sauer, M. P. Klein, *Sciences* **1993**, 260, 675.
- [60] R. J. Sundberg, B. M. Martin, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 473.
- [61] W. P. J. Gaykema, W. G. J. Hol, J. M. Vereijken, N. M. Soeter, H. J. Bak, J. J. Beintema, *Nature*, **1984**, 309, 23.
- [62] T. N. Sorrell, C. J. O'Connor, O. P. Anderson, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4199.
- [63] J. van Rijn, J. Reedijk, M. Dartmann, B. Krebs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2579.
- [64] W. Shuangxi, Z. Ying, Z. Fangjie, W. Qiuying, W. Liufang, *Polyhedron* **1992**, 11, 1909.

- [65] A. W. Addison, S. Burman, C. G. Wahlgren, O. A. Rajan, T. M. Rowe, E. Sinn, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1987**, 2621.
- [66] W. Linert, M. Konecny, F. Renz, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1994**, 1523.
- [67] R. Boca, P. Baran, L. Dihan, H. Fuess, W. Haase, F. Renz, W. Linert, I. Svoboda, R. Werner, Inorg. Chim. Acta **1997**, 260, 129.
- [68] R. C. Carina, L. Verzeqnessi, G. Bernardinelli, A. F. Williams, Chem. Commun. **1998**, 2681.
- [69] V. Shklover, I. L. Eremento, H. Berke, R. Nesper, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Inorg. Chim. Acta **1994**, 219, 11.
- [70] M. Haga, Md. M. Ali, S. Koseki, K. Fujimoto, A. Yoshimura, K. Nozaki, T. Ohno, K. Nakajima, D. J. Stufkens, Inorg. Chem. **1996**, 35, 3335.
- [71] M. Haga, Md. M. Ali, R. Arakawa, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1996**, 35, 76.
- [72] H. Nozary, C. Piguet, P. Tissot, G. Bernandinelli, J. G. Bünzli, R. Deschenaux, D. Guillon, J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 12274.
- [73] H. Nozary, C. Piguet, J. Rivera, P. Tissot, G. Bernandinelli, N. Vulliermet, J. Weber, J. G. Bünzli, Inorg. Chem. **2000**, 39, 5286.
- [74] J. Bénech, C. Piguet, G. Bernandinelli, J. G. Bünzli, G. Hopfgertner, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **2001**, 684.
- [75] K. H. Sugiyarto, D. C. Craig, D. A. Rae, H. A. Goodwin, Aust. J. Chem. **1994**, 47, 869.
- [76] K. H. Sugiyarto, K. Weitzner, D. C. Craig, H. A. Goodwin, Aust. J. Chem. **1997**, 50,

869.

- [77] D. L. Jameson, K. A. Goldsby, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4992.
- [78] D. L. Jameson, J. K. Blaho, K. T. Kruger, K. A. Goldsby, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4314.
- [79] C. A. Bessel, R. F. See, D. L. Jameson, M. R. Churchill, K. J. Takeuchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2801.
- [80] C. A. Bessel, R. F. See, D. L. Jameson, M. R. Churchill, K. J. Takeuchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1563.
- [81] S. J. Slattery, W. D. Bare, D. L. Jameson, K. A. Goldsby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1347.
- [82] D. L. Christenson, C. J. Tokar, W. B. Tolman, *Organomet.* **1995**, 14, 2148.
- [83] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3170.
- [84] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6288.
- [85] S. Julia, J. M. Del Mazo and L. Avila, *Org. Prep. Proced.* **1984**, 16, 299.
- [86] D. L. Jameson and R. K. Castellano, *Inorg. Synth. Proc.* **1998**, 32, 51.
- [87] V. S. Joshi, V. K. Kale, K. M. Sathe, A. Sarkar, S. S. Tavale, C. G. Suresh, *Organomet.* **1991**, 10, 2898.
- [88] T. N. Sorrell, D. L. Jameson, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1014.
- [89] L. K. Thompson, B. S. Ramaswamy, E. A. Seymour, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 848.

- [90] C. C. Tang, D. Davilian, P. Huang, R. J. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3918.
- [91] T. N. Sorrell, W. E. Allen, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 952.
- [92] T. N. Sorrell, F. C. Pigge, P. S. White, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 210, 87.
- [93] T. H. Chan, G. Z. Zheng, *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 629
- [94] S. G. Kim, K. H. Ahn, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3399
- [95] S. G. Kim, K. H. Kim, J. Jung, S. K. Shin, K. H. Ahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 591.
- [96] J. S. Thompons, R. L. Harlow, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3522.
- [97] R. S. Pilato, E. I. Stiefel, in *Inorganic Catalysis*, ed. J. Reedijk, Marcel Dekker, New York, **1993**, p.131.
- [98] F. Chu, J. Smith, V. M. Lynch, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5689.
- [99] N. Kitajima, in *Bioinorganic Chemistry of Copper*, ed. K. D. Karlin, Z. Tyeklár, Chapman et Hall, New York, **1993**, p. 251.
- [100] S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2311.
- [101] L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1257.
- [102] L. H. Gade, *Acc. Chem. Res.* **2002** sous presse.
- [103] C. Moberg, *Ang. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 248.
- [104] M A. Esteruelas, L. A. Oro, R. M. Claramunt, C Lopéz, J. L. Lavandera, J. Elguero,

- J. Organomet. Chem. **1989**, 366, 245.
- [105] M. Fajardo, A. de la Hoz, E. Díez-barrá, F. A. Jalón, A. Otero, A. Rodríguez, J. Tejada, D. Belletti, M. Lanfranchi, M. A. Pllinghelli, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1993**, 1935.
- [106] S. Tsuji, D. C. Swenson, R. F. Jordan, Organomet. **1999**, 128, 4758.
- [107] L. D. Field, B. A. Messerle, L. Soler, I. E. Buys, T. W. Hambley, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **2001**, 1959.
- [108] S. Trofimenko, Chem. Rev. **1993**, 93, 943.
- [109] D. L. Reger, Coord. Chem. Rev. **1996**, 147, 571.
- [110] M. Pellei, C. Pettinari, C. Santini, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **2000**, 3416.
- [111] P. J. Pérez, M Brookhart, J. L. Templeton, Organomet. **1993**, 12, 261.
- [112] C. Gemel, G. Kickelbick, R. Schmid, K. Kirchner, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1997**, 2113.
- [113] E. Teuma, F. Malbosc, V. Pons, C. Serra-Le Berre, J. Jaud, M. Etienne, P. Kalck, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **2001**, 2225.
- [114] A. M. Santos, F. E. Kühn, K. Bruus-Jensen, I. Lucas, C. C. Romao, E. Herdtweck, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **2001**, 1332.
- [115] A. A. Watson, D. A. House, P. J. Steel, J. Org. Chem. **1991**, 56, 4072.
- [116] C. J. Tokar, P. B. Kettler, W. B. Tolman, Organomet. **1992**, 11, 2737.

- [117] D. D. LeCloux, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1153.
- [118] D. D. LeCloux, C. T. Tokar, M. Osawa, R. P. Houser, M. C. Keyes, W. B. Tolman, *Organomet.* **1994**, 13, 2855.
- [119] D. D. LeCloux, M. C. Keyes, M. Osawa, V. Reynolds, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6361.
- [120] H. M. J. Hendriks, P. J. M. W. L. Birker, G. C. Verschoor, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 623.
- [121] W. B. Tolman, R. L. Rardin, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4532.
- [122] S. Elgafi, L. D. Field, B. A. Meserle, I. E. Buys, T. W. Hambley, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 538, 119.
- [123] G. B. Brown, P. B. Byers, A. J. Canty, *Organomet.* **1990**, 9, 1231.
- [124] P. B. Byers, A. J. Canty, R. T. Honeyman, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, 417.
- [125] N. Wei, N. N. Murthy, Z. Tyeklár, D. K. Karlin, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1177.
- [126] K. Kawasaki, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1997**, 53, 6337.
- [127] K. Kawasaki, S. Tsumura, T. Katsuki, *Synlett.* **1995**, 1245.
- [128] S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Commun.* **2002**, 1286.
- [129] A. Jancsó, T. Gajda, E. Mulliez, L. Korecz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2679.
- [130] Y. Jiang, Q. Jiang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3817.
- [131] C. Mazet, L. H. Gade, *Organomet.* **2001**, 100, 79.

- [132] F. Lions, K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2732.
- [133] P. E. Figgins, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 820.
- [134] J. D. Curry, M. A. Robinson, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1570.
- [135] P. H. Merrell, E. H. Alyea, L. Ecott, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 59, 25.
- [136] A. L. Blake, A. J. Lavery, M. Schröder, *Acta Crystallogr., Section C* **1996**, 37.
- [137] A. L. Vance, N. W. Alcock, J. A. Heppert, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6912.
- [138] P. Krumholz, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 612.
- [139] A. J. Blake, A. J. Lavery, T. I. Hyde, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 965.
- [140] C. Arana, S. Yan, M. Keshavarz-K, K. T. Potts, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3680.
- [141] I. H. Kuwabara, F. C. M. Comminos, V. L. Pardini, H. Viertler, H. E. Toma, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 2401.
- [142] B. de Bruin, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2936.
- [143] P. H. M. Budzelaar, B. De Bruin, A. W. Gal, K. Wieghardt, J. H. Van Lenthe, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4649.
- [144] S. M. Nelson, M. McCann, C. Stevenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1477.
- [145] M. G. B. Drew, M. McCann, S. M. Nelson, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 41, 213.

- [146] D. E. Fenton, R. W. Matthews, M. McPartlin, B. P. Murphy, I. J. Scowen, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1391.
- [147] H. F. Haarman, F. R. Bregman, J. M. Ernsting, N. Veldman, A. L. Spek, K. Vrieze, *Organomet.* **1997**, 16, 54.
- [148] H. F. Haarman, J. M. Ernsting, M. Kranenburg, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, P. W. N. M. Van Leeuwen, K. Vrieze, *Organomet.* **1997**, 16, 887.
- [149] H. F. Haarman, F. R. Bregman, P. W. N. M. Van Leeuwen, K. Vrieze, *Organomet.* **1997**, 16, 979.
- [150] E. L. Dias, M. Brookhart, P. S. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 423.
- [151] B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7143.
- [152] B. L. Small, M. Brookhart, *Macromol.* **1999**, 32, 2120.
- [153] G. J. P. Britovseck, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberly, P. J. Maddox, S. Mastroiami, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, A. S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8740.
- [154] E. A. H. Griffiths, G. J. P. Britovseck, V. C. Gibson, I. R. Gould, *Chem. Commun.* **1999**, 1333.
- [155] V. C. Gibson, M. J. Humphries, K. P. Tellmann, D. C. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2001**, 2252.
- [156] B. Cetinkaya, E. Centinkaya, M. Brookhart, P. S. White, *J. Mol. Catal. A*, **1999**, 142, 101.
- [157] C. Bianchini, H. M. Lee, *Organomet.* **2000**, 19, 1833.

- [158] M. Ray, D. Ghosh, Z. Shirin, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3568.
- [159] S. M. Redmore, C. E. F. Rickard, S. J. Webb, L. J. Wright, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4743.
- [160] A. K. Patra, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1388.
- [161] B. A. Merkies, P. Wijkens, J. Boersma, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, G. Van Koten, *Organomet.* **1994**, 13, 3244.
- [162] R. A. T. M. Abbenhuis, I. del Río, M. M. Bergshoef, J. Boersma, N. Veldman, A. L. Spek, G. Van Koten, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1749.
- [163] A. Hauser, J. Jeftić, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 190-192, 471.
- [164] J. F. Letard, P. Guinneau, E. Codjovi, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 10861.
- [165] H. Spiering, T. Kohlhaas, H. Romstedt, A. Hauser, C. Bruns-Yilmaz, J. Kusz and P. Gütlich, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 190-192, 629.
- [166] D. E. Morris, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 3032.
- [167] R. M. Berger, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4245.
- [168] J. M. Rao, M. C. Hughes, D. J. Macero, *Inorg. Chim. Acta*, **1976**, 16, 231.
- [169] C. V. Krishnan, C. Creutz, D. Mahajan, H. A. Schwarz, N. Sutin, *Israel J. Chem.*, **1982**, 22, 98.
- [170] C. Creutz, N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, 64, 321.

- [171] C. V. Krishnan, B. S. Brunshwig, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2005
- [172] T. A. Hafeli and F. R. Keene, *Aust. J. Chem.*, **1988**, 41, 1379.
- [173] R. K. Boggess and D. A. Zatko, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 626.
- [174] D. J. Szalda and F. R. Keene, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2795.
- [175] K. R. Adam, P. A. Anderson, T. Astley, I. M. Atkinson, J. M. Charnock, C. D. Garner, J. M. Gulbis, T. W. Hambley, M. A. Hitchman, F. R. Keene, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 519.
- [176] H. J. Lawson, T. S. Janik, M. R. Churchill, K. J. Takeuchi, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 174, 197.
- [177] L. F. Szczepura, S. A. Kubow, R. A. Leising, W. J. Perez, My Hang Vo Huynh, C. H. Lake, D. G. Churchill, K. J. Takeuchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1463.
- [178] W. J. Perez, C. H. Lake, R. F. See, L. M. Toomey, M. R. Churchill, K. J. Takeuchi, C. P. Radano, W. J. Boyko, C. A. Bessel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2281.
- [179] P. Paul, B. Tyagi, A. K. Bilakhiya, M. M. Bhadbhade, E. Suresh, G. Ramachandraiah, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 5733.
- [180] M. Ziegler, V. Monney, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, I. Sasaki, G. Dupic. J. Daran, G. G. A. Balavoine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 667.
- [181] Y. Yoshikawa, K. Yamasaki, *Coord. Chem. Rev.*, **1979**, 28, 205
- [182] Z-W. Mao, G. Liehr, R. van Eldik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1593.

- [183] Z-W. Mao, G. Liehr, R. van Eldik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3652.
- [184] E. Kimura, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 171.
- [185] Z-W. Mao, G. Liehr, R. van Eldik, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4839.
- [186] C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, F. Corana, V. Fusi, P. Giorgi, P. Paoli, P. Paoletti, B. Valtancoli, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5540.
- [187] A. Escuer, R. vicente, E. Peñalba, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 248.
- [188] P. E. Kruger, G. D. Fallon, B. Moubaraki, K. J. Berry, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4808.
- [189] A. L. van den Brenk, K. A. Byriel, D. P. Fairlie, L. R. Gahan, G. R. Hanson, C. J. Hawkins, A. Jones, C. H. L. Kennard, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3549.
- [190] A. Escuer, F. A. Mautner, E. Peñalba, R. vicente, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4190.
- [191] N. Kitajima, S. Hikichi, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5496.
- [192] J. Stetten, H. Hope, M. Julve, O. Kahn, M. Verdaguer, A. Dworkin, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 542.
- [193] M. T. Bowers, L. Shuying, P. Kemper, R. Stradling, H. Webb, D. H. Aue, J. R. Gilbert, K. R. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4832.
- [194] N. C. Fletcher, P. C. Junk, A. Reitsma, F. R. Keene, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 133.

- [195] F. M. Foley, F. R. Keene, J. G. Collins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2968.
- [196] M. Goto, M. Takeshita, N. Kanda, T. Sakai, V. L. Goedken, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 582.
- [197] V. L. Geodken, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 207.
- [198] S. Dilli, A. M. Maitra, E. Patsalides, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2832.
- [199] P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198-200, 449.
- [200] F. R. Keene, P. A. Lay, G. E. Sneddon, G. W. Whewbell, *Aust. J. Chem.* **1993**, 46, 1763.
- [201] F. R. Keene, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1884.
- [202] J. D. Miller, J. B. Watts, D. Y. Waddan, *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, 12, 267.
- [203] F. R. Keene, M. J. Ridd, M. R. Snow, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7075.
- [204] M. J. Ridd, F. R. Keene, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5733.
- [205] P. A. Adcock, F. R. Keene, R. E. Smythe, M. R. Snow, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2336.
- [206] F. R. Keene, G. W. Whewbell, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 2027.
- [207] P. Bernhard, D. J. Bull, H. Bürgi, P. Osvath, A. Raselli, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2804.
- [208] K. Wong, C. Che, C. Li, W. Chiu, Z. Zhou, T. C. Mak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 755.
- [209] Y. Hoshino, F. Okuyama, A. Nanba, K. Shimizu, G. P. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*

**1992**, 65, 876.

- [210] P. Bernhard, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 597.
- [211] T. K. Maji, P. S. Mukherjee, G. Mostafa, T. Mallah, J. Cano-Boquera, N. R. Chaudhuri, *Chem. Commun.*, **2001**, 1012.
- [212] P. Manikandan, R. Muthukumar, K. R. Justin Thomas, B. Varghese, G. V. R. Chandramouli, P. T. Manoharan, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2378.
- [213] Stoe & Cie, STADI4 Software, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2000**.
- [213] Stoe & Cie, IPDS Software, Stoe & Cie, GmbH, Darmstadt, Germany, **2000**.
- [215] G. M. Sheldrick, "SHELXS-97 Program for Crystal Structure Determination", *Acta Crystallogr.*, **1990**, A46, 467.
- [216] G. M. Sheldrick, "SHELXL-97", Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1999**.
- [217] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565.
- [218] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemical*, 3ème Edition, Pergamon Press, Oxford, 1988.
- [219] R. Holm, *Inorg Synth.*, **1970**, 12, 238