

THÈSE

Présentée à

L'UFR des SCIENCES & TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'Université de Franche-Comté
Spécialité Chimie

SYNTHESE ET REACTIVITE DE 2-AZABUTADIENES FONCTIONNALISES. APPLICATIONS EN CHIMIE DE COORDINATION ORGANOMETALLIQUE

Par

Rodolphe KINGHAT TANGO

En vue de la soutenance devant la commission d'examen :

Rapporteurs	M. M. KUBICKI	Professeur à l'Université de Bourgogne
	L. DOUCE	Professeur à l'Université de Strasbourg
Examineurs	K. CIAMALA	Maître de Conférences à l'Université de Franche-Comté
	P.D. HARVEY	Professeur à l'Université de Sherbrooke (Canada)
Directeur de thèse	M. KNORR	Professeur à l'Université de Franche-Comté
Co-encadrant	A. KHATYR	Maître de Conférences à l'Université de Franche-Comté

A mon oncle Célestin KOUMBA,

A ma sœur Christèle,

A Carine, pour le soutien indéfectible dont elle a fait preuve durant ces années et pour les sacrifices personnels qu'elle accepte de faire pour rester à mes côtés,

A ma fille Tracy,

A mes amis.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé sous la direction de Messieurs M. KNORR et A. KHATYR au sein de l'équipe Matériaux et Surfaces Structurés (M.S.S.) à l'Institut UTINAM, de l'Université de Franche-Comté.

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur M. Knorr de m'avoir accueilli au sein de son équipe, et de m'avoir encadré durant ces années de thèse, ainsi que pour les discussions scientifiques et extra-professionnelles, toujours enrichissantes, que nous avons eues.

Je tiens également à témoigner toute ma gratitude envers Monsieur A. KHATYR, pour m'avoir soutenu, guidé tout au long de ma formation de chercheur. Je lui exprime ma profonde gratitude pour ses encouragements et sa disponibilité de tous les instants. Au-delà de cet appui constant et efficace, je tiens à lui témoigner ici ma sincère reconnaissance pour la confiance et la sympathie qu'il m'a manifestées dès le premier jour.

Je voudrais adresser mes remerciements aux membres de mon jury, président, rapporteurs et examinateurs : Monsieur Ciamala KABULA, Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté ; Monsieur Marek M. KUBICKI, Professeur à l'Université de Bourgogne; Monsieur Laurent DOUCE, Professeur à l'Université de Strasbourg, Monsieur le Professeur Pierre D. HARVEY, Professeur à l'Université de Sherbrooke (Canada) pour avoir accepté de juger ce travail. Qu'ils veuillent trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens aussi à remercier tout le personnel du Laboratoire, mes collègues de galère : Harmel, Sébastien, Aurélien, Amadou, Saba, Yannick, Céline, Anne, Pam, Jérémy... pour avoir maintenu une bonne ambiance au travail et à l'extérieur. Merci pour votre soutien et les encouragements à finir ce travail.

Encore un grand merci à Nath. Pour tout ce que t'as apporté dans ce document.

Mes remerciements s'adressent également à Aurélie GARILLON pour les spectres RMN réalisés à la fin de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent enfin à Guillaume HERLEM pour les mesures électrochimiques et l'interprétation.

ABREVIATIONS EMPLOYEES

Ar	:	aryle
Ac	:	acétyle
Et	:	éthyle
Me	:	méthyle
Ph	:	phényle
R	:	groupement alkyle (ou hydrogène)
RX	:	rayons X
IR	:	spectroscopie Infra-Rouge
$\bar{\nu}$:	nombre d'onde exprimé en cm^{-1}
RMN	:	résonance magnétique nucléaire
TMS	:	tétraméthylsilane
δ	:	déplacement chimique en partie par million (ppm)
J	:	constante de couplage (Hz)
s	:	singulet
d	:	doublet
t	:	triplet
q	:	quadruplet
m	:	multiplet
CDCl_3	:	deutérochloroforme
THF	:	tétrahydrofuranne
<i>n</i> -BuLi	:	n-butyle-lithium
<i>i</i> -Pr	:	isopropyle
<i>coll.</i>	:	collaborateurs
Cp	:	cyclopentadiène
<i>p</i> -Tol	:	paratolyle
Dppb	:	1,2-bis(diphénylphosphino)buthane
Dppm	:	1,1-bis(diphénylphosphino)méthane

APPAREILLAGE

Au cours de ce travail, l'appareillage suivant a été utilisé :

RMN : BRUKER Avance 300 Mhz (300,13 MHz pour le ^1H , 121,49 MHz pour le ^{31}P). La référence est interne à l'appareil (calibrage automatique). Le solvant dans lequel ont été dissous les produits sera indiqué entre parenthèses dans le mode opératoire de chaque composé.

IR : NICOLET Avatar 320 (FT-IR). Les produits sont dispersés en phase solide dans KBr à 5 % ou examinés entre deux fenêtres de CaF_2 dans le cas des liquides.

ANALYSES ELEMENTAIRES : Les mesures ont été effectuées au sein du Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique (LSEO) de Dijon sur un LECO Elemental Analyser CHN 900.

UV-VISIBLE : Les spectres d'absorption UV-visible ont été mesurés sur un spectrophotomètre VARIAN-Cary 100. La détermination des valeurs de ϵ des différents composés se fait à partir d'une solution de concentration connue à la longueur d'onde des maximums des pics d'absorption.

FLUORESCENCE : Les spectres de fluorescence ont été mesurés en régime stationnaire à température ambiante ou à basse température avec un appareil Fluorolog-3 (JOBIN-YVON).

POINT DE FUSION: l'appareil à point de fusion utilisé pour les mesures des points de fusion est un SMP10 (BIBBY STERILIN).

CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE: plaques analytiques prêtes à l'emploi MACHEREY-NAGEL Gel de silice 60 avec indicateur de fluorescence UV 254 (épaisseur 0,20 mm).

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE SUR COLONNE OUVERTE: Colonnes en verre Pyrex (diamètre compris entre 20 et 60 nm, et de longueur variant entre 0,2 et 1m) garnies de Gel de silice 60 MERCK de granulométrie 70 / 230 mesh.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X : Les structures des composés ont été résolues à l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne sur un diffractomètre Nonius Kappa Apex-II CCD et à l'Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg soit sur un diffractomètre AED2 Siemens à 298(2) K soit sur un diffractomètre IPDS Stoe à 173(2) K.

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Présentation des objectifs de notre étude</i>	19
<i>Chapitre I : Réactivité du 4,4-dichloro-1,1-diaryl-2-azabuta-1,3-diène vis-à-vis de nucléophiles soufrés</i>	23
<i>I.1. Introduction</i>	25
<i>I.2. Synthèse des 2-azabutadiènes de type $Ar_2C=N-CH=C(Cl)_2$</i>	27
<i>I.3. Etude radiocristallographique de 62a, 62b, 63 et 67</i>	32
<i>I.4. Propriétés spectroscopiques</i>	35
I.4.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible de 9 , 62a et 62b	35
I.4.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible de 63 et 64	36
I.4.3. Spectres d'émission de 9 et 62a	37
<i>I.5. Réactivité des 2-azabutadiènes vis-à-vis des thiolates de sodium</i>	37
I.5.1. Réactivité de $Cl_2C=CH-N=CPh_2$ (9) avec des thiolates aromatiques.....	38
I.5.2. Réactivité de $Cl_2C=CH-N=CPh_2$ (9) avec des thiolates aliphatiques	40
I.5.3. Réactivité de $Cl_2C=CH-N=CPh_2$ (9) avec le <i>tert</i> -butylthiolate de sodium.....	41
I.5.4. Réactivité de $Cl_2C=CH-N=C(Ar)_2$ (62a) avec les thiolates de sodium.....	45
I.5.4.1. Réactivité de $Cl_2C=CH-N=C(C_6H_4Cl)_2$ (62a) avec le <i>tert</i> -butylthiolate de sodium	47
I.5.4.2. Etude radiocristallographique des thioéthers 68 , 69a-b , e , 70 et 73	48
<i>I.6. Propriétés spectroscopiques des composés</i>	51
I.6.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible	51
I.6.2. Spectroscopie d'émission.....	55
<i>I.7. Conclusion et Perspective</i>	56
<i>I.8. Experimental Section</i>	58
Annexe 1 : Données cristallographiques pour les composés 62a , 62b , 63 et 67	63
Annexe 2 : Données cristallographiques pour les composés 68 , 69a et 69b	64
Annexe 3 : Données cristallographiques pour les composés 69e , 70 et 73	65

Chapitre II : Réactivité de 2-azabuta-1,3-diènes vis-à-vis des sels des métaux de l'avenue d^{10}	67
II.1. Introduction	69
II.2. Réactivité de 2-azabutadiène vis-à-vis de centre métallique d^{10} cationiques du groupe 1b	72
II.2.1. Réactivité de 2-azabutadiènes 13c , 69a et 69b vis-à-vis de complexes cationiques $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$ ou PF_6^-).....	72
II.2.1.1. Synthèse des complexes $[\text{Cu}\{(\text{RS})_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{CPh}_2\}_2][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{BF}_4$ ou PF_6)	72
II.2.1.1.a. Etude structurale du complexe C5	73
II.2.1.2. Synthèse et caractérisation des complexes $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{StBu})=\text{CH}(\text{StBu})\}][\text{BF}_4]$	75
II.2.1.3. Synthèse des complexes $[\text{Cu}_2(\text{dppb})\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SR})_2\}][\text{PF}_6]$	78
II.2.1.3.a. Etude structurale du composé $[\text{Cu}_2(\text{dppb})\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S}-p\text{Tol})_2\}][\text{PF}_6]$ C7	79
II.2.2. Synthèse des complexes $[\text{Ag}\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SR})_2\}_2]\text{ClO}_4$	81
II.2.2.1. Etude structurale du composé C10	82
II.3. Réactivité de 2-azabutadiènes vis-à-vis des halogénures de cuivre (I) ..	83
II.3.1. Synthèse de complexes d'halogénure de cuivre (I).....	84
II.3.2. Etude structurale des complexes C11 , C13 , C14 , C15 des halogénures de cuivre (I)	85
II.3.3. Réactivité d'halogénure de cuivre (I) avec le 2-azabutadiènes dans un solvant donneur.....	92
II.4. Tentatives de synthèse des complexes d'or avec nos ligands 2-azabutadiène fonctionnalisés par des groupements thiolates.	93
II.5. Tentative de préparation de polymère de Cuivre	94
II.6. Synthèse de complexes de cadmium et de mercure chélatés par le ligand 13b	94
II.6.1. Caractérisation Structurale des complexes C20 et C21	95
II.7. Réactivité du ligand 68 avec HgBr_2	96
II.8. Propriétés photophysiques des complexes des métaux d^{10}	98
II.8.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible	99
II.8.1.1. Spectroscopie d'absorption UV- visible des complexes mononucléaires de cuivre	99
II.8.1.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible des complexes de cuivre(I).....	100
II.8.1.3. Spectroscopie d'absorption UV-visible des complexes dinucléaires de cuivre	101
II.8.1.4. Spectroscopie d'absorption UV-visible des complexes d'argent	102
II.8.1.5. Spectroscopie d'absorption UV-visible des complexes de cadmium et de mercure	103
II.8.2. Spectroscopie d'émission	103

II.8.2.1. Spectroscopie d'émission des complexes mononucléaires de cuivre.....	104
II.8.2.2. Spectroscopie d'émission des complexes d'argent	105
II.8.3. Spectroscopie d'émission des complexes dinucléaire de cuivre	106
<i>II.9. Conclusion</i>	107
<i>II.10. Experimental section</i>	108
Annexe 1: Données cristallographiques pour les composés C5, C6, C6', C10, C11	112
Annexe 2: Données cristallographiques pour les composés C13, C14, C15, C16	113
Annexe 3: Données cristallographiques pour les composés C18, C20	114
Chapitre III:	
Réactivité de 2-azabuta-1,3-diènes vis-à-vis de Mn(I), Re(I) et Ru(II)	115
<i>III.1. Réactivités des ligands 2-azabutadiènes sur les complexes [Re(μ-Br)(CO)₃(THF)]₂, ReCl(CO)₅ et MnBr(CO)₅</i>	117
III.1.1. Synthèse et Caractérisation des complexes carbonylés de Re et Mn.	117
III.1.2. Etudes cristallographiques des composés C23-C26	121
III.1.3. Etude des propriétés luminescentes de C23, C24a et C24f	127
<i>III.2. Synthèse et caractérisation du complexe [ReOTf(CO)₃{(Ph₂C=N-CH=C(SPh)₂)}] (C27)</i>	130
<i>III.3. Réactivités du ligand diazine Ph₂C=N-N=CPh₂ (64) sur les complexes [Re(μ-Br)(CO)₃(THF)]₂ et ReCl(CO)₅</i>	132
III.3.1. Etude structurale de C28a et C28b	133
III.3.2. Propriétés photophysiques.....	135
III.3.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible de C28a et C28b	135
III.3.2.2. Spectroscopie d'émission de C28a et C28b	136
<i>III.4. Synthèse et caractérisation d'un complexe de Ruthénium(II) avec le ligand 69a</i>	137
<i>III.5. Conclusion</i>	139
<i>III.6. Experimental section</i>	140
Annexe 1: Données cristallographiques pour les composés C23, C24a, C24b, C24c	144
Annexe 2: Données cristallographiques pour les composés C24e, C24f, C225 C26a	145
Annexe 3: Données cristallographiques pour les composés C26b, C26c, C27, C28a	146
Annexe 4: Données cristallographiques pour les composés C28b, C29	147

Chapitre IV: Réactivité de 2-azabuta-1,3-diènes vis-à-vis des complexes du Pt(0) et du Pt(II).....	149
<i>IV. 1. Réactivité de l'azabutadiène $Cl_2C=CH-N=C(C_6H_4-Cl)_2$ (62a) avec le complexe $Pt(H_2C=CH_2)_2(PPh_3)_2$</i>	151
IV.1.1. Etude cristallographique du composé C31	157
IV.1.2. Etude du spectre UV-visible de C31	158
IV.1.3. Etude des spectres de luminescence de C31	159
<i>IV.2. Réactivité de 2-azabutadiènes vis-à-vis du complexe cis-$[PtCl_2(NCPh)_2]$.....</i>	160
IV.2.1. Synthèse des complexes de platine chelatés par les ligands	161
IV.2.2. Etudes cristallographiques du composé C34	163
IV.2.3. Réactivité des ligands isonitriles CNR avec le complexe de platine $[(PhS)_2C=C(H)-N=C(Ph)(C_6H_4)PtCl]$	165
IV.2.3.1. Etude Structurale du complexe C35	168
<i>IV.3. Conclusion.....</i>	170
<i>IV.4. Experimental section</i>	171
Annexe 1 : Données cristallographiques pour les composés C31 , C34 , C35	172
Chapitre V: Elaboration de monocouches monomoléculaires auto-assemblées (SAMs).....	173
<i>V.1. Introduction.....</i>	175
<i>V.2. Généralité sur les SAMs</i>	177
<i>V.3. Techniques de caractérisation des monocouches auto-assemblées</i>	178
V.3.1. Mesure de l'angle de contact.....	178
V.3.2. Microscopie à Force Atomique (AFM).....	179
V.3.3. Spectroscopie infrarouge en mode ATR (Réflexion Totale Atténuée).....	180
<i>V.4. Elaboration d'un système pour la reconnaissance d'anions halogénures</i>	181
V.4.1. Synthèse et caractérisation.	182
V.4.1.1. Synthèse.....	182
V.4.1.2. Caractérisation.....	183
V.4.2. Etude par spectroscopies d'absorption UV-visible et d'émission	184
V.4.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du composé 74	184

V.4.2.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du composé 75	184
V.4.2.3. Spectroscopie d'émission du composé 74	185
V.4.2.4. Spectroscopie d'émission du composé 75	186
<i>V.5. Préparation et caractérisation des produits de polycondensation</i>	186
V.5.1. Condensation des molécules 74 et 75	186
V.5.2. Caractérisation par IRTF	187
<i>V.6. Fonctionnalisation et caractérisation de surface de verre</i>	188
V.6.1. Greffage de 74 et 75 sur les surfaces de verre.....	188
V.6.2. Caractérisation des surfaces fonctionnalisées.	189
V.6.2.1. Mesure de l'angle de contact.....	189
V.6.2.2. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge.....	190
<i>V.7. Fonctionnalisation des surfaces d'or par voie électrochimique</i>	191
V.7.1. Etude électrochimique des composés 74 et 75 par voltamétrie cyclique	191
V.7.2. Caractérisation du dépôt par microbalance à quartz	193
V.7.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance	194
V.7.4. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge.....	194
V.7.5. Caractérisation par microscopie à effet tunnel	195
<i>V.8. Elaboration de SAMs à base de complexes organométalliques</i>	196
V.8.1. Synthèse et caractérisation de L1 et L2	199
V.8.1.1. Synthèse de L1 et L2	199
V.8.1.2. Caractérisation de L1 et L2	199
V.8.2. Synthèse de complexes de Rhénium chélatés par les ligands L1 et L2	200
V.8.3. Greffage des ligands L1 et L2 et leurs complexes sur des surfaces d'or.....	201
V.8.4. Images AFM du ligand L2 et du complexe [ReL2(bpy)(CO) ₃]OTf	203
V.8.5. Etudes des propriétés photophysiques.....	204
V.8.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	204
V.8.5.2. Spectroscopie d'émission	206
<i>V.9. Conclusion</i>	207
<i>V.10. Partie Expérimentale</i>	209
Conclusion générale et Perspectives	211
Liste des schémas	214
Liste des figures	216
Liste des tableaux	219

Introduction générale

Les anhydrochloraluréthanes, précurseurs des 2-azabutadiènes

La synthèse des anhydrochloraluréthanes a été rapportée pour la première fois par Moscheles en 1891,¹ mais c'est Feist qui avait démontré par la suite qu'il s'agissait des produits de structure $(\text{RO}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CH}-\text{CCl}_3)_2\text{O}$.² En 1968 la préparation de la *N*-éthoxycarbonyl-(2,2,2-trichloroéthylidène)amine **1** a été conduite sans équivoque en trois étapes par Ulrich et coll.³ (rendement global de 41 %).

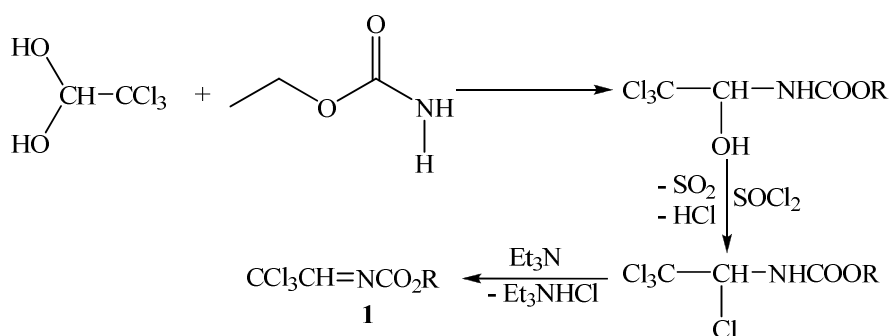


Schéma 1

Après cette mise au point, le composé **1** a été utilisé par plusieurs groupes de recherche comme produit de départ adéquat dans un certain nombre de transformations. Nous citerons comme exemple le traitement de $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{N}-\text{CO}_2\text{Et}$ (**1**) avec les réactifs de Grignard pour donner les amines-esters $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHRNHCO}_2\text{Et}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{PhCH}=\text{CHCH}_2$). L'hydrolyse et la décarboxylation de ces derniers avaient conduit à l'obtention des α -aminoacides.⁴

De même, Sicker et coll.⁵ ont synthétisé les 2-pyrazoline-5-ones substitués en 1,3,4, par addition de Michael des pyrazolinones avec l'imine $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{N}-\text{CO}_2\text{R}$. Dans le même ordre d'idée, la synthèse de 1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidines 5,6,7-substitué a été réalisée par le traitement de triazolopyrimidinols avec l'imine **1**.⁶ Plusieurs publications ont également rapporté l'utilisation de cette imine comme un hétérodiénophile dans une réaction de

¹ Moscheles R., *Chem. Ber.* **1891**, 24, 1803

² Feist F., *Chem. Ber.* **1912**, 45, 945

³ Ulrich H., Tucker B., Sayigh A. A. R., *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2887

⁴ Kashima C., Aoki Y., Omote Y., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 2511

⁵ Sicker D., Boehlmann W., Bendler D., Mann G., *Synthesis* **1987**, 493

⁶ Sicker D., Hartenstein H., Meyer L., Mann G., (Karl-Marx-Universitaet Leipzig, Ger. Dem. Rep.). Application: DD, 1989, p. 4 pp.

cycloaddition [4+2] de Diels-Alder.^{7,8,9} A titre d'exemple, nous citerons la réaction de **1** avec le cyclohexa-1,3-diène (Schéma 2).¹⁰

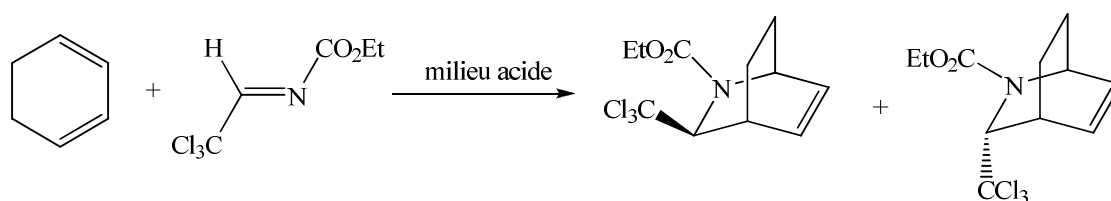


Schéma 2

Nous rappellerons brièvement les travaux réalisés dans les années 90 à partir de l'éthoxycarbonyl-*N*-(2,2,2-trichloroéthylidène)amine **1** au sein de notre équipe de recherche.

1- Travaux de A. Belaïssaoui

L'imine **1** a été utilisée comme réactif dipolarophile en cycloaddition pour former les composés hétérocycliques. Les aspects de chimio-, régio- et stéréosélectivité ont été abordés lorsque cela était nécessaire. Au cours de ces nombreuses études, la formation inattendue du 4,4-dichloro-1,1-diphényl-2-azabuta-1,3-diène obtenu par la cycloaddition du diphényldiazométhane avec l'imine **1** dans le toluène à 65°C a été décrite et discutée.^{11,12}

Dans notre laboratoire, A. Belaïssaoui a repris la synthèse de la *N*-éthoxycarbonyl-*N*-(2,2,2-trichloroéthylidène)amine (**1**) dans les mêmes conditions qu'Ulrich et *coll.*, en améliorant le rendement de la réaction (83% au lieu de 41%). Après avoir étudié le comportement dipolarophile de **1** avec les diarylnitrilimines et arylnitriloxydes, il l'a ensuite engagé dans la cycloaddition avec le diazoacétate d'éthyle dans le toluène à 60°C pendant 44 heures.¹³

L'analyse spectrale du composé isolé à l'issue de cette dernière réaction ne correspondait pas à celle de la triazoline attendue. Le spectre IR présentait une bande à 2104 cm⁻¹, caractéristique du groupe diazo. Il s'agissait en fait du 4,4,4-trichloro-3-éthoxycarbonylamino-2-diazobutyrates d'éthyle (**4**) (Schéma 3).

⁷ Sasaki T., Eguchi S., Sugimoto M., Hibi F., *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2317

⁸ Imagawa T., Sisido K., Kawanisi M., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1973**, 46, 2922

⁹ Krow G. R., Pyun C., Rodebaugh R., Marakowski J., *Tetrahedron* **1974**, 30, 2977

¹⁰ Krow G. R., Johnson C., Boyle M., *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1971

¹¹ Belaïssaoui A., Thèse de doctorat, U.F.R. Sciences et Techniques, Besançon, 1995

¹² Jacquot-Rousseau S., Thèse de doctorat, U.F.R. Sciences et Techniques, Besançon, 2000

¹³ Belaïssaoui A., Jacquot-Rousseau S., Morpain C., Schmitt G., Vebrel J., Laude B., *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 523

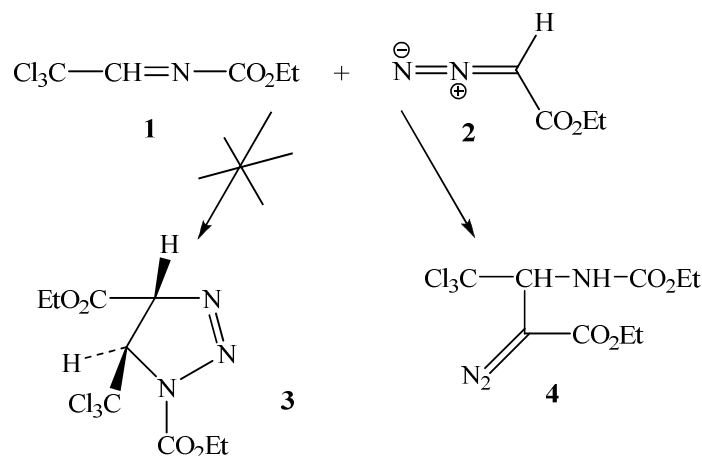


Schéma 3

L'obtention de **4** s'expliquerait par le fait que l'imine **1** mise en œuvre est un excellent substrat pour les réactions d'addition nucléophile. Le diazoacétate d'éthyle possédant un hydrogène rendu très mobile par la présence de deux groupes accepteurs, le résultat obtenu serait donc une addition nucléophile du diazoacétate sur l'imine, suivi de la protonation de l'azote.

2- Travaux de S. Jacquot-Rousseau

Dans les perspectives évoquées dans le mémoire de sa thèse, Belaissoui avait indiqué les points importants qu'il fallait poursuivre dans la suite de son travail. C'est dans ce but là que S. Jacquot-Rousseau avait repris dans son travail de thèse la réactivité de l'imine **1** avec le diazoacétate d'éthyle, en effectuant la réaction à la température ambiante. A son tour elle n'isolait pas directement le composé diazoté **4** comme l'avait décrit son prédécesseur, mais la Δ^3 -1,2,3-triazoline **3**, qui évoluait en peu de temps en **4** (Schéma 4).

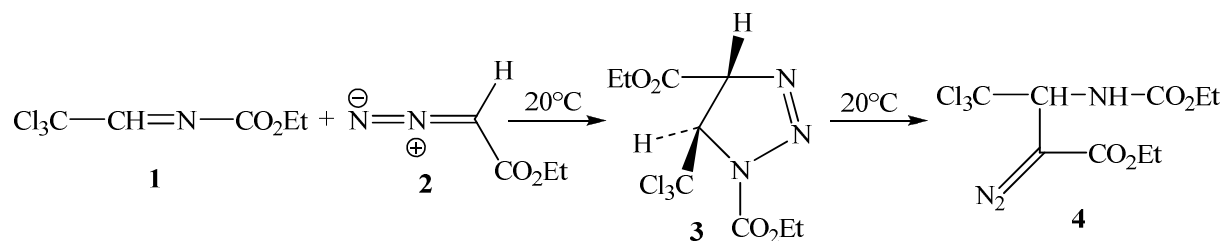


Schéma 4

Les données spectroscopiques (voir Figure 1) ainsi que l'analyse élémentaire ont confirmé la formation de la triazoline **11** non isolée par Belaisaoui (Schéma 7).

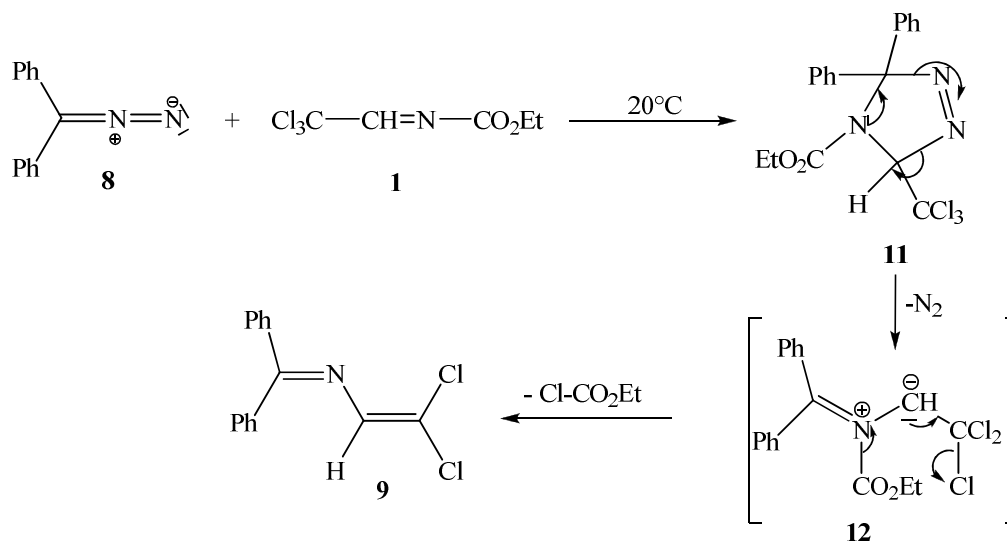


Schéma 7

La formation du composé **12** a été mise en évidence en observant l'évolution du spectre de RMN ^1H de **11** en fonction du temps (Figure 1).

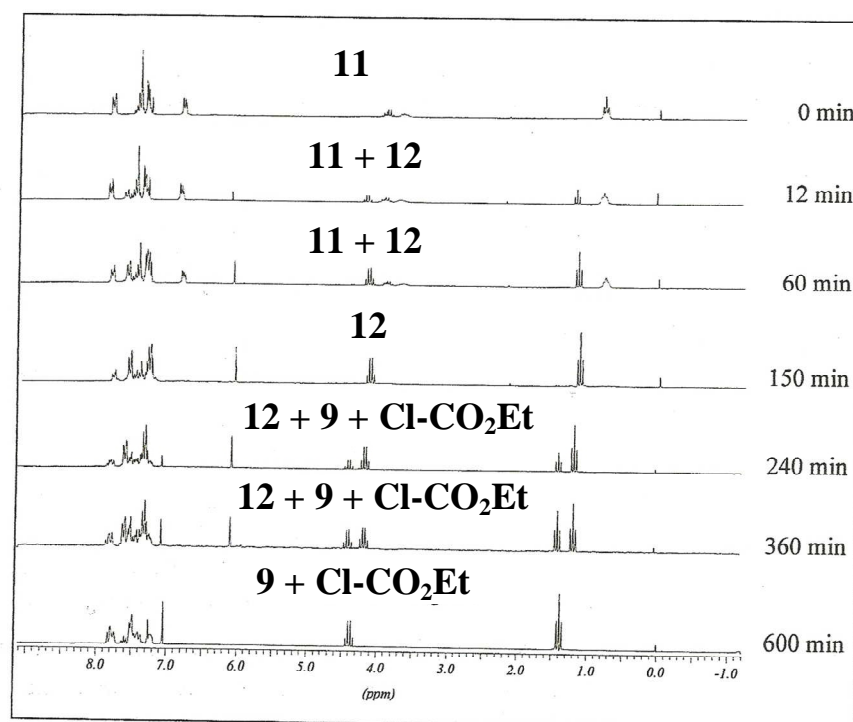


Figure 1: Evolution à 50°C de la 2,2-diphényl-5-trichlorométhyl- Δ^3 -1,3,4-triazoline-1-carboxylate d'éthyle **11** (reproduit selon la thèse S. Jacquot-Rousseau)

Sur ces spectres de l'évolution de la réaction, on peut noter la formation de l'ylure d'azométhyne **12** par l'intermédiaire des signaux du groupe éthoxycarbonyl. La disparition totale de la triazoline est observable au bout de 150 minutes, suivi de l'apparition des signaux correspondant à la formation du 4,4-dichloro-1,1-diphényl-2-azabuta-1,3-diène et du chloroformiate d'éthyle. L'existence transitoire de **12** est corroborée par la formation de l'aziridine **10**. La cyclisation d'ylure d'azométhyne en aziridine est une réaction classique.

2.2- Réactivité du 4,4-dichloro-1,1-diphényl-2-azabuta-1,3-diène **9** vis-à-vis des divers nucléophiles

Dans le but d'étudier la réactivité de **9** vis-à-vis des thiolates, des alcoolates et des nucléophiles azotés, nous rapportons dans le Schéma 8 un résumé des travaux de Sandrine Jacquot-Rousseau.

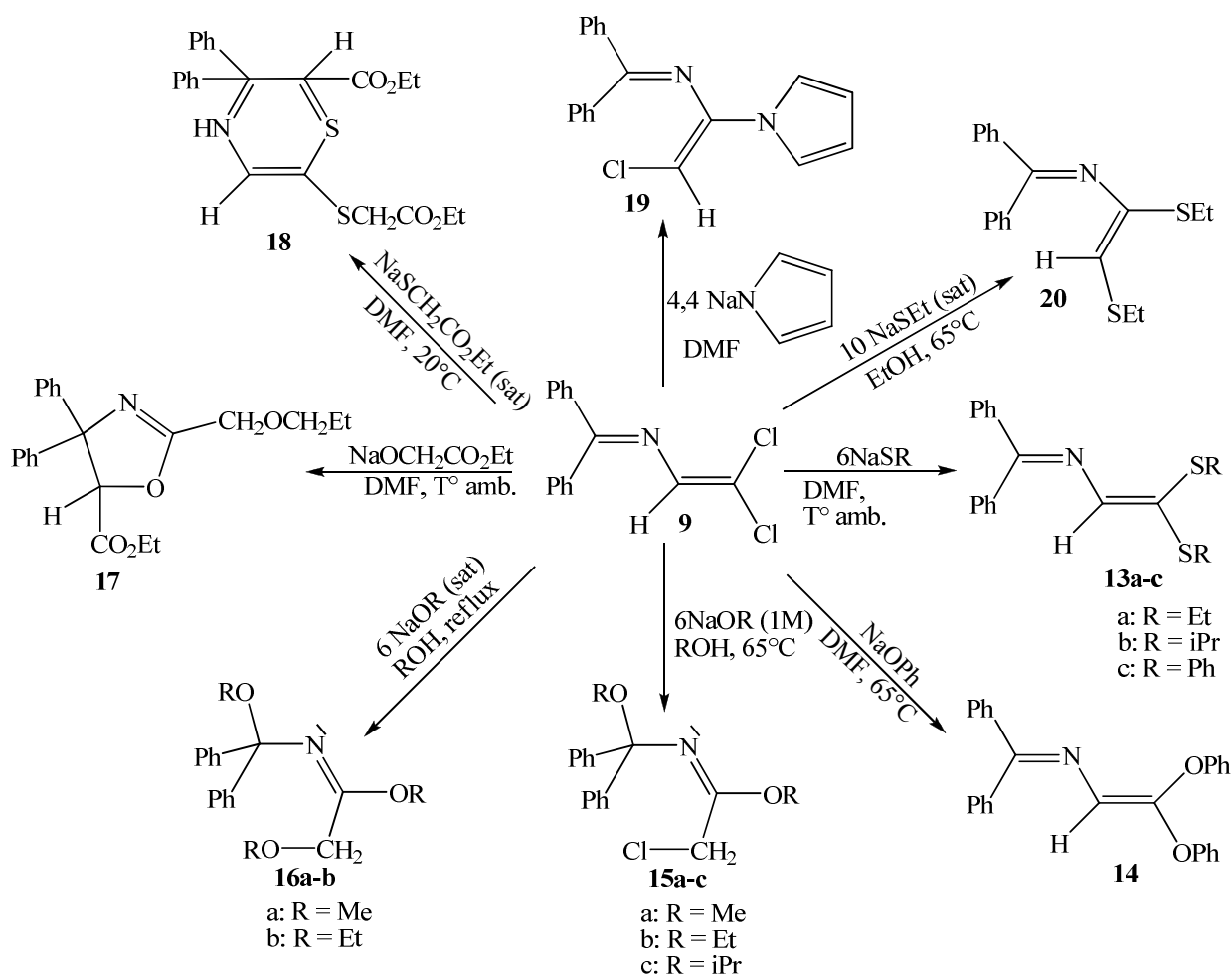


Schéma 8

3- Travaux non exhaustifs sur les 2-azabutadiènes rapportés dans la littérature

Depuis le début de cette décennie, une multitude des travaux sont publiés sur la chimie des azabutadiènes.¹⁷ Parmi ces publications, plusieurs rapportent les nouveaux aspects d'accès aux azabutadiènes et leurs réactivités. Nous citerons l'utilisation des catalyseurs ou la synthèse stœchiométrique métallo-induite.

3.1- Synthèse de 2-azabutadiènes halogéno-gémisés

Dans le but de préparer le composé **21**, Sato et *coll.*¹⁸ ont fait réagir le α -amino- α -phénylacétonitrile avec le chloral ou le bromal. D'une manière inattendue ils ont obtenu un autre type de 2-azabutadiène (**23**) différente de celle décrite dans notre équipe. Contrairement à ce que Minovici et *coll.*¹⁹ ont publié, la réaction passe par la formation d'un adduit **22** suivie d'une déshydrohalogénéation et non pas par une base de Schiff.²⁰ L'influence du groupe phényle serait à l'origine de cette synthèse toute à fait inattendue (Schéma 9).

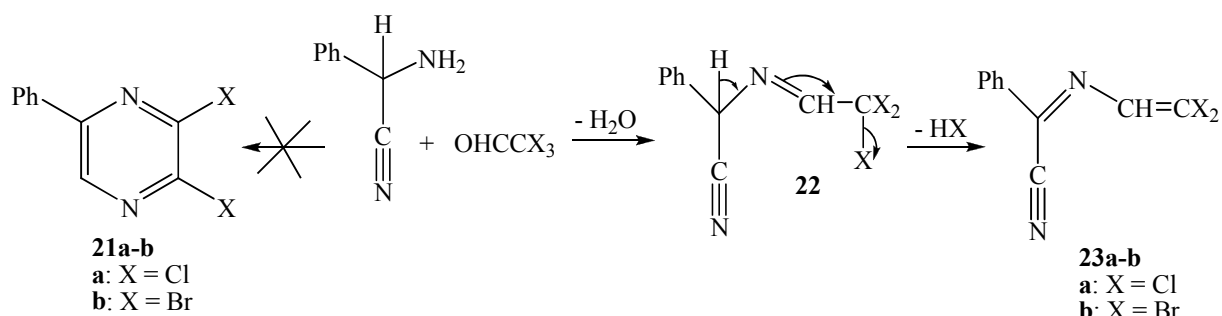


Schéma 9

Une autre voie de synthèse de 2-azabutadiène similaire de $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{Ph}$ présentée ci-dessus a été décrite récemment par Ono et *coll.*²¹ en mettant en œuvre des dérivés de la *N*-benzylimine perhalogénée **24** dans la triéthylamine à température ambiante pour conduire après déshydrohalogénéation au 2-azabutadiène $[\text{X}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{Ph}]$ (X = F ou Cl) (Schéma 10).

¹⁷ Jayakumar S., Ishar M. P. S., Mahajan M. P., *Tetrahedron* **2002**, 58, 379

¹⁸ Sato N., Adachi J., *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 340

¹⁹ Minovici S. T. and Bente V. Th., *Bull. Sect. Acad. Roum.* **1915**, 4, 185; *Chem. Abstr.* **1916**, 10, 606; *Beilstein*, 23, I, 49

²⁰ Davis A. C., Levy A. L., *J. Chem. Soc.* **1951**, 3479

²¹ Ono T., Kukhar V. P., Soloshonok V. A., *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6563

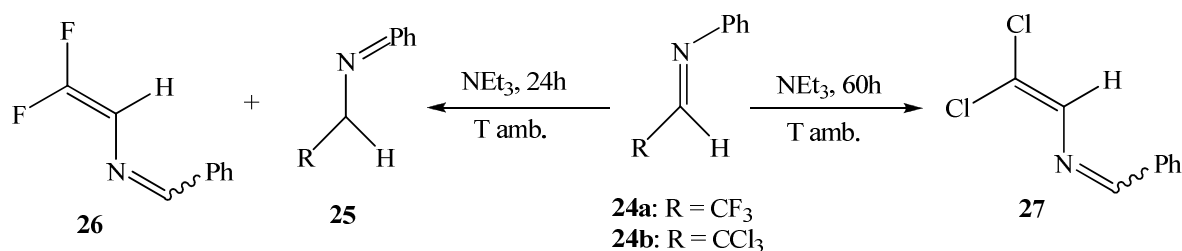


Schéma 10

Les auteurs expliquent la formation d'un mélange des composés **25** et **26** par le fait que la stabilité de la liaison C-F est plus grande que celle de la liaison C-Cl.

3.2- Synthèse de 2-azabutadiènes phosphatés

Les *N*-phosphazènes vinyliques sont des réactifs ambidents, puisque la présence d'une double liaison conjuguée avec le groupement phosphazène introduit un nouveau site de réactivité vis-à-vis des électrophiles. La réaction peut se faire par l'azote du phosphazène (addition 1,2)²² ou par l'atome de carbone 4 (addition 1,4).^{23,24,25,26}

Ainsi l'équipe de Palacios et coll.²⁷ avait synthétisé le *N*-phosphazène vinylique **31** avec des bons rendements en faisant réagir l'ylure de phosphore avec le perfluoroalkylnitrile. L'azabutadiène **31** est formé par l'ouverture de l'intermédiaire cyclique **30**.

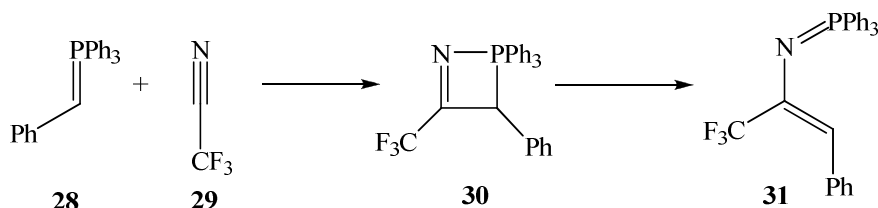


Schéma 11

En utilisant la méthode décrite dans la littérature,^{28,29} l'équipe de Vanderhoydonck et Stevens³⁰ a obtenu le 1-phosphano-2-aza-1,3-diène **32** en condensant un aldéhyde aliphatique

²² a) Placios F., Aparicio D., Alonso C., Rubiales G., de los Santos J. M., *Curr. Org. Chem.* **2006**, 10, 000

b) Wamhoff H., Richardt G., Stoelben S., *Adv. Heterocycl. Chem.* **1995**, 64, 159

c) Barluenga J., Palacios F., *Org. Prep. Proc. Int.* **1991**, 23, 1

²³ Nitta M., In *Reviews on Heteratom Chemistry*; Oae S. Ed.; MY: Tokyo, **1993**, Vol. 9 p 87

²⁴ Katritzky A. R., Mazurkiewicz R., Stevens C. V., Gordeev M. F. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2740

²⁵ a) Palacios F., Alonso C., Rubiales G., Ezpeleta J. M. *Tetrahedron* **2004**, 60, 2469

b) Placios F., Aparicio D., de los Santos J. M. *Tetrahedron* **1996**, 52, 4857

²⁶ Molina P., Aller E., Lopez-Lazaro A., Alajarin M., Lorenzo A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3817

²⁷ Palacios Francisco, Alonso C., Rodriguez M., de Marigorta M. E., Rubiales G., *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1795

²⁸ Seyferth D., Marmor R. S., Hilbert P. J., *J. Org. Chem.* **1971**, 40, 3457

avec le diéthyle aminophosphonate dans le dichlorométhane en présence du sulfate de magnésium comme déshydratant (Schéma 12).

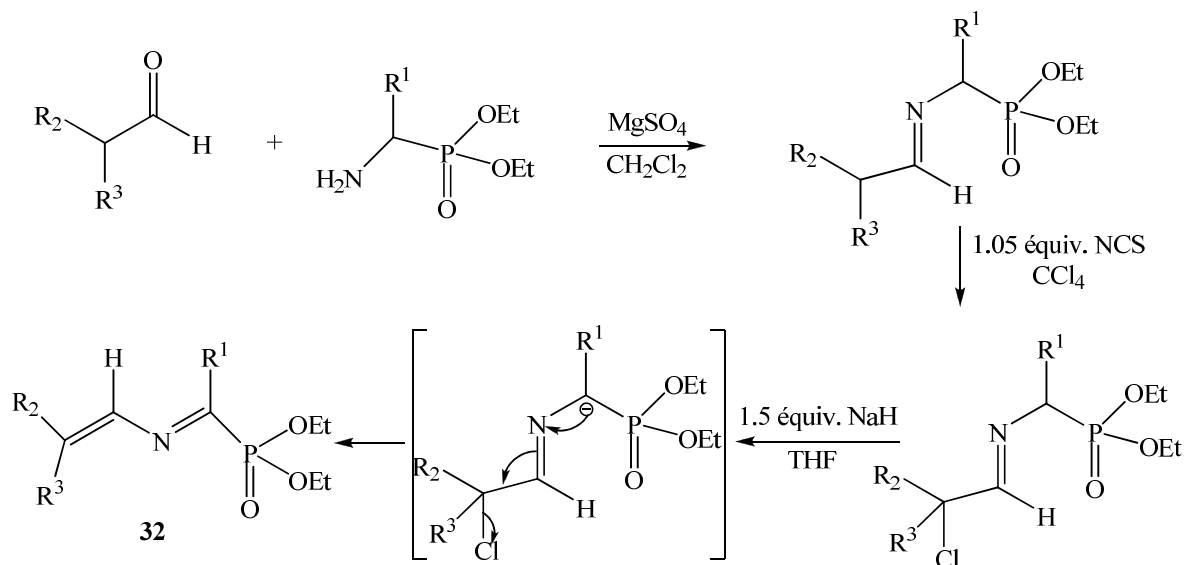


Schéma 12 : NCS = N-chlorosuccinimide

3.3- Réactivité de 2-azabutadiène phosphaté

Palacios et *coll.*³¹ ont étudié la réactivité du *N*-phosphazène vinylique (**33**) vis-à-vis des aldéhydes α,β -insaturés. Ces réactions conduisent à la formation de 3-azatriènes par l'intermédiaire de la cycloaddition [2+2]. La présence d'un substituant alkyle en position 3 du *N*-phosphazène vinylique augmente les interactions stériques et une cycloaddition périclélective [4+2] est observée. Ainsi sur le schéma 13 on peut observer la formation de la pyridine **37** (voie 1) en faisant réagir le *N*-phosphazène vinylique **33** avec l'aldéhyde **34**. Il se forme d'abord l'intermédiaire **35** non isolé, qui par perte de $OP(R^1R^2R^3)$ donne **36** (non isolé). Ce dernier se transforme après électrocyclisation et aromatisation en **37**. Par ailleurs la pyridine **39** isomère de **37** a été obtenue par un mécanisme de cycloaddition [4+2] (voie 2). La première étape de cette réaction est une attaque nucléophile de l'atome du carbone 4 de la phosphazène sur le groupe carbonyle de l'aldéhyde, suivi de la perte de l'oxyde de phosphine et de l'électrocyclisation. Dans ce contexte, l'influence des substituants de l'atome de phosphore dans le *N*-phosphazène vinylique peut jouer un rôle important dans la forme de la réactivité observée avec des composés carbonylés. Les résultats expérimentaux sont en accord avec l'étude théorique faite par ces auteurs.³¹

²⁹ Takahashi H., Yoshioka M., Imai N., Onimura K., Kobayashi S., *Synthesis* **1994**, 763

³⁰ Vanderhoydonck B., Stevens C. V., *Synthesis* **2004**, 722

³¹ Palacisco F., Herran E., Alonso C., Rubiales G., Lecea B., Ayerbe M., Cossio F. P., *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6020

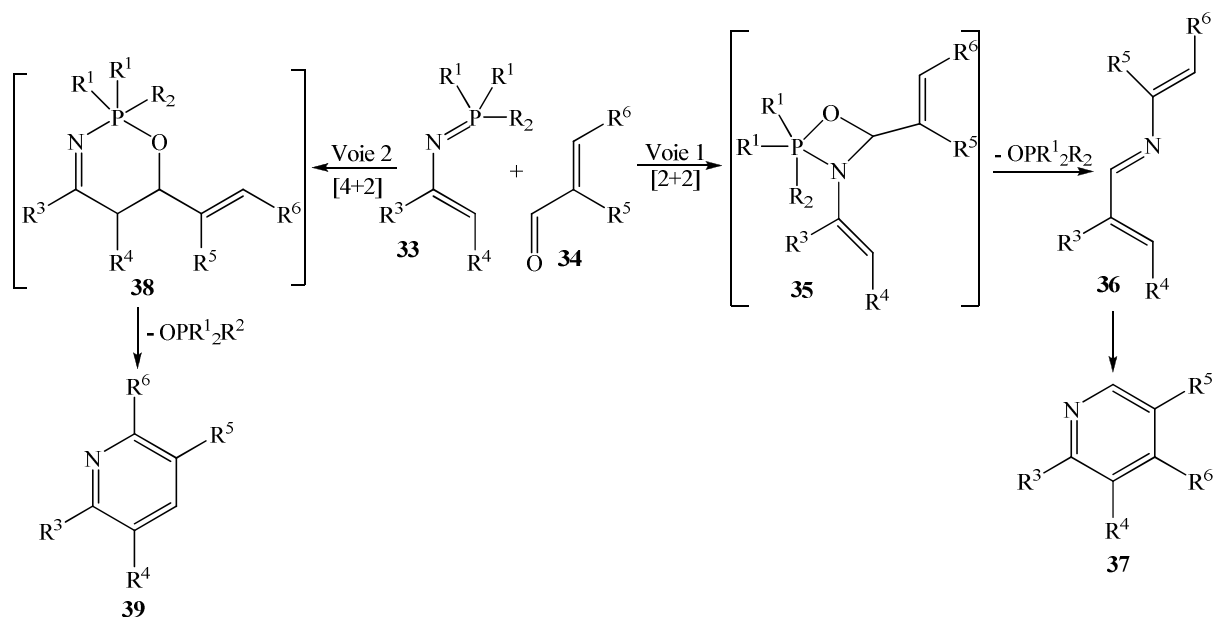


Schéma 13

Les études antérieures ont montré que les 2-azabuta-1,3-diènes sont très efficaces en réaction de Diels-Alder.³² Substitués par des groupes électrodonneurs forts, ils sont d'excellents réactifs dans ces réactions avec des diénophiles pauvres en électrons. Les azabutadiènes neutres ont été utilisés comme des hétérodiènes qui dans ce cas réagissent aussi bien avec les diénophiles riches ou pauvres en électrons.

Les 2-azabuta-1,3-diènes dérivés des esters contenant trois groupes électro-attracteurs ont été engagés avec les énol-éthers. En l'absence d'un catalyseur aucune réaction n'a eu lieu. En présence d'un acide de Lewis comme le perchlorate de lithium, Palacios et *coll.*³³ ont mis au point les réactions de Diels-Alder suivantes :

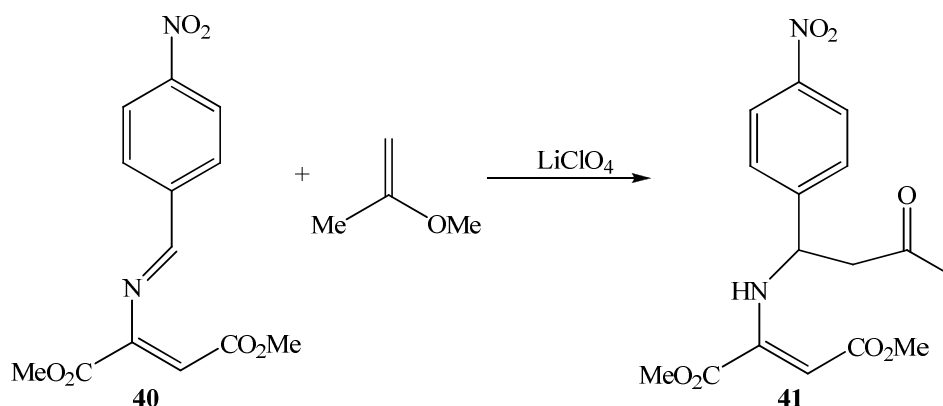


Schéma 14

³² a) Tietze L. F., Ketschau G., *Top. Curr. Chem.* **1997**, 189, 1.

b) Ghosez L., *In Stereocontrolled organic synthesis*; Backwell: Oxford **1994**, p 193

c) Barluenga J., Thomas M., *Adv. Heterocycl. Chem.* **1993**, 57, 1

³³ Palacios F., Herran E., Rubiales G., Ezpeleta J. M., *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2131

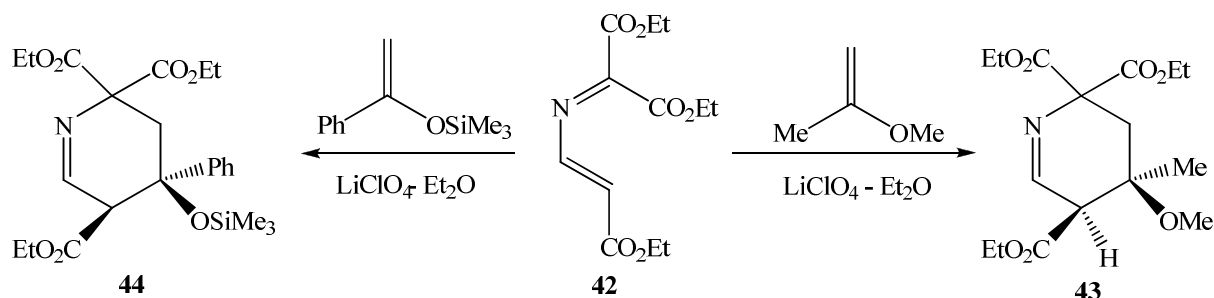


Schéma 15

3.4- Obtention de 2-azabuta-1,3-diènes en utilisant des métaux de transition comme catalyseurs ou intermédiaires organométalliques

R. Castarlenas et *coll.*³⁴ ont converti le Δ^2 -1,2-azaosmetine (**45**) en dérivé de Δ^3 -1,2-azaosmetine $\text{Os}\{\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})\text{N}=\text{CMe}_2\}\text{Cl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**46**) par déprotonation du carbone sp^3 de l'unité de l'azaosmetine par une quantité équimolaire de CH_3Li dans le THF. L'hydrogénation du complexe (**46**) ainsi formé conduit à l'obtention du 2-azabuta-1,3-diène $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{N}=\text{CMe}_2$ (**48**) et d'un complexe polyhydrure de Os(II) (**47**).

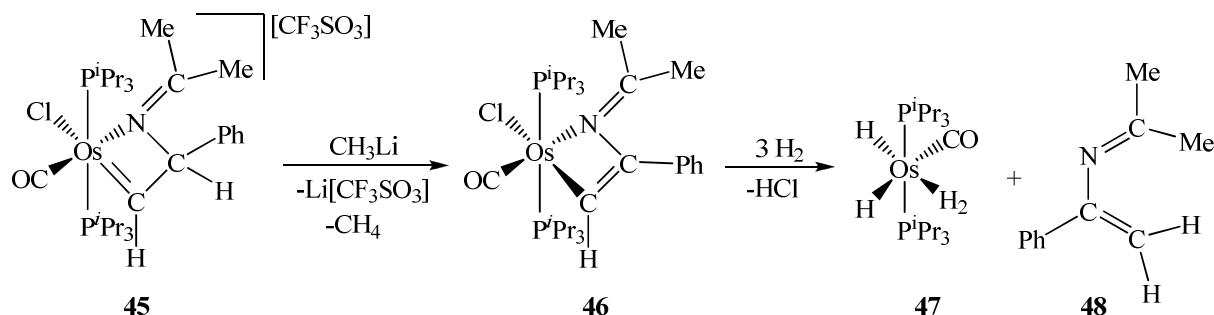


Schéma 16

Les travaux de V. Lloveras et *coll.*³⁵ ont permis d'isoler le 2-azabuta-1,3-diène disubstitué en 1,4 (**51**) à partir de l'aminoéthylphosphonate de diéthyle (**49**) qu'ils ont d'abord condensé avec des aldéhydes aromatiques ou organométalliques. Les aminophosphonates de diéthyl-*N*-substitués (**50**) obtenus sont traités par le *n*-BuLi à -78°C et à nouveau avec un équivalent des aldéhydes pour aboutir aux composés (**51**) (Schéma 17).

³⁴ Castarlenas R., Esteruelas M. A., Onate E., *Organometallics* **2001**, 20, 2294

³⁵ Lloveras V., Caballero A., Tarraga A., Desamparados Velasco M., Espinosa A., Wurst K., Evans D. J., Vidal-Gancedo J., Concepcio Rovira Molina P., Veciana J., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2436

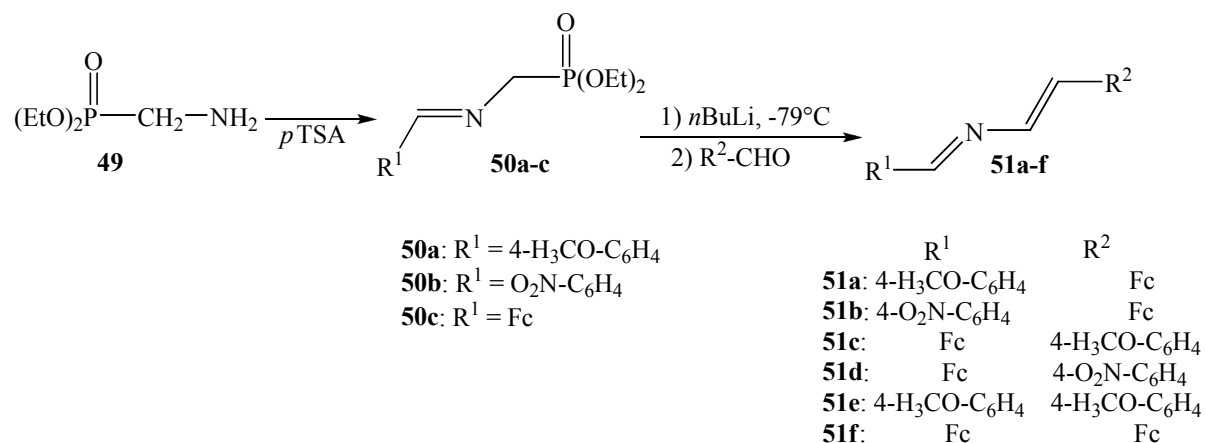


Schéma 17

Dans le but d'étudier les propriétés électrochimiques, électroniques et le potentiel de la détection des cations, Caballero et *coll.* ont utilisé le squelette 2-azabuta-1,3-diène substitué en 1,4 par les ligands ferrocène-thiophène, en faisant réagir le phosphonate de diéthyle approprié avec des aldéhydes en présence de *n*-BuLi à -78°C .³⁶

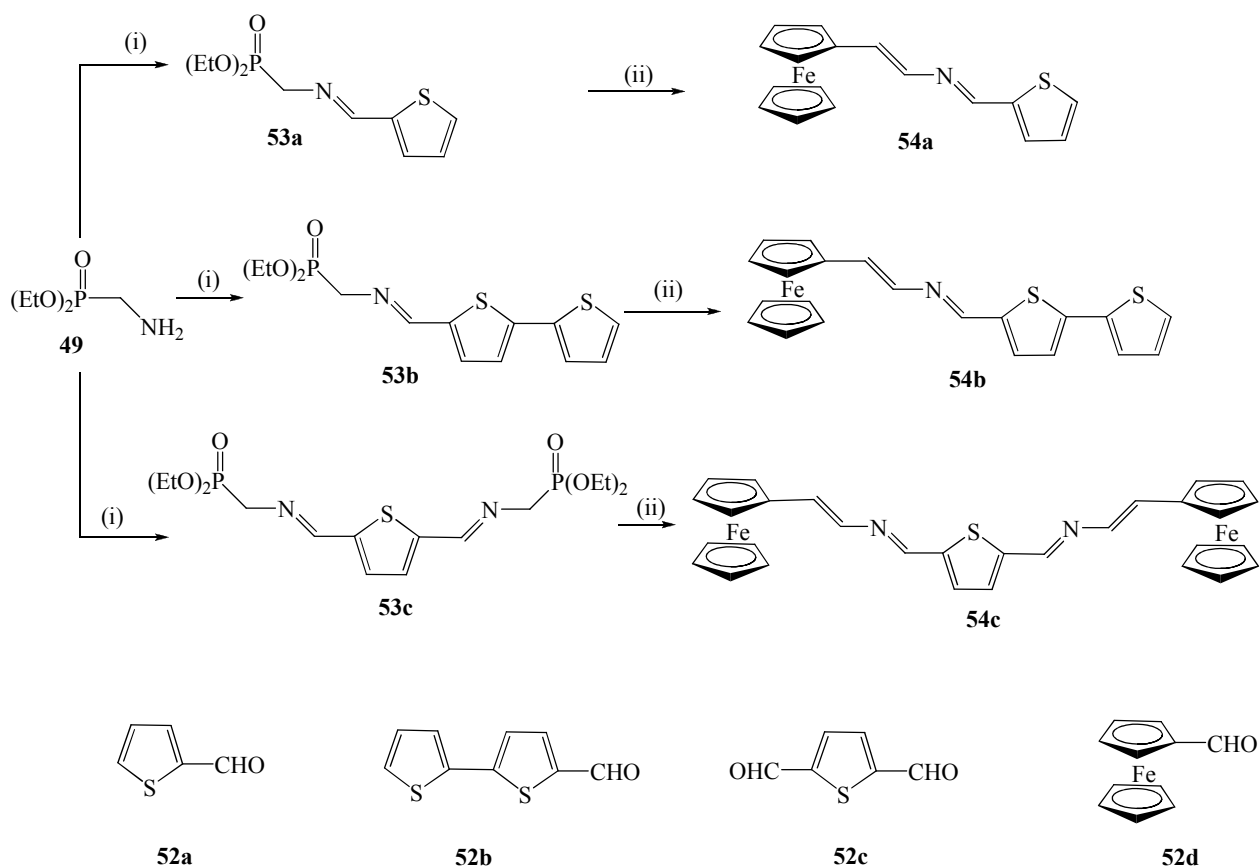


Schéma 18: (i) **52a**, **52b** ou **52c** respectivement, Na_2SO_4 , CH_2Cl_2 anhydre, T° amb. 4h; (ii) *n*-BuLi, THF, -78°C et $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Fe-C}_5\text{H}_4\text{-CHO}$

³⁶ Caballero A., Tarraga A., Desamparados Velasco M., Molina P., Veciana J., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2436

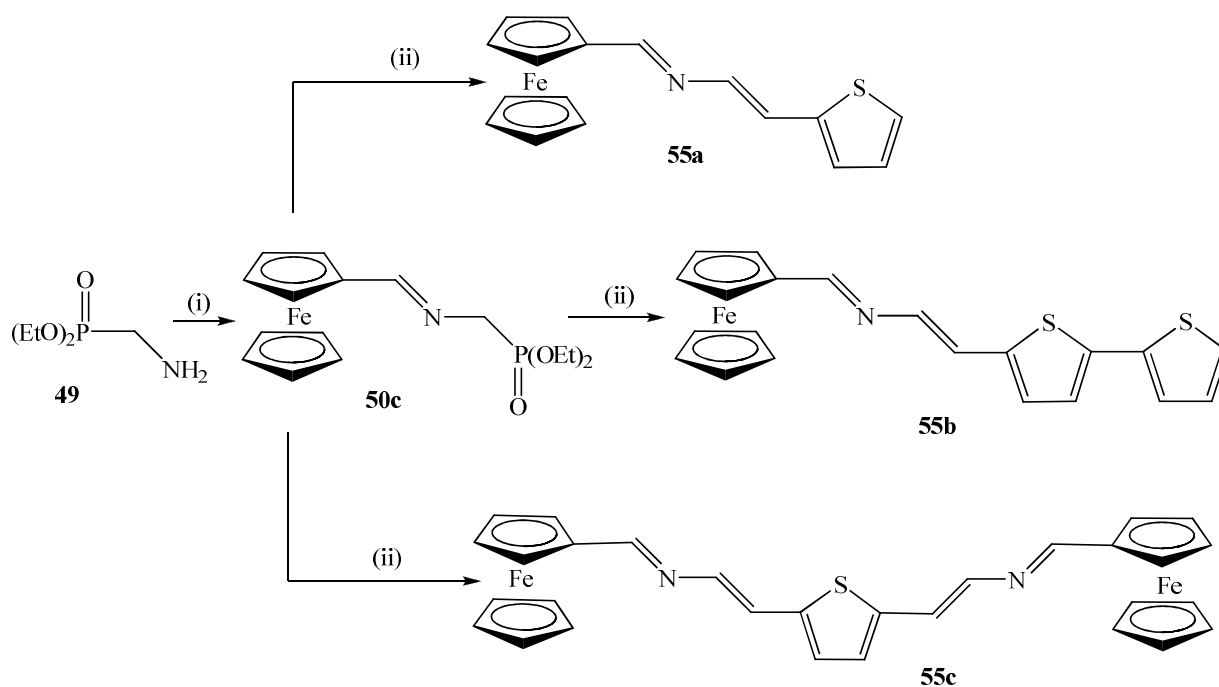


Schéma 19: (i) η^2 -C₅H₅-Fe-C₅H₄-CHO, Na₂SO₄, CH₂Cl₂, anhydre, T° amb. 4h; (ii) *n*-BuLi, THF, -78°C et l'aldéhyde approprié **52a**, **52b** ou **52c** respectivement

En 2007, S. Liu et coll.³⁷ ont synthétisé d'une manière simple et efficace une série de 2-azabuta-1,3-diènes (**57**) en faisant réagir des acides boroniques et organostanniques en présence d'une quantité catalytique de Cu(I) ou Cu(II) (Schéma 20).

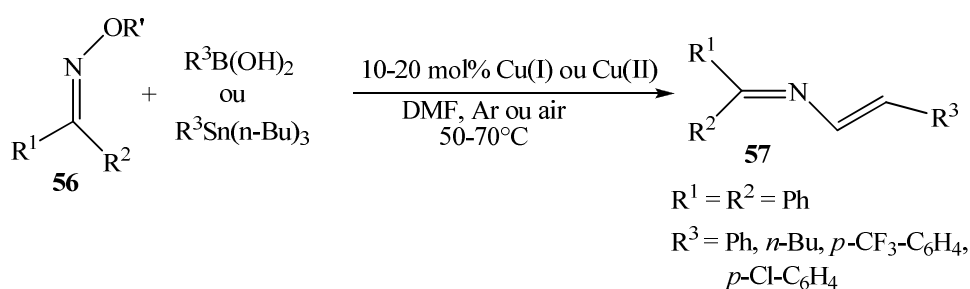


Schéma 20

L'actualité de cette thématique est confirmée par l'apparition d'une publication en 2010 dans laquelle le 1,4-bis(9-anthryl)-2-azabuta-1,3-diène (**59**) est synthétisé par la condensation de l'aminométhylphosphanate de diéthyle (**58**) avec le 9-anthracèncarboxaldéhyde (Schéma 21).³⁸

³⁷ Liu S., Yu Y., Liebeskind L. S., *Organic Letters* **2007**, 9, 1947

³⁸ Zapata F., Caballero A., Espinosa A., Tarraga A., Molina P., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 697

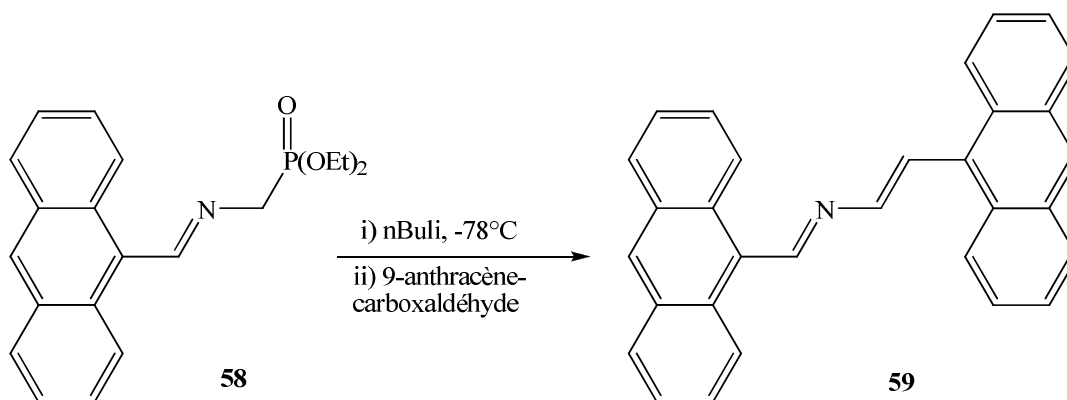


Schéma 21

Les auteurs ont exploité la présence d'un système π -délocalisé pour étudier les propriétés de luminescence. Le composé **59** a été utilisé pour la coordination des nombreux cations métalliques des métaux principaux, des métaux de transition et des ions des lanthanides trivalents tels que: Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} , et Lu^{3+} . Les spectres d'absorption et d'émission du ligand **59** libre étaient d'abord enregistrés, puis en présence des ions métalliques cités ci-dessus. Après complexation de **59** sur l'ion Yb^{3+} (Figure 2), le rendement quantique en émission est supérieur à ceux des nombreux exemples des complexes des lanthanides cités dans littérature.³⁹

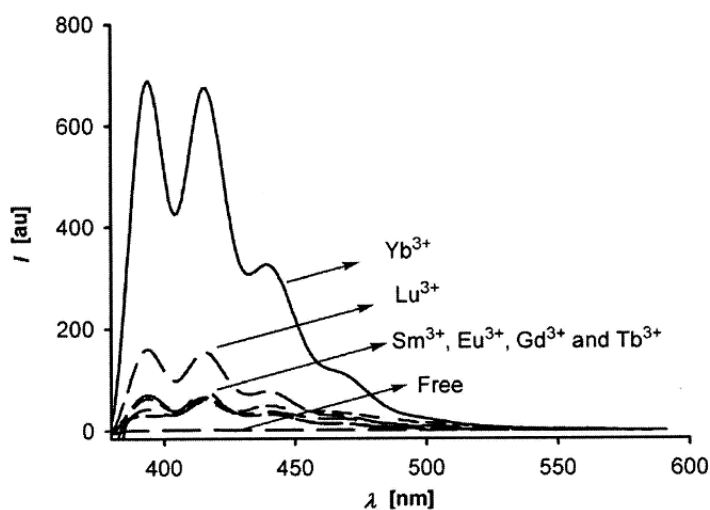


Figure 2: Changement dans le spectre d'émission de fluorescence de **59** dans CH_3CN par addition de 1 équiv. de cation trivalent des lanthanides (reproduit selon la référence³⁹)

³⁹ Dawson W. R., Windsor M. W., *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 3251

En l'absence d'une structure radiocristallographique, les auteurs ont modélisé la structure du composé issu de la complexation de **59** avec l'ion Yb^{3+} en utilisant des calculs DFT (Figure 3). Les résultats de ces calculs ont permis de conclure que la sphère de coordination de l'ion Yb^{3+} est octaédrique et complétée par 4 oxygènes donneurs appartenant aux trois ligands triflates, de l'atome d'azote de la fonction imine ($d_{\text{N}\dots\text{Yb}} = 2.540 \text{ \AA}$) ainsi que d'un atome C1 de l'unité anthryle.

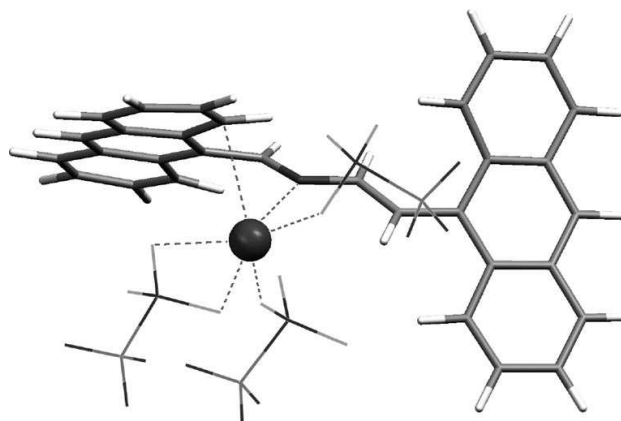


Figure 3 : (reproduit selon la référence)

Cette étude bibliographique reflète bien les objectifs de notre travail sur les 2-azabutadiènes.

- (i) : Synthèse organique des ligands π -conjugués azadiéniques et leurs fonctionnalisations
- (ii) : Complexation de ces ligands fonctionnalisés sur les ions ou les complexes des métaux de transition et leurs caractérisations structurales
- (iii) : Etudes de leurs propriétés en luminescence à l'état solide et en solution.

Présentation des objectifs de notre étude

Nous avons rapporté dans le schéma 8, que les travaux de Sandrine Jacquot-Rousseau sur la réactivité des azabutadiènes vis-à-vis des alcoolates dépendent de la nature de l'alcoolate et du milieu réactionnel.

Le premier objectif de ce travail est de compléter les études préliminaires de Sandrine Jacquot-Rousseau sur la substitution nucléophile des chlores par des thiolates afin d'obtenir une gamme élargie des thioéthers azadiéniques, pour une étude de complexation avec les métaux de transition. De plus il nous semblait intéressant :

- d'étudier les mécanismes de la réaction de la formation des thioéthers azadiéniques, en vue de rendre compte de l'ordre de substitution des deux chlores vinyliques,
- de mettre en évidence l'impact des paramètres stériques et électroniques des nucléophiles sur les produits de substitution.

S. Jacquot-Rousseau a également montré que les azabutadiènes trichlorés ($\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-C(Ph)=N-CH=CCl}_2$) et tétrachlorés ($((\text{Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{C=N-CH=CCl}_2)$) sont accessibles.

Notre deuxième objectif est :

- la détermination structurale de ces azabutadiènes constituant une base pour des modélisations et des calculs théoriques,
- de mettre en évidence le site réactionnel préférentiel pour l'addition oxydante de ces azabutadiènes tri- ou tétrachlorés, à savoir la liaison chlore-vinyle ou chlore-aryle. La réactivité de deux liaisons chlore vinylique de $\text{Ph}_2\text{C=N-CH=CCl}_2$ (**9**) avait déjà été exploitée pour ces types de réactions sur des centres métalliques à bas degré d'oxydation $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$.
- d'évaluer la possibilité de substituer les chlores en para par des groupements thiolates.

Une fois le mécanisme de substitution élucidé, le troisième objectif de ce travail est :

- d'utiliser ces ligands pour la complexation sur les métaux de transition en vue d'évaluer toutes les possibilités de coordination des fonctions thioéthers, imine et les doubles liaisons. Nous avons donc étudié la réactivité de ces molécules organiques polyvalentes avec les sels de $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4 ; \text{PF}_6$), CuX ($\text{X} = \text{Br} ; \text{I}$), le AgClO_4 , le CdI_2 , le HgI_2 , HgBr_2 , $\text{AuCl}(\text{tht})$, les complexes $\text{MX}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mn}$ ou Re ; $\text{X} = \text{Br}$ ou Cl), Ru et avec les complexes de $\text{Pt}(0)$ et $\text{Pt}(II)$,
- d'étudier finalement les propriétés de luminescence à l'état solide, en solution et analyser les paramètres structuraux par diffraction des RX de monocristaux de tous ces ligands organiques et les complexes correspondant.

Pour présenter les résultats de notre travail, nous adopterons le plan suivant :

Le premier chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation des ligands 2-azabutadiènes fonctionnalisés par des thiolates.

Le deuxième chapitre décrit la réactivité des ligands synthétisés au chapitre I avec les métaux de l'avenue d¹⁰. Les complexes obtenus ont fait l'objet d'études radiocristallographiques et par spectroscopie de fluorescence.

Le troisième chapitre présentera la réactivité de ces mêmes ligands avec des centres métalliques carbonylés de manganèse (I), rhénium (I) et ruthénium (II).

Le quatrième chapitre, sera consacré à la réactivité des azabutadiènes trichlorés ($\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-C(Ph)=N-CH=CCl}_2$) et tétrachlorés ($(\text{Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{C=N-CH=CCl}_2$) avec les complexes des métaux de transition à bas degré d'oxydation, puis à la réactivité des ligands thioéthers avec les complexes de platine (II) *via* des réactions de cycloméallation.

La dernière partie sera succinctement consacrée à nos travaux visant à développer des couches monomoléculaires auto-assemblées (SAMs). Nous présenterons d'abord la synthèse des dispositifs photosensibles capables d'interagir avec des ions en solution. Nous terminerons par la synthèse des ligands soufrés contenant des noyaux pyridinique ou isoquinoléinique comme centres chélatants, en vue de complexer des ions métalliques ou espèces organométalliques en solution.

Chapitre I :
Réactivité du 4,4-dichloro-1,1-diaryl-2-azabuta-
1,3-diène vis-à-vis de nucléophiles soufrés

1.1. Introduction

Les composés azotés sont largement présents dans la nature et surtout dans de très nombreuses molécules d'importance biologique et pharmaceutique. De ce fait, la synthèse des hétérocycles azotés attire une attention considérable due en grande partie à leur importance en tant que principes actifs ou précurseurs de certaines substances présentant des activités biologiques potentielles. Parmi ces composés, nous pouvons citer la famille de 1- et 2-azabutadiène qui a fait l'objet de nombreuses investigations en synthèse organique au cours de ces deux dernières décennies. A cet égard, nous pouvons citer les travaux publiés par Fleury et *coll.*⁴⁰ portant sur l'élaboration des systèmes hétérocycliques (**A** et **B**) et des composés polyfonctionnalisés (**C** et **D**) à base de 4-*sec*-amino-1,1-dicarbonitrile-2-aza-1,3-diènes et leurs analogues. Comme le montre le schéma 22, la réaction entre l'azabutadiène fonctionnalisé avec des groupements cyano ou méthylester avec divers nucléophiles donne lieu à une grande variété des composés hétérocycliques avec des bons rendements.

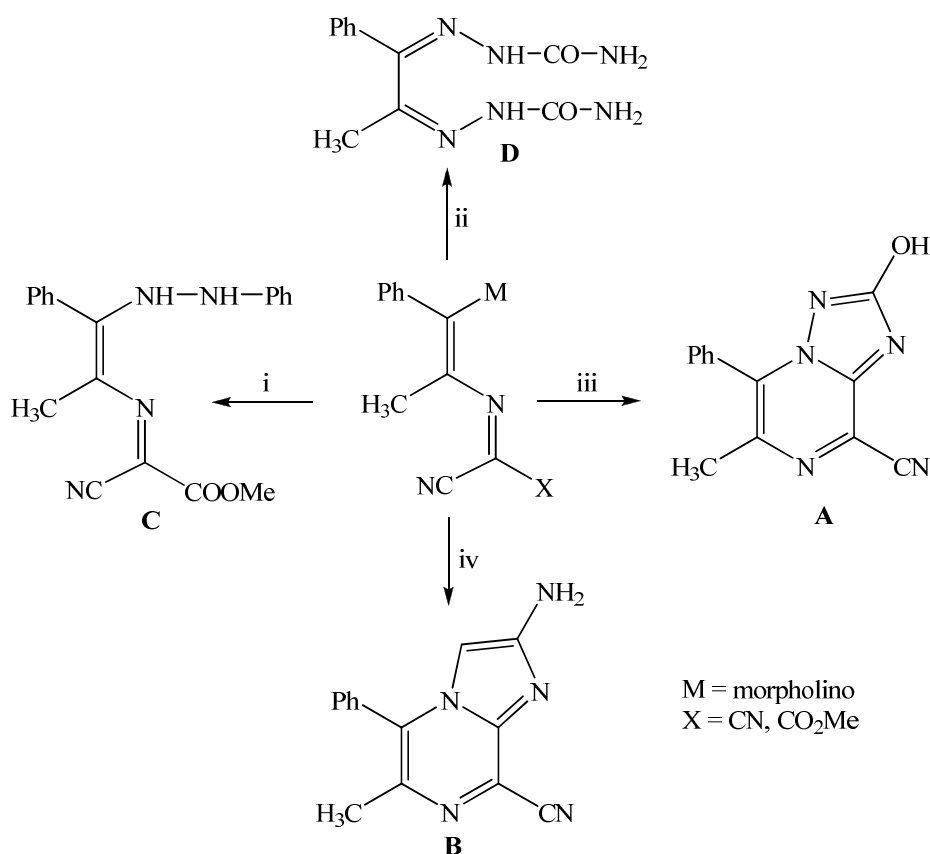


Schéma 22: (i): PhNHNH₂/MeOH, -10°C, 2,5h. (ii): NH₂CONHNH, HCl/Et₃N/MeOH, 25°C. (iii): EtOOCNNH₂/EtOH, reflux. (iv): CNCH₂NH₂, HCl/Et₃N/AcOEt, reflux, 30min

⁴⁰ a) Legroux D.; Schoeni J. P.; Pont C. P.; Fleury J. P.; *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 187
 b) Legroux D.; Brom J.; Fleury J. P.; *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 1210

Un autre intérêt de synthétiser ce type de composés réside d'une part dans l'utilisation en chimie de coordination des hétéroatomes comme sites chélatants vis-à-vis de certains métaux, et d'autre part dans l'étude de leurs propriétés électrochimiques^{41,42,43,44} et photophysiques.^{45,46}

Au cours des dernières années, la complexation de 1,4-diazobutadiènes à des divers métaux de transition a permis le développement de nouveaux catalyseurs pour la polymérisation des oléfines,^{47,48} la synthèse des molécules organiques, ainsi que l'élaboration de composés de coordination avec des propriétés photophysiques intéressantes.^{49,50} Plusieurs études ont été menées sur l'activation par l'intermédiaire d'un métal de 1-azabutadiène qui peut adopter plusieurs modes de coordination avec des centres métalliques. Dans cette optique notre équipe s'est intéressée à la chimie organométallique et de coordination du 2-azabutadiène de type $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CCl}_2$ (**9**).⁵¹ La présence de deux liaisons chlore vinyloxy a été exploitée pour des réactions d'addition oxydante sur des centres métalliques aboutissant à la formation de complexes σ -alcényles du platine et du palladium du type *trans*- $[\text{MCl}\{\text{C}(\text{Cl})=\text{CR}_2\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**60**)⁵² (Schéma 23). Parallèlement à ces travaux, la substitution nucléophile par des groupements thioéthers et alkoxy de ces deux chlores a conduit à des ligands susceptibles d'être coordonnés sur des métaux de transitions tels que le mercure, le molybdène,...

⁴¹ Lloveras V., Carballero A., Tarraga A., Desamparados Velasco M., Espinosa A., Wurst K., Evans D. J., Vidal-Gancedo J., Rovira C., Molina P. Vecina J.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2436

⁴² a) Hirao T., *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 226, 81-91

b) Wong W. -Y., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249

⁴³ a) Guyon F., Jayaswal M. N., Peindy H. N., Knorr M., Avarvari N., *Synth. Met.* **2005**, 151, 186-190

b) Jayaswal M. N., Peindy H. N., Knorr M., Avarvari N., Fourmigué M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2646-2651

⁴⁴ a) Thomas K. R. J., Lin J. T., Lin K. -J., *Organometallics* **1999**, 18, 5285

b) Landman M., Staden M. V., Görls H., Lotz S., *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 2602

⁴⁵ a) Cifuentes M. P., Humphrey M. G., *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3968

b) Personns A., Clays K., Therien M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9710

⁴⁶ a) Dunn A. R., Belliston-Bittner W., Winkler J. R., Getzoff E. D., Stuehr D. J., Gray H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5169

b) Man-Chung Wong K., Chan-Fung Lam S., Ko C. C., Zhu N., Yam V. W. -W., Roué S., Lapinte C., Fathalah S., Costuas K., Kahlal S., Halet J. F., *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7086

c) Khatyr A., Ziessel R., *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3126.

d) Harriman A., Khatyr A., Ziessel R., Benniston A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4287.

⁴⁷ Temple D.J., Johnson L. K., Huff R. L., White P. S., Brookhart M., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6686

⁴⁸ Carfagna C., Gatti G., Martini D., Pettinari C., *Organometallics* **2001**, 20, 2175

⁴⁹ Buys I. E., Elgafi S., Field L.D., Hambley T. W., Messerle B. A., *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1539.

⁵⁰ Scholz J., Görls H., *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4378

⁵¹ Jacquot S., Belaisaoui A., Schmit G., Laude B., Kubicki M. M., Blacque O., *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1541.

⁵² Knorr M., Schmitt G., Kubicki M. M., Vigier E., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 514

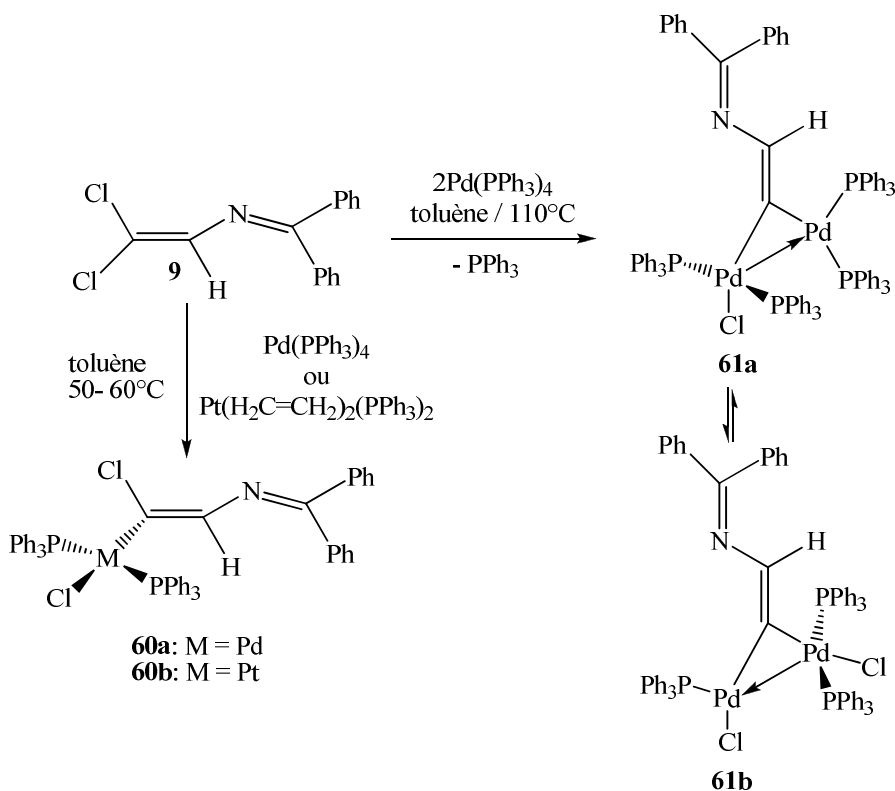


Schéma 23

Le principal objectif de cette partie du travail est de substituer les chlores par des groupements thiolates dans le but de moduler les propriétés électroniques et stériques du 2-azabutadiène. Ceci permet de disposer d'une gamme élargie et d'exploiter leurs pouvoirs complexants en chimie de coordination.

I.2. Synthèse des 2-azabutadiènes de type $\text{Ar}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CCl}_2$

Dans le but de substituer les chlores du 2-azabuta-1,3-diène par des groupements thiolates, nous avons repris la synthèse de **9**, et **62a-b**. En ce qui concerne le composé **9**, nous avons obtenu les mêmes résultats que nos prédécesseurs. Le composé tétrachloré $((\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CCl}_2)$ **62a**, s'est formé avec le diazine $\text{Ar}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CAr}_2$ (**63**) comme espèce minoritaire (Schéma 24). Après chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/hexane 50/50), nous avons récupéré des cristaux jaunes (**62a**) (Rdt = 48%) comme produit majoritaire et oranges (**63**) (15%).

En effet, l'analyse des spectres de RMN ^1H dans CDCl_3 fait apparaître les signaux des deux protons Ha et Hb dont l'un est d'intensité triple par rapport à l'autre. Nous ne pouvions les attribuer à l'un ou l'autre des deux stéréoisomères. La présence de deux stéréoisomères a été également confirmée par l'obtention en RMN ^{13}C de deux signaux à 169.9 et 167.0 ppm. attribués respectivement à *Z* et *E*.

La recristallisation du brut réactionnel dans l'acétonitrile nous a permis d'obtenir le premier jet des cristaux jaunes, qui ont fait l'objet d'une étude radiocristallographique. A l'état solide, le composé **62b** issu de cette recristallisation est constitué exclusivement d'un diastéréoisomère de configuration *E* (Figure 4). L'homogénéité de la masse cristalline est aussi vérifiée par la prise d'un point de fusion très proche de 64-66°C. L'absence de deux points de fusion exclut la présence d'isomères et corrobore l'étude cristallographique.

La concentration des eaux-mères, nous a permis de récupérer des cristaux fondant à la même température que le premier jet (64-66°C), confirmant l'homogénéité du produit à l'état solide.

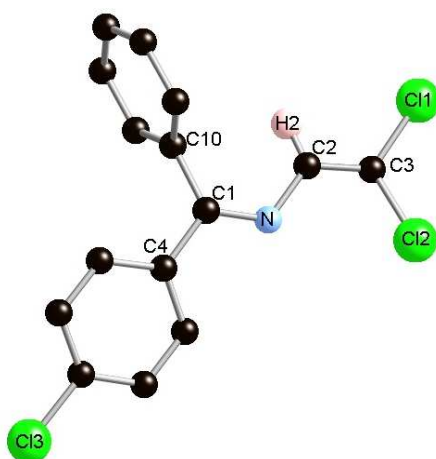


Figure 4: Structure moléculaire du composé **62b**

Evidemment la question se pose pourquoi on observe deux isomères en solution ? Nous avons dissous les cristaux des différentes fractions dans CDCl_3 pour une analyse en RMN ^1H et ^{13}C . A 7,03 et 7,05 ppm, nous avons encore observé pour chaque fraction deux singulets attribuables à Ha et Hb dans les mêmes rapports. En augmentant la température à 50°C, les résultats sont restés inchangés. Deux explications sont à priori envisageables :

- La première hypothèse serait une rotation partielle des groupements aryles. Un rotamère pourrait avoir une orientation des groupements aryles comme à l'état solide (Figure 4), c'est-à-dire l'aryle portant le chlore est coplanaire avec la chaîne azadiénique ou il est approximativement perpendiculaire au plan de la chaîne azadiénique qui est dans ce cas coplanaire avec l'autre aryle C_6H_5 .

- La deuxième explication serait l'existence d'une inversion au niveau de l'azote de la fonction imine. Ce phénomène a déjà été décrit par d'autres équipes^{54,55,56} pour les imines. Elle peut avoir lieu par rotation de la liaison C=N ou par inversion impliquant la liaison π et le doublet non liant de l'azote comme indiqué sur le Schéma 27.

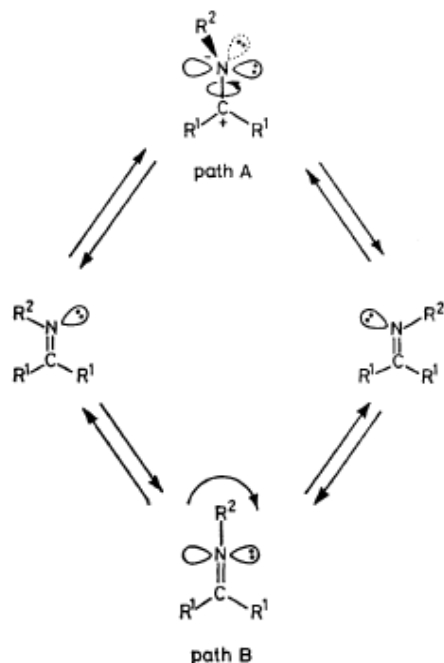


Schéma 27: (Reproduit de la littérature⁵⁶)

Brian et *coll.* ont étudié par exemple une base de Schiff ressemblant beaucoup au composé **62b** (Schéma 28). L'énergie d'activation (approximativement 126 KJ.mol⁻¹, valeur variant en fonction du substituant X) de cette inversion a été déterminée par RMN à températures variables.⁵⁷

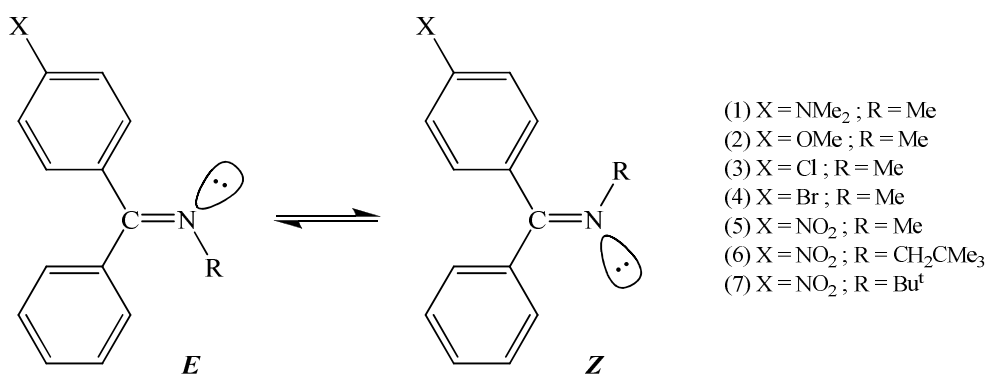


Schéma 28 : (reproduit de la littérature⁵⁷)

⁵⁴ Bach R. D. and Wolber G. J., *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 239

⁵⁵ Knorr R., Ruhdorfer J., Mehlstäubl J., Böher P., Stephenson D. S., *Chem. Ber.* **1993**, 126, 747

⁵⁶ Sammes M. P., *J. C. S. Perkin II* **1981**, 1501

⁵⁷ Jennings Brian W., Al-Showiman S., Byd D. R., Campbell R. M., *J. Chem. Soc. Perkin* **1976**, 1501

Nous supposons que l'existence de deux isomères **Z-62b** et **E-62b** en solution est plutôt due à la deuxième explication.

Dans le but de la détermination structurale de **67** et son utilisation comme ligand pour les réactions d'addition oxydante (voir Chap. IV), nous avons aussi repris suivant le procédé décrit par Jacquot-Rousseau la réaction de l'isopropylphényldiazométhane avec le *N*-méthoxycarbonyl-*N*-(2,2,2-trichloroéthylidène)amine dans le toluène à 65°C pendant 3 jours.¹² Nous avons observé la formation d'un mélange de deux produits : le (*E*)-1,1-dichloro-5-méthyl-3-azahexa-1,3-diène (**67**) et le (*Z*)-1,1-dichloro-3-méthoxycarbonyl-5-méthyl-4-phenyl-3-azahexa-1,4-diène (**66**). Le mécanisme proposé par Jacquot-Rousseau permet de comprendre la formation de ces deux composés (Schéma 29).

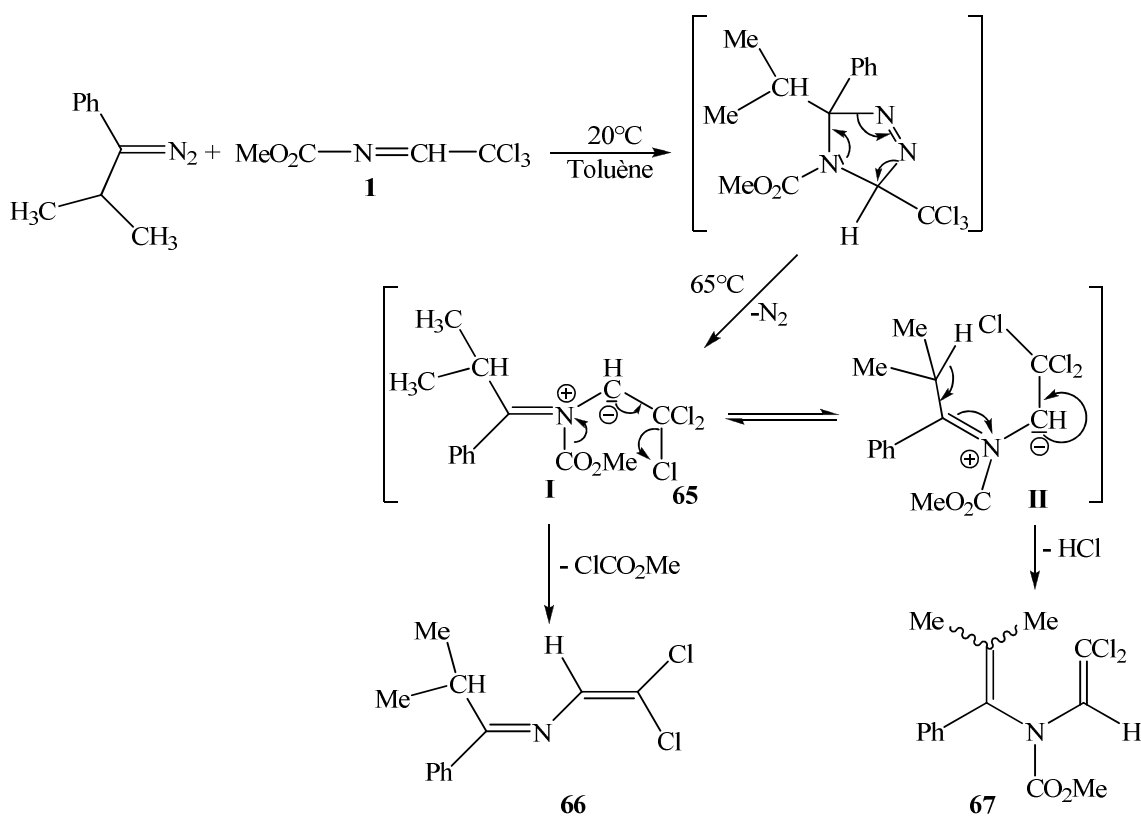


Schéma 29

Le composé **67** est obtenu à partir d'ylure d'azométhine **65** qui est dans la conformation **II**. Le groupement CCl_3 n'est plus voisin de la fonction ester mais proche de l'hydrogène de l'alkyle. Cet atome d'hydrogène à proximité de la liaison $\text{C}=\text{N}^{\oplus}$ devient mobile. Par un transfert concerté d'électrons, on peut alors aboutir à une perte d' HCl à partir d'ylure d'azométhine **II** et obtenir ainsi le 3-aza-1,4-diène **67**. Si la taille du groupement

alkyle augmente, la conformation **II** est de plus en plus défavorisée au profit de **I**, qui conduit aux 3-aza-1,3-diène de types **9** et **62** par élimination de ClCO_2R .

Les données RMN de **67** sont en accord avec le résultat d'une étude radiocristallographique (voir Figure 8). En RMN ^1H , enregistré à 300 MHz dans CDCl_3 , les signaux des méthyles apparaissent à $\delta = 1,08$ et $1,23$ ppm pour **66** et à $\delta = 1,75$ et $1,82$ ppm pour **67**. Le signal du groupement méthoxy de **67** est à $3,72$ ppm. Le spectre UV-visible du composé **67** enregistré dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 5) présente une bande large avec un maximum d'absorption dans l'ultraviolet à 244 nm. En raison de sa largeur, cette bande peut probablement être due à un mélange de transition de type n,π^* et π,π^* .

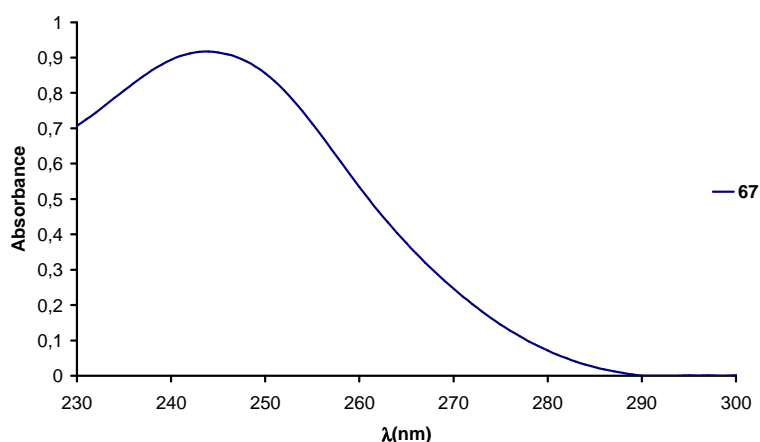


Figure 5 : Spectre d'absorption UV-visible de **67** mesuré dans CH_2Cl_2 à 298°K

1.3. Etude radiocristallographique de **62a**, **62b**, **63** et **67**

Les monocristaux des composés **62a**, **62b**, **63** et **67** utilisés pour les analyses par diffraction des RX ont été obtenus par recristallisation dans l'éthanol (**62a**, **63** et **67**) ou l'acétonitrile (**62b**). Les structures moléculaires des composés **62a**, **63** et **67** sont représentées sur les figures 6, 7 et 8. Des longueurs de liaison et les angles sélectionnés figurent dans les tableaux 1, 2 et 3. Les données cristallographiques de **62a**, **62b**, **63** et **67** sont présentées dans l'annexe 1 situé à la fin du chapitre. La conformation transoïde de la chaîne azabutadiène de **9** est également observée dans la structure de **62a-b** à l'état solide. La longueur de la double liaison C(2)-C(3) dans **62a** [$1,342(2)$], **62b** [$1,331(3)$] est quasi identique à celle observée dans **9** [$1,313(5)$ Å], celle de l'imine C=N de **62a** [$1,302(2)$ Å] est aussi identique de **62b** [$1,295(3)$], **9** [$1,291(4)$ Å] et **63** [$1,290(3)$ Å]. Un des cycles aromatique est à peu près

coplanaire avec la chaîne C=N-C=C, pour **62a** l'angle dièdre entre les cycles benzéniques C(10)-C(15) avec le C=N-C=C est égale à 15,2(2)°. Cette constatation n'est pas en accord avec la présence d'une forte conjugaison π couramment observée dans cette classe des composés et l'orientation spatiale des cycles aryles est très probablement dirigée par des effets d'encombrement.

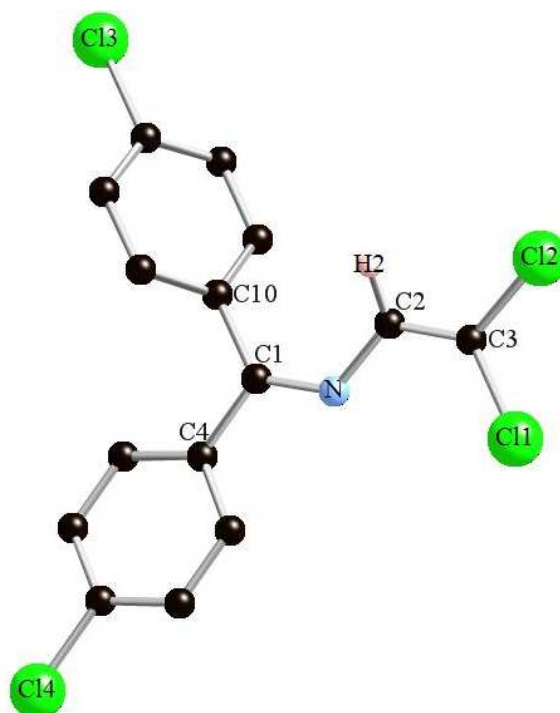


Figure 6: Structure moléculaire du composé **62a**

Liaisons (Å)	62a	62b	Angles (°)	62a	62b
C(3)-C(2)	1.342(2)	1.331(3)	Cl(1)-C(3)-Cl(2)	114.72(9)	114.45(13)
C(3)-Cl(1)	1.7229(18)	1.721(2)	C(2)-C(3)-Cl(1)	124.14(13)	124.80(19)
C(3)-Cl(2)	1.7234(17)	1.720(2)	C(2)-C(3)-Cl(2)	121.14(14)	120.75(19)
C(2)-N	1.383(2)	1.389(3)	C(3)-C(2)-N	119.66(15)	122.5(2)
C(1)-N	1.302(2)	1.295(3)	N-C(1)-C(10)	115.97(14)	125.2(2)
			N-C(1)-C(4)	125.14(14)	118.4(2)

Tableau 1: Longueurs de liaison (Å) et angles (°) sélectionnés pour les composés **62a-b**

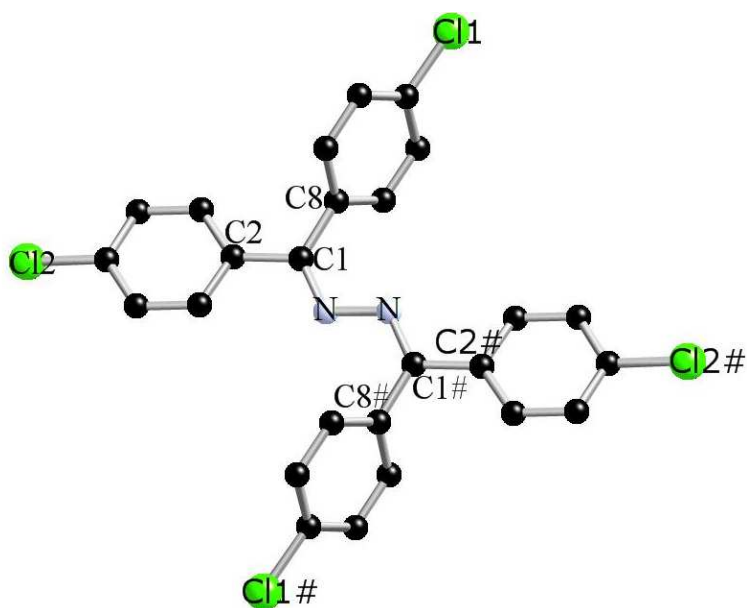


Figure 7: Structure moléculaire du composé 63

Liaison (Å)		Angles (°)	
C(1)-N	1.290(3)	N-C(1)-C(8)	115.5(2)
C(1)-C(2)	1.487(4)	N-C(1)-C(2)	125.0(2)
		C(8)-C(1)-C(2)	119.4(2)

Tableau 2: Longueur de liaison (Å) et angles (°) du composé 63

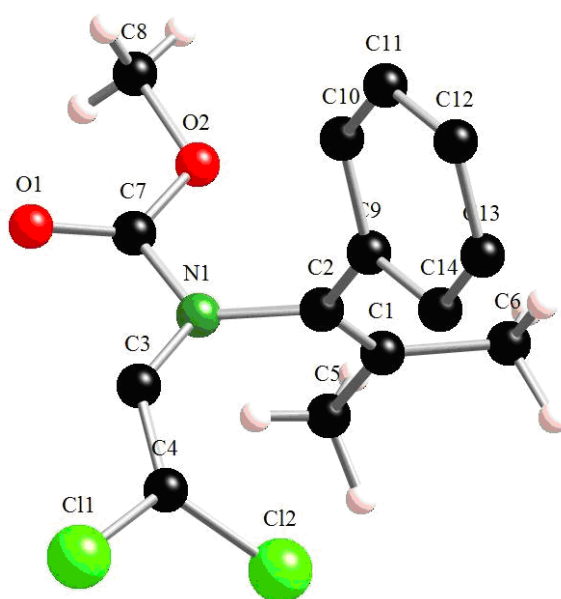


Figure 8 : Structure moléculaire du composé 67

Liaison (Å)		Angles (°)	
C(2)-N	1.450(3)	N-C(2)-C(9)	114.25(19)
C(3)-N	1.410(3)	N-C(2)-C(1)	119.7(2)
C(3)-C(4)	1.322(4)	C(9)-C(2)-C(1)	126.1(2)
C(4)-Cl(1)	1.728(3)	C(2)-N-C(3)	121.3(2)
C(4)-Cl(2)	1.708(3)	C(3)-N-C(7)	114.8(2)
C(7)-N	1.379(3)	C(2)-N-C(7)	121.9(2)

Tableau 3: Longueur de liaison (Å) et angles (°) du composé **67**

I.4. Propriétés spectroscopiques

I.4.1. Spectroscopie d'absorption UV- visible de **9**, **62a** et **62b**

Les spectres d'absorption UV-visibles normalisés de **9** et **62a-b** mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 9) présentent deux bandes d'absorption. La première à 304 nm pour **9**, 308 nm pour **62b** et 312 nm pour **62a**. La seconde sous forme d'un épaulement à 254 et 261 nm pour **9** et **62b** respectivement et un maximum à 264 nm pour **62a**. On peut noter qu'au fur et à mesure qu'on augmente le nombre d'atome de chlore en position *para* des noyaux benzéniques, un léger effet bathochrome est observé pour les deux bandes. Ceci se traduit d'une part par une légère diminution de la différence de niveau d'énergie entre les orbitales frontières HOMO et LUMO et d'autre part par l'augmentation de l'intensité de la bande autour de 264 nm.

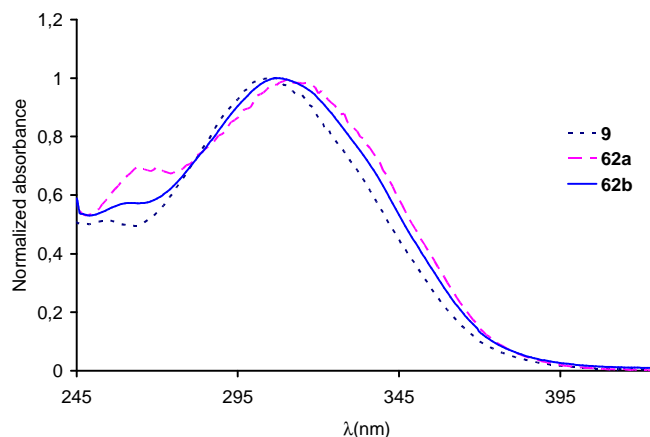


Figure 9: Spectres d'absorption UV-visibles normalisés de **9**, **62a** et **62b**

Les valeurs des maxima d'absorption et leurs coefficients d'extinction molaires associés aux composés **9**, **62a** et **62b** sont reportées dans le tableau 4, la substitution des positions *para* des noyaux benzéniques, se traduit également par une augmentation des coefficients d'extinction molaires.

Composé	9	62a	62b
λ_{abs} (nm) [ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)]	255[8500], 304[17300]	270[13900], 316[22600]	264[9900], 308[17900]

Tableau 4 : Valeurs des longueurs d'onde d'absorption (λ_{abs}) et de leurs coefficients d'extinction molaires ϵ

I.4.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible de **63** et **64**

La superposition des spectres d'absorption UV-visible mesurés dans CH_2Cl_2 à température ambiante et normalisés par rapport à la longueur d'onde la plus intense autour de 240 nm sont reportés dans la figure 10. Les deux spectres présentent la même allure. Toutefois, il y a un effet bathochrome suite à la substitution des positions *para* des noyaux benzéniques par les atomes de chlores.

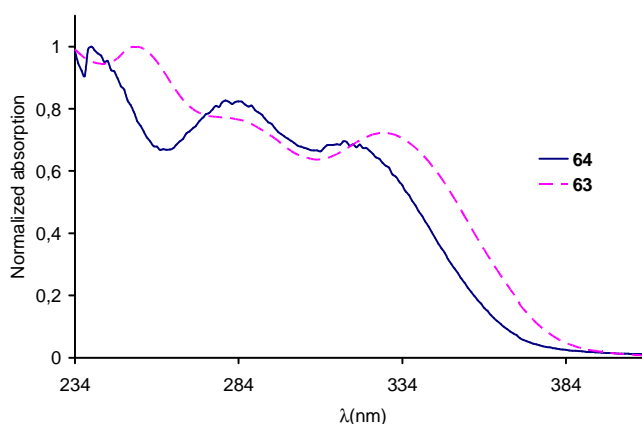


Figure 10 : Spectres d'absorption UV-visible normalisé de **63** et **64** mesurés dans CH_2Cl_2 à 25°C

Les valeurs des maxima d'absorption et leurs coefficients d'extinction molaires associés aux composés **63** et **64** sont reportées dans le tableau 5.

Composé	63	64
λ_{abs} (nm) [ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)]	253[22100], 286[16800], 328[16000]	243[21000], 282[18500], 317[15500]

Tableau 5 : Valeurs des longueurs d'onde d'absorption (λ_{abs}) et de leurs coefficients d'extinction molaires ϵ

I.4.3. Spectres d'émission de **9** et **62a**

Les spectres d'émission normalisés des composés **9** et **62a** mesurés dans CH₂Cl₂ à température ambiante sont présentés dans la figure 11. Après excitation à 260 nm le maximum d'émission est observé à 373 nm pour les deux composés. Cette bande d'émission peut être attribuée à la désactivation radiative S₁→S₀ où seule la fluorescence est observée.

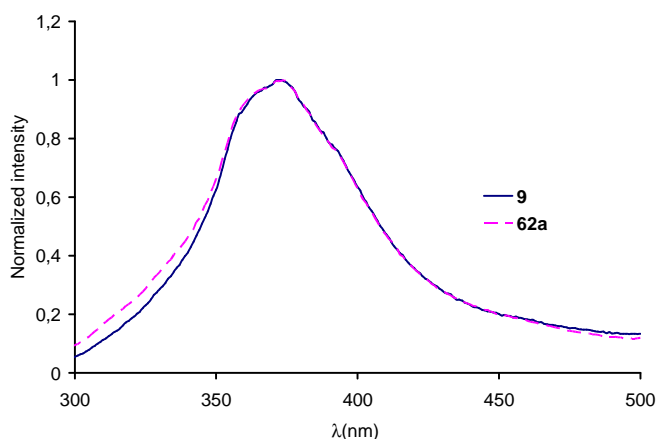


Figure 11: Spectres d'émission normalisée de **9** et **62a** dans CH₂Cl₂ à 25°C

I.5. Réactivité des 2-azabutadiènes vis-à-vis des thiolates de sodium

Dans des études antérieures, plusieurs stratégies ont été élaborées pour la synthèse des 2-azabuta-1,3-diènes substitués par des groupements thiolates (-SR) comme pour les (*E*)-1-méthylthio-2-azabuta-1,3-diène-4-carbonitriles **E** et le 1,3-diméthylthio-2-azabuta-1,3-diène **F**, qui ont été préparés par l'addition de thioamides aux composés méthoxyméthylène ou cétone dithioacétales.^{58,59} Par ailleurs, le 3-aza-2-(diméthylamino-4-(méthylthio)-2,4-hexadiène **G** a été obtenu par le traitement de *N*-(thiopropionyl)acétamidine avec CH₃I suivi de la déprotonation du sel de *N*-amidinium. Le dithioéther **H** caractérisé par cristallographie et des composés similaires ont été obtenus par alkylation des dithiolates Na₂[S₂C=C(R)-N=CPh₂] (R = CO₂Me, CN) avec CH₃I ou Br(CH₂)_nBr (n = 1, 2) respectivement.⁶⁰

⁵⁸ Lorente A., Balcazar J. L., Florencio F., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 74, 3377

⁵⁹ Lorente A., Casilas M., Gomez-Sai P., Manzanero A., *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 287

⁶⁰ Dölling W., Frost K., Heinemann F., Helmut Hartung, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1993**, 48, 493.

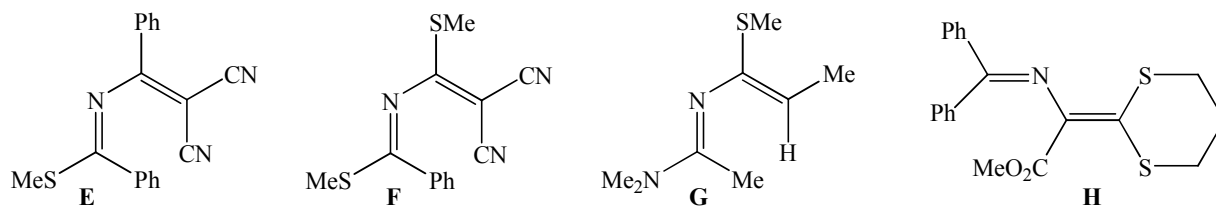


Schéma 30

Dans ce contexte, notre équipe s'est intéressée au développement des nouveaux dithioéthers azadiéniques π -conjugués comme ligands pour la chimie de coordination. Elle a récemment rapporté la synthèse de $[(RS)_2C=CH-N=CPh_2]$ ($R = iPr, Ph$), obtenu par la réaction de $Cl_2C=CH-N=CPh_2$ (**9**) avec un excès de thiophénolate et d'*iso*-propylthiolate de sodium dans le DMF à température ambiante.⁶¹

I.5.1. Réactivité de $Cl_2C=CH-N=CPh_2$ (**9**) avec des thiolates aromatiques

Dans la continuité de ces travaux nous nous sommes proposés de faire réagir **9** avec d'autres thiolates aromatiques $NaSR$ ($R = p$ -tolyl, p - C_6H_4 -Br, naphtyl) pour étudier d'une part l'ordre de la substitution des deux chlores vinyliques et d'élargir la gamme des ligands. Et d'autre part, élaborer leurs complexes en vue d'études spectroscopiques. Pour répondre au premier point, nous avons fait réagir **9** avec 1.1 équivalent de thiophénolate de sodium dans le DMF à température ambiante. Dans ces conditions, la réaction était incomplète. En effet, nous avons isolé le produit monosubstitué $[(PhS)(Cl)C=C(H)-N=CPh_2]$ (**68**) (Schéma 31) accompagné du produit de départ **9**. Après purification sur colonne de silice dans un mélange dichlorométhane/éther de pétrole (50/50) et recristallisation dans l'éthanol, le composé monosubstitué **68** est isolé sous forme des cristaux jaunes. La structure de ce dernier a été confirmée par diffraction des RX.

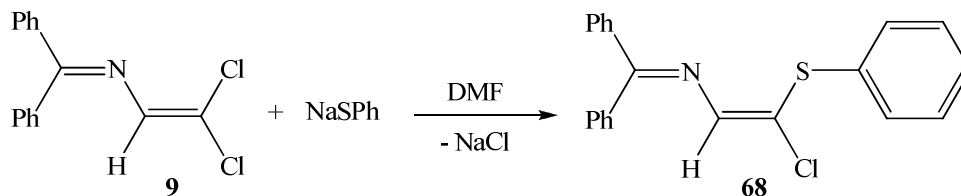
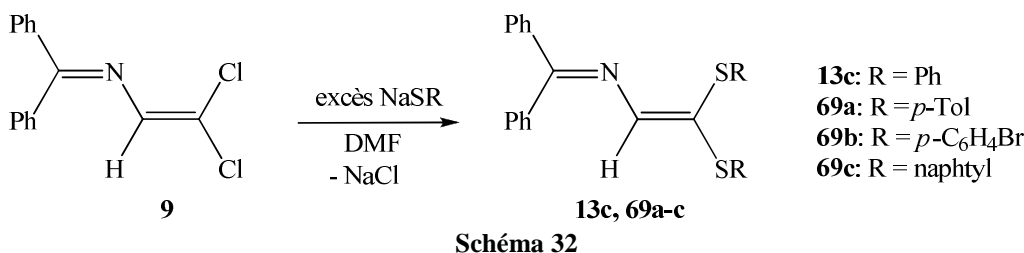


Schéma 31

En présence d'un excès de thiolates aromatiques de sodium $NaSAr$ ($Ar = p$ -Tol, p - C_6H_4 Br, naphtyl), les résultats sont comparables à ceux obtenus en faisant réagir un excès de thiophénolate de sodium avec le composé **9** (Schéma 32).^{12,61}

⁶¹ Jacquot-Rousseau S., Schmitt G., Kathy A., Knorr M., Kubicki M. M., Vigier E., Blacque O., *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1555



Les composés **69a** et **69b** sont obtenus sous forme des cristaux jaunes après recristallisation dans l'éthanol avec des rendements satisfaisants (52-70%). Le composé **69c** a été isolé sous forme des cristaux jaunes avec des rendements de 48 % après purification sur colonne de silice dans un mélange dichlorométhane/éther de pétrole (50/50) et recristallisation dans l'éthanol. En RMN ^1H , nous avons observé le déplacement chimique du proton vinylique à 7.10 ppm. Les études radiocristallographiques confirment donc que les fonctions thioéthers sont en position *gem* sur le carbone terminal de l'enchaînement azadiénique, en analogie avec leur homologue **13c**. A première vue, ce mode de substitution géminale semble banal. Mais une étude bibliographique approfondie montre que cette substitution géminale est plutôt exceptionnelle.

Des travaux de Truce et *coll.*,⁶² dans les années 50 ont montré que la réaction du chlorure de vinylidène en présence de deux équivalents de thiolates aromatiques conduisait à l'obtention exclusive de (*Z*)-1,2-bis-(*p*-tolylmercapto)éthène. Cet exemple montre que la réaction ne se fait pas *via* une simple substitution. Un mécanisme d'addition-élimination a déjà été suggéré (Schéma 33).

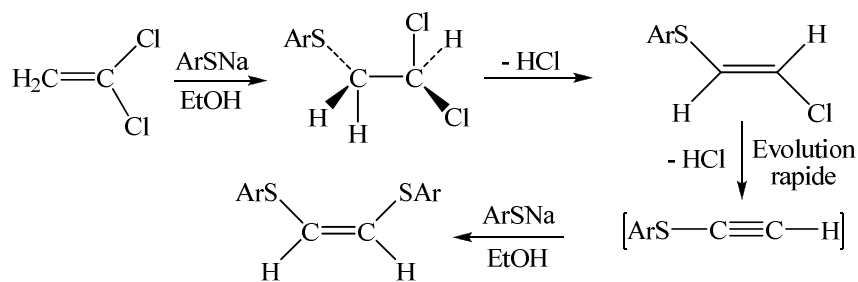


Schéma 33

Tanimoto et *coll.* ont plus tard confirmé que la réaction du dichlorovinylidène avec le phénylthiolate de sodium dans le DMF donne aussi uniquement le *cis*-1,2-bis(phénylmercapto)éthène.^{63,64,65}

⁶² Truce W. M. and Boudakian M. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1956** 78, 2748

⁶³ Tanimoto S., Taniyasu R., Takahashi T., Miyake T., Okano M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 1931–1936.

⁶⁴ Huang T., Chen Q.-Y., *Huaxue Xuebao* **2000**, 58, 1296–1300.

Plus récemment, notre groupe a démontré que la réaction de 2,2-dibromovinylferrocène [$\text{Br}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-Fc}$] avec le NaSAr ($\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}$) conduit à l'obtention des produits de réarrangement $Z\text{-}[(\text{ArS})(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{SAr})\text{-Fc}]$ qui ont été caractérisés par diffraction aux rayons X.⁶⁶ De la même manière, le traitement du dibromovinyl[2,2]paracyclophane [$\text{Br}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-PCP}$] en présence d'un excès de NaSAr dans le DMF donne lieu aux dithioéthers vicinaux $[(\text{ArS})(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{SAr})\text{-PCP}]$.⁶⁷ Dans ces deux cas aussi la formation d'un intermédiaire acétylénique a été suggérée. L'ensemble de ces exemples montre que le comportement de l'azabutadiène **9** vis-à-vis des thiolates aromatiques se distingue des autres substrats vinyliques *gem*-dihalogénés.

I.5.2. Réactivité de $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}\text{-N}=\text{CPh}_2$ (**9**) avec des thiolates aliphatiques

Pour savoir si les thiolates aliphatiques se comportent de la même façon que des thiolates aromatiques, nous avons aussi fait réagir **9** dans un excès de thiolates aliphatiques NaRS ($\text{R} = n\text{-Bu}, \text{cyclohexyl}$) dans le DMF anhydre à température ambiante (Schéma 34).

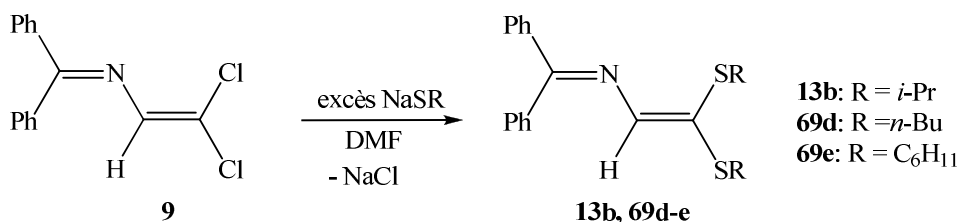


Schéma 34

Nous avons isolé les composés **69d** et **69e** sous forme d'huile orange visqueuse. En RMN ^1H , les spectres présentent des signaux complexes non analysables. La superposition des spectres d'absorption UV-visible avec celui du dérivé isopropylique **13b** (caractérisé par diffraction des rayons X) présente une allure similaire et laisse supposer que la substitution des deux halogènes par -SR a lieu au niveau du carbone terminal. Nous les avons engagés comme tels dans les réactions de complexation aux chapitres II et III.

La détermination structurale de quelques complexes métalliques renfermant **69d** et **69e** comme ligands chélatants confirme notre proposition. La structure obtenue indique la conformation transoïde de **69d-e** sur un complexe mononucléaire résultant de la réaction de **69d** avec $\text{ReCl}(\text{CO})_5$ (voir Chap. III) et d'un complexe dinucléaire de **69e** avec CuI (Chap. II).

⁶⁵ C. Galli, P. Gentili, A. Guarnieri, M. Beit-Yannai, Z. Rappoport, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2002, 2136–2143

⁶⁶ Clément S., Guyard L., Knorr M., Villafaña F., Strohmman C., and Kubicki M. M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5052

⁶⁷ S. Clement, L. Guyard, M. Knorr, S. Dilsky, C. Strohmman, M. Arroyo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 839

I.5.3. Réactivité de $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{CPh}_2$ (**9**) avec le *tert*-butylthiolate de sodium

Dans le but de mettre en évidence l'impact des paramètres stériques et électroniques, nous avons étendu l'étude de la réactivité de **9** avec le $\text{NaS}t\text{Bu}$ dans le DMF (Schéma 35). Le $\text{NaS}t\text{Bu}$ peut être considéré comme nucléophile très basique comparable au $\text{NaS}n\text{Bu}$, $\text{NaS}i\text{Pr}$ et $\text{NaSC}_6\text{H}_{11}$, mais stériquement plus encombrant.

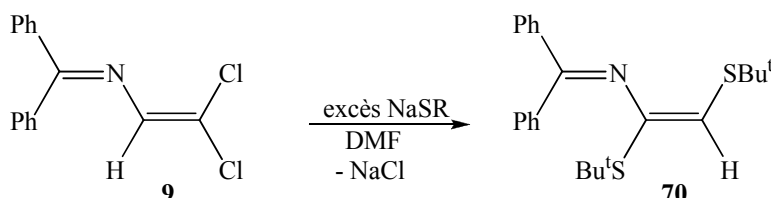


Schéma 35

Après évaporation du solvant et recristallisation dans l'hexane, le produit de substitution **70** a été isolé sous forme de cristaux oranges stables à l'air avec un rendement de 60%. Les caractéristiques spectroscopiques de **70** divergent sensiblement de celles de **13** et **69**. Par exemple, le déplacement chimique du proton vinylique de **70** est observé à 5.99 ppm en RMN ^1H (Figure 12), tandis que celui des composés **13** et **69** donne lieu à un singulet dans le champ faible entre 6.95 et 7.10 ppm. Les groupements *t*Bu apparaissent sous forme de singulets à 1.393 et 1.390 ppm. En RMN ^{13}C on les retrouve à 31.67, 31.26, 46.93 et 44.19 ppm. La formation de **70** a été aussi confirmée par diffraction des rayons X.

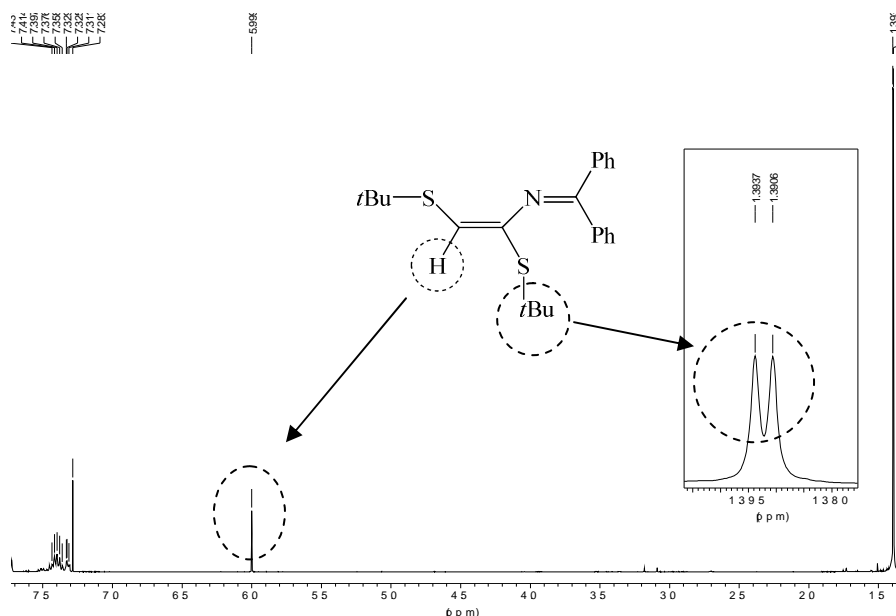


Figure 12 : Spectre RMN ^1H de **70** enregistré à température ambiante dans CDCl_3

Naturellement, la question qu'on peut se poser est de savoir pourquoi le composé **9** présente un mode de substitution différent dans le cas de Na*St*Bu par rapport à d'autres thiolates y compris ceux portant des groupes encombrants tels que *i*Pr et cyclohexyle. Au premier regard, on peut envisager une répulsion stérique importante des deux groupements *St*Bu en position *gem* sur le carbone terminal d'un isomère hypothétique [(*t*BuS)₂C=C(H)-N=CPh₂]. En consultant la littérature, nous nous sommes aperçu qu'il existe des composés portant deux fonctions *St*Bu sur le même carbone. A titre d'exemples le [(*t*BuS)₂C=C=C(Ph)(*St*Bu)]⁶⁸ et le tétrakisthioéther [(*t*BuS)₂C=C=C=C(S*But*)₂] de type butatriène. Ce dernier a été caractérisé par diffraction des RX (Figure 13) par Ibis et *coll.*⁶⁹

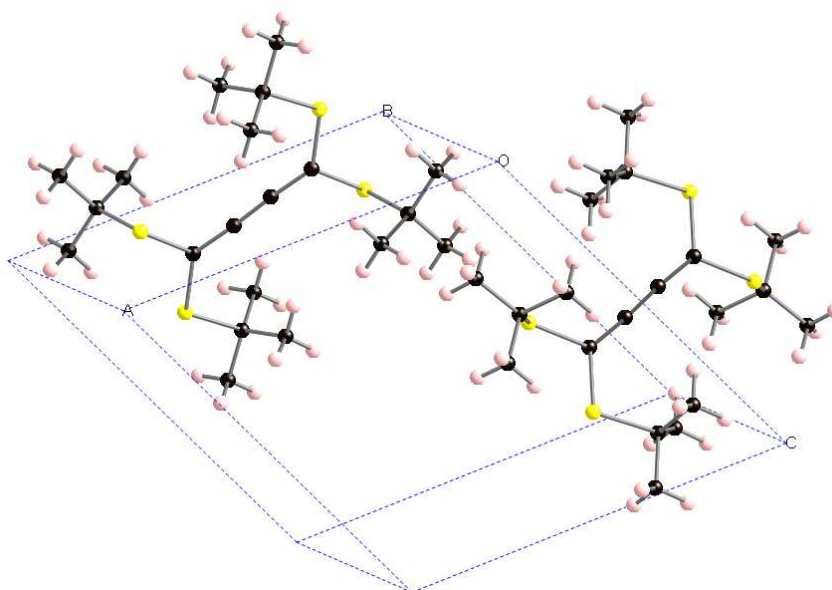


Figure 13: Vue de la maille cristalline

Il est à noter que dans les deux exemples cités ci-dessus, l'atome de carbone qui porte les deux groupes *St*Bu est adjacent à un carbone allénique (=C=). Mais on retrouve également la même substitution dans le diène 7,8,8-tris[(*t*BuS)₂C=C(*t*BuS)-C(H)=C₅H₄].⁷⁰

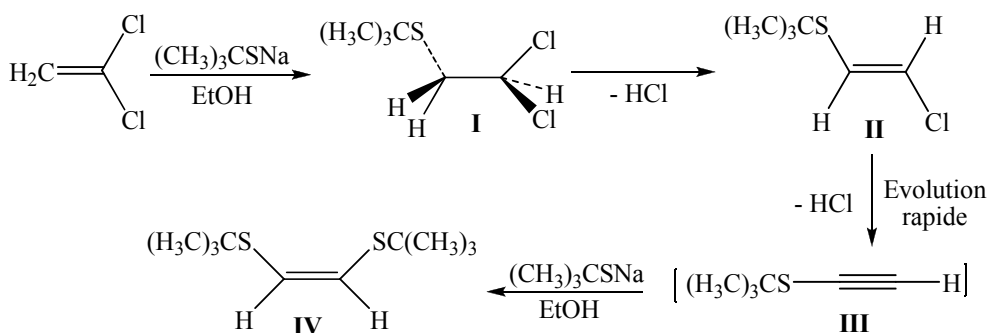
Truce et *coll.* avaient déjà étudié en détail la réactivité du 1,1-dichloroéthylène avec le Na*St*Bu dans l'éthanol.⁷¹ Le mécanisme d'addition-élimination s'est révélé être le plus évident pour expliquer la formation d'un seul produit, le *cis*-1,2-bis(*t*butylmercapto)éthène. D'autres intermédiaires comme le 1,1-dichloro-2-(*t*butylmercapto)éthane et le *trans*-1-chloro-2-(*t*butylmercapto)éthène peuvent également être isolés (Schéma 36). Comme déjà évoqué dans le Schéma 33, la réaction passe par un intermédiaire alcyinique RSC≡CH (**III**).

⁶⁸ Kojima H., Ozaki K., Matsumura N., Inoue H., Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991, 64, 2298

⁶⁹ Cemil Ibis and Cigdem Sayil, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **1994**, 86, 55

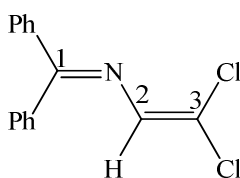
⁷⁰ Gugisberg D., Bigler P., Neuenschwander M., Engel P., *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 1506

⁷¹ Flynn J., Jr., Badiger V. V., Truce W. E., *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2298–2302



Ainsi, on peut donc conclure que la formation des 2-azabutadiènes portant deux fonctions SR sur le même carbone peuvent être considérées comme un cas exceptionnel. Le réarrangement rencontré dans le cas de Na*t*Bu conduisant au produit **70** correspond plutôt à la voie classique. Nous supposons que la combinaison des facteurs stériques et électroniques est déterminante pour la formation de **70** en utilisant un substrat nucléophile très volumineux Na*t*Bu. Les calculs DFT sont en cours pour élucider cette intéressante réaction.

Des calculs préliminaires réalisés par le professeur M. Kubicki sur les propriétés électroniques des différents réactifs montrent que la dureté η du nucléophile semble être le facteur principal régissant le site d'attaque. Il confirme ainsi le principe d'interaction dur-dur, mou-mou.



En ce qui concerne la HOMO de **9**, les calculs montrent que 55% de la liaison C2=C3 et 45% de la liaison C1=N créent des contributions π à la chaîne d'atomes de l'azadiène (orbitales atomiques p, π). La LUMO de **9** est construite de manière très différente, avec des contributions en pourcentage de C1 (34), N (24), C2 (13) et C3 (29). On pourrait s'attendre à ce que l'attaque nucléophile se produise sur la LUMO. Le C2 de **9** porte la plus grande charge positive dans le tableau de Mulliken et l'azadiène est bien représenté (13% de contribution d'orbitale atomique p, π) dans cette orbitale moléculaire. En conséquence, le C2 peut se comporter comme un site électrophile dur et il n'est pas étonnant que les alkoxydes durs OMe, OEt, Ogly, le CN et l'anion pyrrole attaquent préférentiellement ce centre (principe de

HSAB).⁷² Les charges atomiques de Mulliken des atomes de carbone dans **9** diminuent du positif au négatif dans l'ordre $C2 > C1 > C3$. Il n'est donc pas étonnant que la deuxième substitution sur **9** ait lieu sur le C3 avec ^-OR et ^-SR .

Nous proposons en utilisant ces informations un mécanisme d'addition-élimination conduisant à la formation des produits de disubstitution. La réaction est initiée par l'addition nucléophile sur l'atome C3, suivie de l'élimination du chlore et de l'addition d'un deuxième thiolate sur le même carbone. Elle se termine par la dissociation du chlore restant. Le thioéther monosubstitué $Ph_2C=N-CH=C(Cl)-SPh$ (**68**) dans lequel le groupe SR est en position *cis* par rapport à l'atome d'azote de fonction imine, a été caractérisé par diffraction des RX. Notons que dans la littérature d'autres mécanismes ont été mis en évidence pour les substitutions vinyliques des halogénures par des thiolates. Par exemple, la formation du composé $PhCH=CHSPh$ se fait par une réaction de substitution nucléophile radicalaire ($S_{RN}1$), initiée par le transfert d'un seul électron (SET). L'importance de la nature du groupement R du thiolate est démontrée par le fait que dans les mêmes conditions, la réaction du bromostyrène avec le NaSMe donne le composé $PhCH=CHSMe$ *via* un mécanisme d'addition-élimination (Schéma 38).⁷³

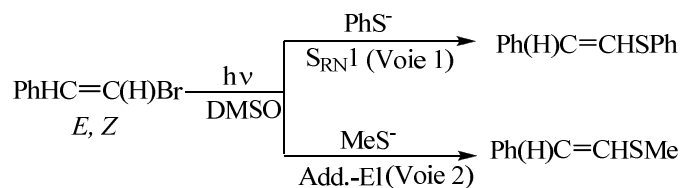


Schéma 38

Un autre exemple est la synthèse des composés 2-alkylidènethioéthers par la réaction de substitution nucléophile intramoléculaire sur le carbone hybridé sp^2 des halogénures vinyliques avec des fonctions thiolates générées *in situ*. L'occurrence de ce mécanisme de substitution très rare, appelé $S_NV\pi$, a été confirmé à la fois par des études théoriques et expérimentales.⁷⁴

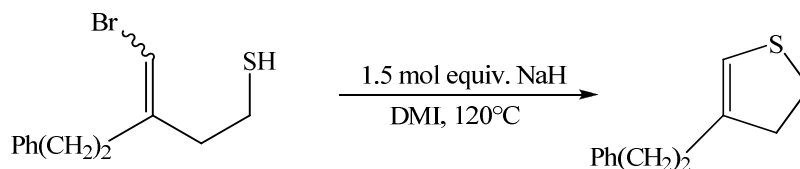


Schéma 39

⁷² a) Pearson R. G., *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 734 ; b) Pearson R. G., *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 561

⁷³ Carlo Galli and Zvi Rappoport, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 580

⁷⁴ Mao-Yi Lei, Fukamizu, Xiao Y.-J., Liu W.-M., Twiddy S., Chiba S., Ando K., Nrasaka K., *Tetrahedron* **2008**, 49, 4125

I.5.4. Réactivité de $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{C}\text{Ar}_2$ (**62a**) avec les thiolates de sodium

Pour vérifier si les réactions de substitution se font d'une manière analogue, nous avons aussi fait réagir **62a** avec les différents thiolates dans les mêmes conditions que précédemment ; à température ambiante dans le DMF (Schéma 40).

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont préliminaires et nécessitent d'être approfondis.

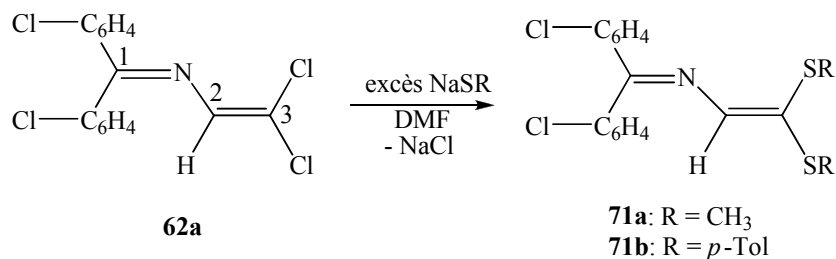


Schéma 40

Par contraste de la préparation facile des composés $[(\text{RS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{CPh}_2]$ **13** et **69** portant la fonction $\text{N}=\text{CPh}_2$, la synthèse de dérivés $[(\text{RS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ est moins évidente. Le composé $[(p\text{TolS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (**71b**) a été isolé sous forme d'aiguilles jaunes avec des bons rendements (67%). La spectroscopie de masse de **71b** a révélé le pic moléculaire à $m/z = 520.07$ ($[(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S}-p\text{Tol})_2]$, calculé: 519,06). En RMN ^1H , les groupements méthyles apparaissent sous forme de deux singulets à 2.37 et 2.35 ppm ; en RMN ^{13}C on les retrouve à 21.42 et 21.31 ppm. Le composé $[(\text{MeS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (**71a**) de couleur jaune a été isolé avec un rendement beaucoup plus faible, 25%. Le spectre de RMN ^1H enregistré dans CDCl_3 , fait apparaître les signaux des groupements SMe à $\delta = 2,51$ et 2.25 ppm. L'obtention des composés $[(n\text{BuS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ à l'état pur n'était pas faisable à cause de la présence d'autres produits difficiles à séparer. En ce qui concerne $[(i\text{PrS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$, toute caractérisation spectroscopique sans ambiguïté était difficile. L'explication pour ce problème rencontré est la suivante : les halogénures aromatiques sont connus pour subir de substitution nucléophile de type $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ avec des nucléophiles forts comme les thiolates à chaud dans les solvants polaires aprotiques (HMPA).^{75,76} Nous avons par exemple fait réagir **62b** avec un excès de NaSiPr dans le DMF à température ambiante pendant 24h. Nous avons réussi à isoler le tétrakisthioéther azadiénique $[(i\text{PrS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiPr})_2]$ (**72b**) sous forme de solide

⁷⁵ Testaferri F., Tiecco M., Tingoli M., Chianelli D., Montanucci M., *Synthesis*, **1983**, 751.

⁷⁶ Stephen D. Pastor and Edward T. Hessel, *J. ORG. Chem.* **1985**, 50, 4812

jaune (Schéma 41). Malheureusement, nous n'avons pas obtenu des cristaux appropriés pour une étude radiocristallographique. Mais la formation du composé de type tétrakisthioéther est mise en évidence sans ambiguïté par la spectrométrie de masse. La figure 14 montre la bonne cohérence entre le pic moléculaire à $m/z = 504,184$ trouvé expérimentalement (Figure 14A) et la simulation ($[(iPr-S-C_6H_4)_2C=N-CH=C(S-iPr)_2]$, calculé: 503,18) (Figure 14B).

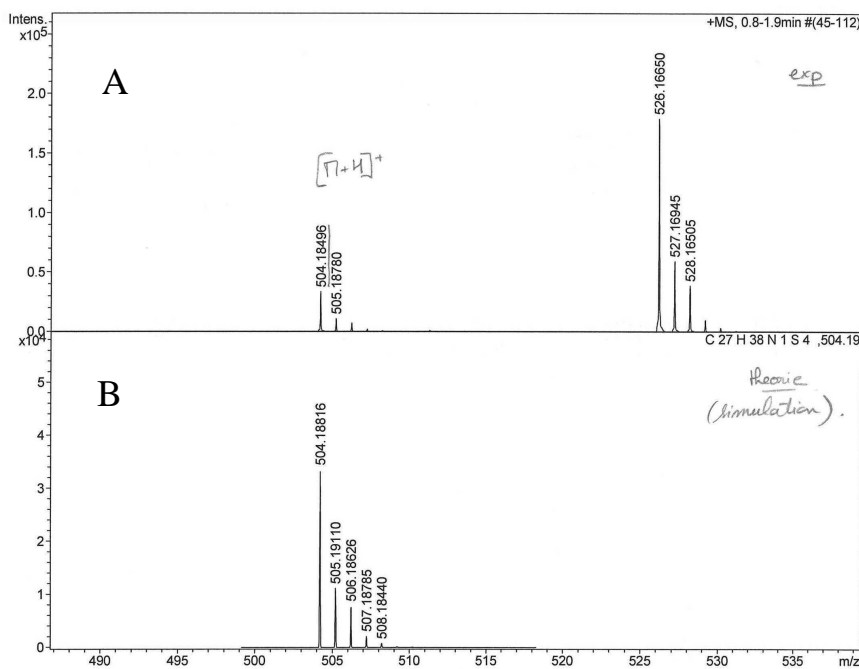


Figure 14 : Spectre de masse ESI du composé **72b**

Nous avons engagé **72b** dans les réactions de complexation avec CuBr (cf. chapitre II). La détermination structurale du complexe métallique renfermant **72b** comme ligand chélatants confirme leur formation. Notons que dans des conditions de réaction similaire, le *p*-dichlorobenzène conduit à la formation de *p*-bis(isopropyl)benzène. Même le chlorobenzène non activé peut être transformé en *iPr*SPh par action de Na*iPr* dans le HMPA.⁷⁷ Etant donné qu'il est possible de substituer les 4 atomes de chlore, le problème d'isoler les produits partiellement soufré comme $[(RS)_2C=C(H)-N=C(C_6H_4Cl)_2]$ explique le faible rendement obtenu pour **71a**. En effet, si **62a** est traité avec un excès de NaSMe, il y a formation du composé tétrakisthioéther. L'analyse spectroscopique du brut réactionnel de **62a** avec NaSMe présente, en RMM 1H les signaux des composés **71a** disubstitué et **72a** tétrasubstitué.

⁷⁷ Cogolli P., Maiolo F., Testaferri L., Tingoli M., Tiecco M., *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 2642

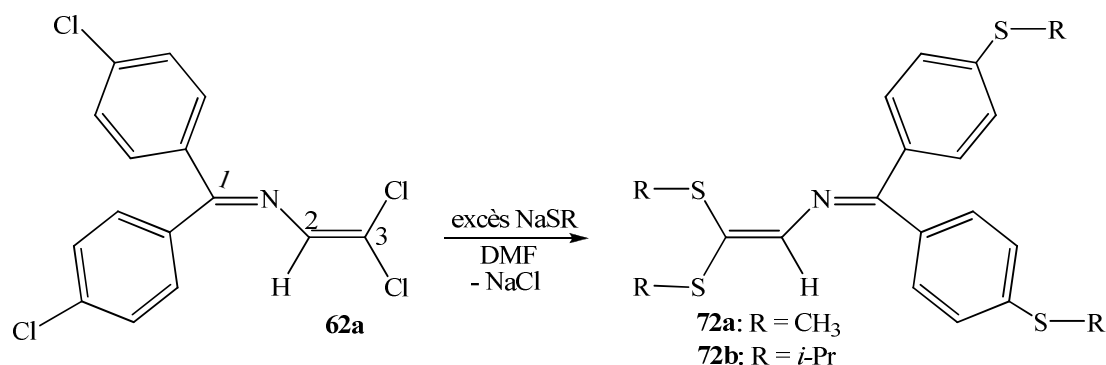


Schéma 41

I.5.4.1. Réactivité de Cl₂C=CH-N=C(C₆H₄Cl)₂ (**62a**) avec le *tert*-butylthiolate de sodium

Vis-à-vis de *tert*-butylthiolate de sodium, le comportement de **62a** s'est révélé identique à celui du composé **9**. Dans les deux cas, il y a formation du composé [(*t*BuS)C(H)=C(*t*BuS)-N=C(Ar)₂] (Schéma 42).

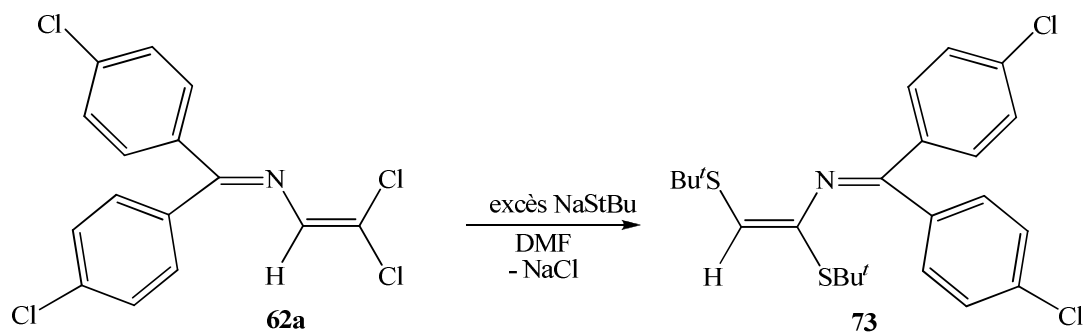
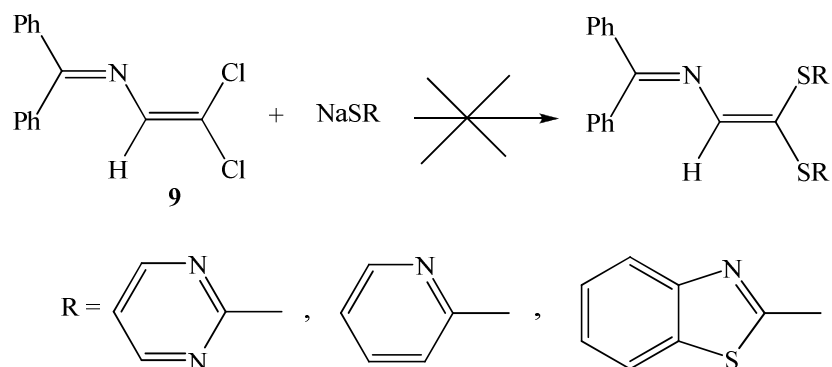


Schéma 42

Ce dernier composé est purifié par chromatographie sur gel de silice. Le produit sous forme de cristaux de couleur orange a été obtenu avec un rendement de 55%. Comme précédemment, les deux groupements *tert*-butyles de **73** ne sont pas équivalents et apparaissent en RMN ¹H sous forme de deux singulets à 1.39 et 1.37 ppm. Le proton vinylique résonne à 6.01 ppm. Un comportement similaire est également observé en RMN ¹³C pour ce dérivé.

En conclusion la réactivité du 2-azabutadiène tétrachloré avec les thiolates se fait premièrement sur le carbone terminal de la chaîne azadiénique puis sur les *p*-chloroaryles.

Nous avons également essayé de faire réagir l'azabutadiène **9** dans un excès (6 à 10 équiv.) des nucléophiles soufrés dérivés de la pyridine dans le DMF ou l'éthanol. A chaque tentative, à température ambiante ou à chaud, nous n'avons récupéré que l'azabutadiène **9** (Schéma 43).



I.5.4.2. Etude radiocristallographique des thioéthers **68**, **69a-b,e**, **70**, et **73**

Des monocristaux pour les analyses par diffraction des rayons X ont été obtenus après recristallisation dans l'éthanol (**68**, **69a-b** et **69e**) ou l'hexane (**70** et **73**). Les structures moléculaires des composés **68**, **69a-b**, **e**, **70** et **73** sont représentées sur les figures 15-18 et les longueurs de liaisons ainsi que les valeurs d'angles figurent dans le tableau 8. Les données cristallographiques se trouvent en annexe 2 et 3 à la fin du chapitre.

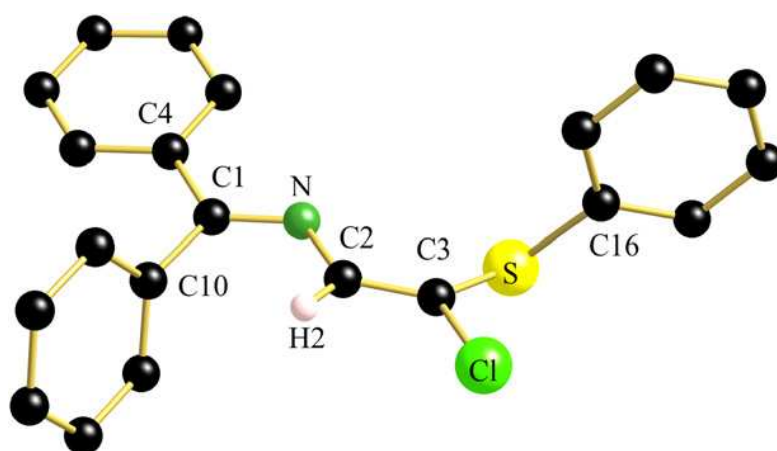


Figure 15: Structure moléculaire du composé **68**

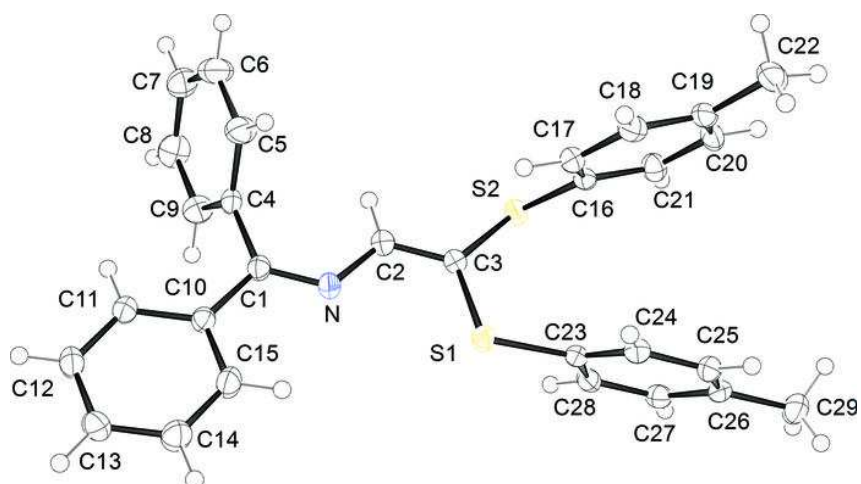


Figure 16: Structure moléculaire du composé 69a

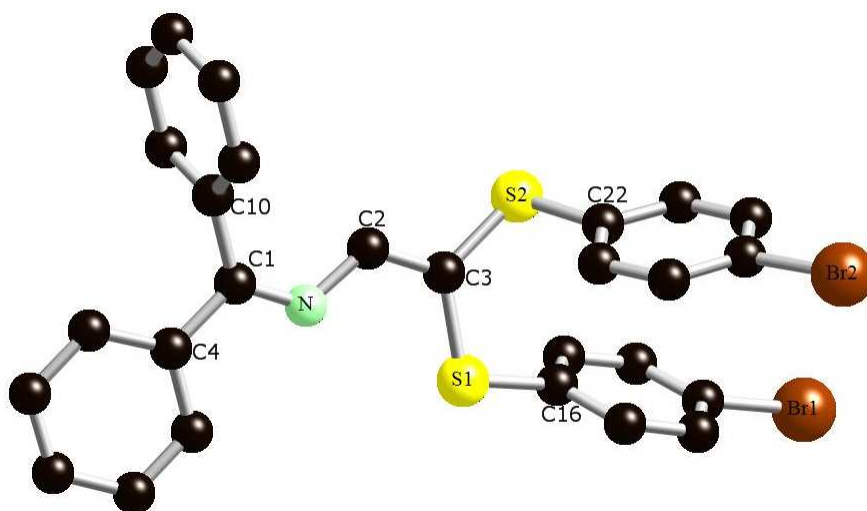


Figure 17: Structure moléculaire du composé 69b

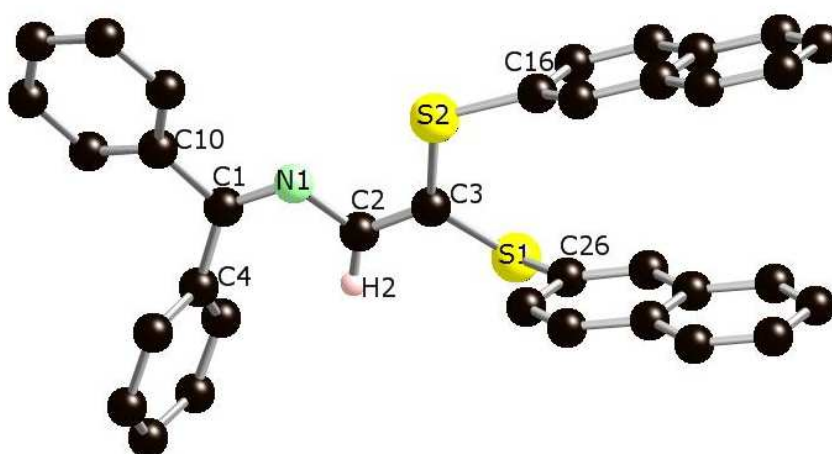


Figure 18: Structure moléculaire du composé 69c

L'analyse cristallographique montre que des cristaux de **69a-b** et **e** disposent d'une conformation transoïde de la chaîne d'azabutadiène observée dans **9**, **13b** et **13c**. Ces composés appartiennent à la famille des azadiènes $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SiPr}, \text{SPh}$). On pourrait penser que l'un des deux groupements phényle lié au carbone C(1) contribuerait à la conjugaison π de la chaîne phénylazadiène. Les longueurs des liaisons N-C(2) sont pratiquement les mêmes dans chacun des composés : **9** [1,392(3) Å], **13b** [1,398(5) Å], **13c** [1,393(4) Å], **69a** [1,3869(17) Å], **69b** [1,385(7) Å], **69c** [1,390(3) Å], **68** [1,411(3) Å], **70** [1,393(4) Å], **73** [1,425(3) Å]. Ainsi, la substitution de Cl par un thiolate n'exerce aucun effet sur les paramètres métriques de la rangée azadiénique. L'angle dièdre entre le cycle benzénique C(10)-C(15) avec C(1)-N-C(2)-C est de 14,5°.

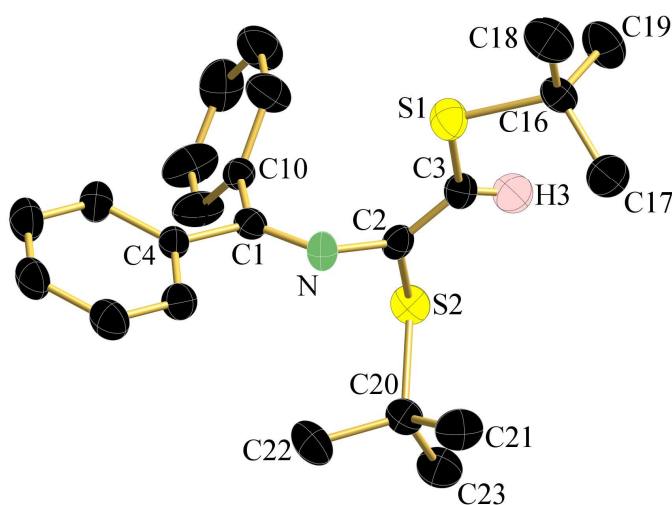


Figure 19: Structure moléculaire du composé **70**

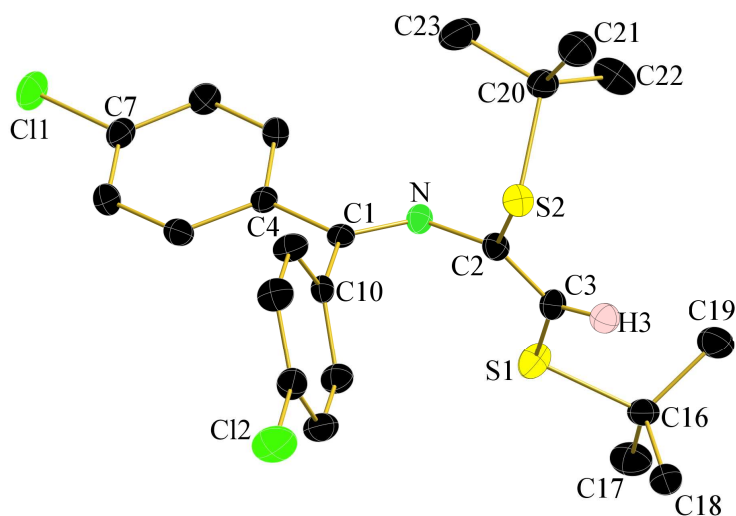


Figure 20: Structure moléculaire du composé **73**

Composé	68	69a	69b	69c	70	73
S(1)-C(3)	1.740(3)	1.7689(13)	1.783(5)	1.757(3)	1.735(3)	1.749(3)
S(2)-C(3)		1.7572(13)	1.750(5)	1.768(3)		
S(2)-C(2)	1.769(3)					1.770(3)
N-C(1)	1.274(3)	1.2959(17)	1.282(7)	1.291(3)	1.299(3)	1.280(3)
N-C(2)	1.411(3)	1.3869(17)	1.385(7)	1.390(3)	1.393(4)	1.425(3)
C(2)-C(3)	1.330(3)	1.3515(18)	1.347(7)	1.347(4)	1.336(4)	1.334(4)
C(4)-C(1)-C(10)	118.5(3)	118.98(11)	118.5(4)	116.6(2)	118.4(3)	117.1(2)
C(4)-C(1)-N	118.0(3)	123.91(12)	117.5(5)	126.2(2)	119.1(3)	119.1(2)
C(10)-C(1)-N	123.5(3)	117.10(12)	124.0(5)	117.1(2)	122.5(3)	123.8(2)
C(1)-N-C(2)	122.3(3)	121.26(12)	121.3(5)	122.0(2)	118.6(3)	121.1(2)
N-C(2)-C(3)	121.5(3)	119.27(12)	120.6(5)	119.0(3)	122.9(3)	121.0(3)
C(2)-C(3)-S(1)	122.2(2)	119.54(10)	118.5(4)	118.7(2)	125.0(2)	123.1(2)
C(2)-C(3)-S(2)		117.32(10)	118.0(4)	117.8(2)		
S(2)-C(3)-S(1)		123.10(8)	123.5(3)	123.38(17)		
N-C(2)-S(2)	118.8(2)					120.3(2)
S(2)-C(2)-C(3)	119.6(3)					118.7(2)

Tableau 6: Distances (Å) et angles principaux (°) des composés **68**, **69a-b,e**, **70** et **73**

1.6. Propriétés spectroscopiques des composés

1.6.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible mesurés pour les composés **13b-c** et **69a-e** dans CH₂Cl₂ et normalisés pour la comparaison par rapport à la bande de la plus grande intensité sont présentés dans la figure 21. Tous les spectres présentent deux maxima d'absorption autour de 255 et 360 nm. On peut noter que le rapport des intensités entre deux bandes pour chaque composé dépend de la nature des substituants. A titre d'exemple, il y a une diminution de la probabilité de transition vers 360 nm en substituant les chlores respectivement par –SiPr (**13b**), –*n*Bu (**69d**) et –S-cyclohexyl (**69e**). Tandis que pour les composés **13c**, **69a** et **69b**, les maxima d'absorption sont similaires (Figure 22).

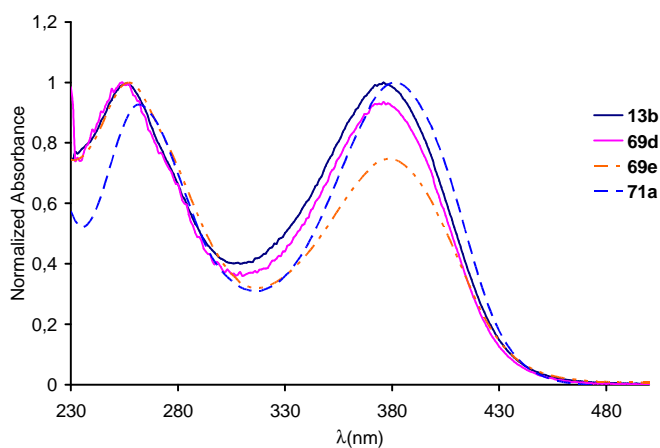


Figure 21: Spectre d'absorption UV-visible normalisé de **13b**, **69d**, **69e** et **71a** dans CH₂Cl₂ à 298°K

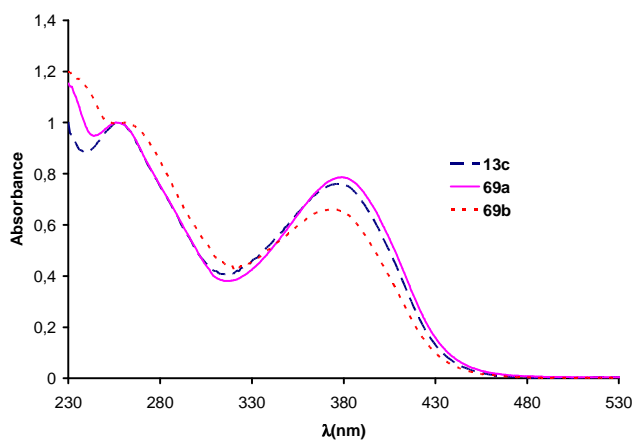


Figure 22: Spectres d'absorption UV-visible de **13c** et **69a-b** dans CH₂Cl₂

Les valeurs des maxima d'absorption et des coefficients d'extinction molaires associés aux composés **13b-c** et **69a-e** sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Composé	13b	13c	69a	69b	69d	69e	71a	71b
λ_{abs} (nm)	251	257	256	261	254	256	262	261
	375	378	378	374	376	378	381	388
ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	17000	19500	37900	28800	15200	12900	17800	20800
	10700	12300	30300	19500	14200	11200	19300	13800

Tableau 7: Valeurs de longueurs d'onde d'absorption λ et des coefficients d'absorption molaires ϵ

Les substituants aromatiques –SPh (**13c**), –SpTol (**69d**) et –SC₆H₄Br (**69b**) présentent des coefficients d'absorption molaires plus élevés par rapport aux substituants alkyles.

Le spectre d'absorption UV-visible du composé **69c** mesuré dans les mêmes conditions que précédemment, présente une allure différente. On observe une bande d'absorption à 347 nm ($\epsilon = 26700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et trois épaulements à 254 ($\epsilon = 75600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 295 ($\epsilon = 32600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 394 ($\epsilon = 10400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm (Figure 23).

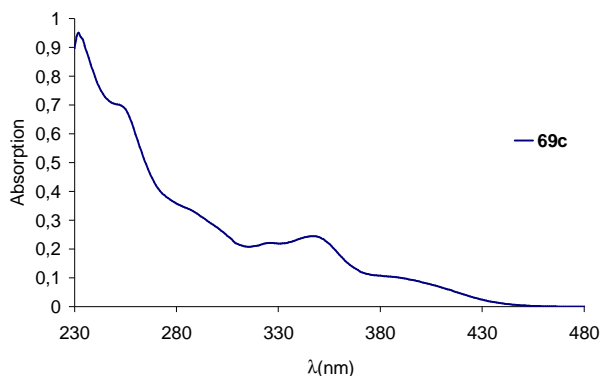


Figure 23 : Spectre d'absorption UV-visible de **69c** dans CH₂Cl₂ à 298°K

Les spectres d'absorption UV-visible des composés **70** et **73** mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante et normalisés par rapport à la bande la plus intense sont reportés dans la figure 24. On peut constater que le fait d'introduire les chlores en position *para* des noyaux benzéniques se traduit par un effet bathochrome de la bande à forte énergie d'environ 7 nm et de la bande à faible énergie d'environ 16 nm. Ce qui corrobore les résultats spectroscopiques obtenus pour les composés **9**, **62a** et **62b** (paragraphe I.3.1).

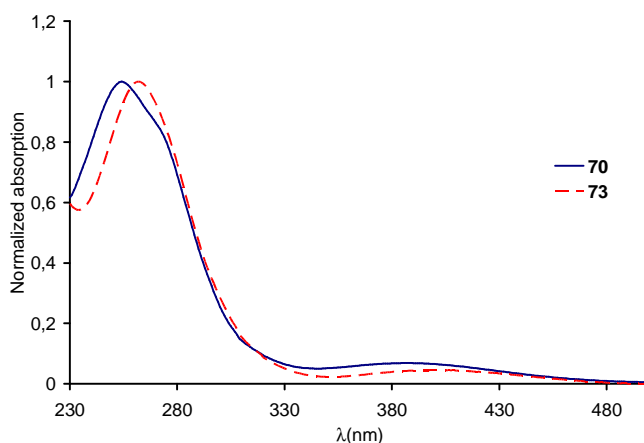


Figure 24: Spectres d'absorption UV-visible normalisés de **70** et **73**

On peut également noter que si l'on compare les spectres des composés **13b** et **70**, la position de substituants *iso*-propylthiolate sur la double liaison carbone-carbone influence énormément l'intensité de la bande à faible énergie.

Les valeurs des maxima d'absorption et des coefficients d'extinction molaires associés aux composés **70** et **73** sont reportées dans le tableau 8.

Composé	70	73
λ_{abs} (nm) [ϵ ($M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)]	254[23300], 387[1600]	261[30000], 403[1700]

Tableau 8 : Valeurs de longueurs d'onde d'absorption λ et des coefficients d'absorption molaires ϵ

Les spectres d'absorption UV-visible mesurés pour les composés **72a** et **72b** dans CH_2Cl_2 et normalisés pour la comparaison par rapport à la bande de la plus grande intensité sont présentés dans la figure 25. Les deux spectres présentent trois maximums d'absorption autour de 250, 320 et 385 nm. On peut remarquer un léger effet bathochrome quand on passe du substituant $-\text{SMe}$ à $-\text{SiPr}$ d'environ 4 nm.

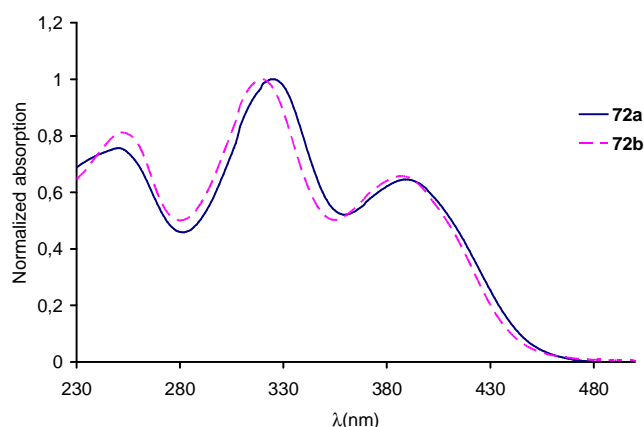


Figure 25: Spectres d'absorption UV-visible normalisés dans CH_2Cl_2 de **72a** et **72b** à 298°K

Les valeurs des maxima d'absorption et des coefficients d'extinction molaires associés aux composés **72a** et **72b** sont reportées dans le tableau 9.

Composé	72a	72b
λ_{abs} (nm) [ϵ ($M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)]	249[28000], 320[31300], 384[6500]	251[19200], 326[28700], 388[11500]

Tableau 9 : Valeurs de longueurs d'onde d'absorption λ et des coefficients d'absorption molaires ϵ

I.6.2. Spectroscopie d'émission

Les spectres d'émission mesurés dans CH_2Cl_2 à température ambiante sont représentés dans les figures 26-29. Suite à l'enregistrement d'excitation, les longueurs d'onde d'excitation utilisées ainsi que les valeurs des maxima d'émission obtenus sont compilées dans le tableau 7.

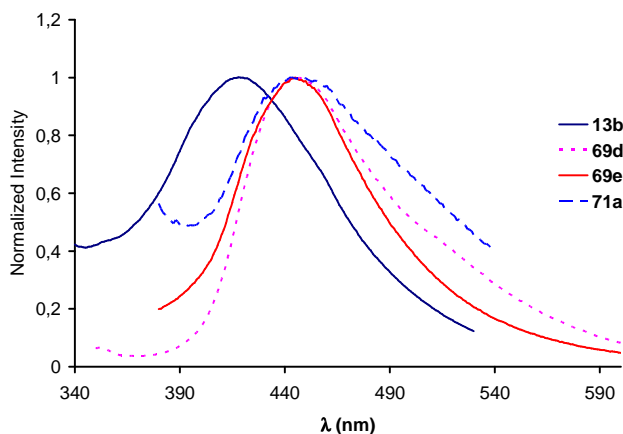


Figure 26: Spectres d'émission de **13b**, **69c**, **69d**, **69e** et **71a** dans CH_2Cl_2 à 298°K

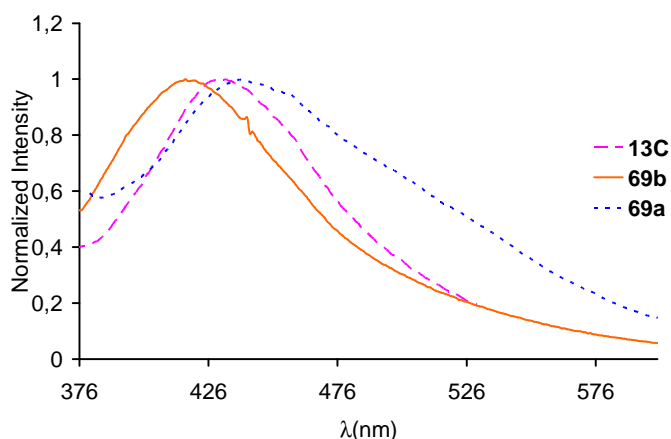


Figure 27: Spectres d'émission de **13c**, **69b**, et **69a** dans CH_2Cl_2 à 298°K

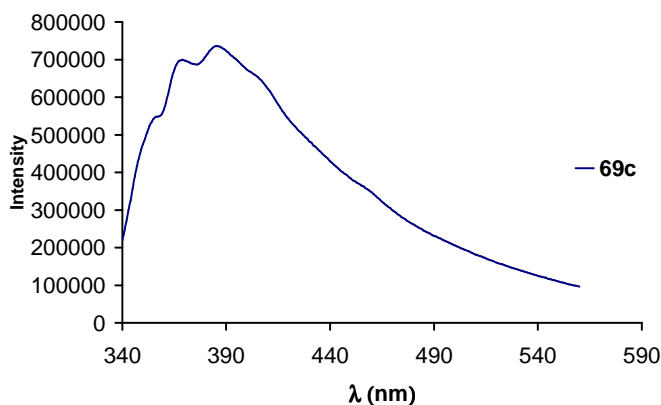
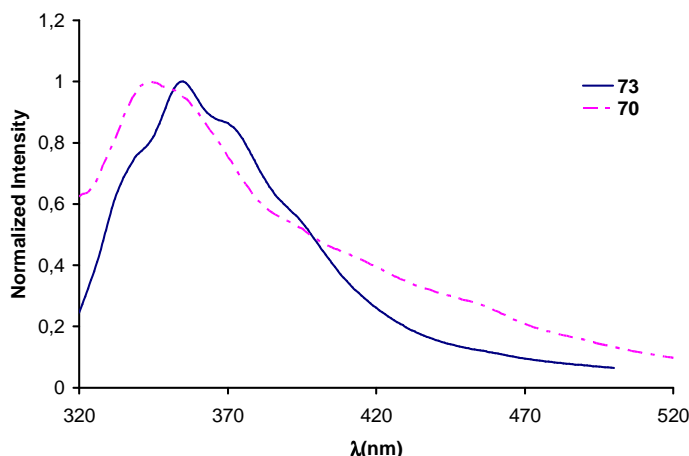


Figure 28: Spectres d'émission de **69c** dans CH_2Cl_2 à 298°K

Figure 29: Spectres d'émission de **70** et **73** dans CH₂Cl₂ à 298°K

Composé	13b	13c	68	69a	69b	69c	69d	69e	70	71a	71b	73
λ_{exc} (nm)	280	280	300	280	330	320	270	320	290	290	280	290
$\lambda_{ém}$ (nm)	420	433	355	438	417	387 336 ép. 368 ép. 406 ép.	445	447	355	446	414	344 342 ép. 372 ép. 395 ép.

Tableau 10: Longueur d'onde d'excitation et d'émission de **13**, **68-71** et **73** : ép. = épaulement

Après excitation des solutions avec des longueurs d'onde allant de 270 à 330 nm, les maximas d'émissions sont observés entre 344 et 447 nm. Ces bandes sont attribuées à des transitions entre états π, π^* , où seule la transition $S_1 \rightarrow S_0$ est responsable de la fluorescence observée.

I.7. Conclusion et Perspective

Ce travail avait comme objectif la fonctionnalisation de 2-azabutadiène par des groupements thiolates. Nous avons prouvé que le 2-azabutadiène $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CCl}_2$ est réactif avec des nucléophiles thiolates. Ces nucléophiles mous dans le DMF attaquent préférentiellement l'atome C3 électrophile. Avec le *tert*-butylthiolate nous avons obtenu une substitution sur les carbones C2 et C3, que nous attribuons à un phénomène électronique (qui reste à prouver par des calculs).

Dans le cas de $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CCl}_2$, nous avons pu substituer les quatre chlores en travaillant avec un large excès (10 équivalents) de thiolate aliphatique à température ambiante pendant 24h.

Le 2-azabutadiène présente une particularité vis-à-vis des thiolates. L'addition élimination ne se fait pas sur les carbones sp^2 vinyliques comme décrit dans la littérature mais sur le carbone terminal. En utilisant le *tert*-butylthiolate, on a obtenu un composé de stéréochimie (*E*), différent de la littérature (stéréochimie (*Z*)).

Ensuite nous avons fait une étude des propriétés photophysiques des composés obtenus. Cette étude a montré que ces composés présentent des propriétés photophysiques intéressantes.

Une extension de ces travaux consisterait à substituer les chlores avec des nucléophiles thiolates différents. Par exemple en faisant réagir dans un premier temps **9** avec 1.2 équivalent de thiolate de sodium (NaSR) puis dans un deuxième avec NaSR' .

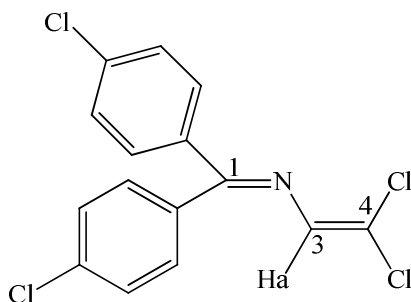
Nous avons travaillé à température ambiante. Quels résultats obtiendrait t-on à 50 ou 100°C ?

1.8. Experimental Section

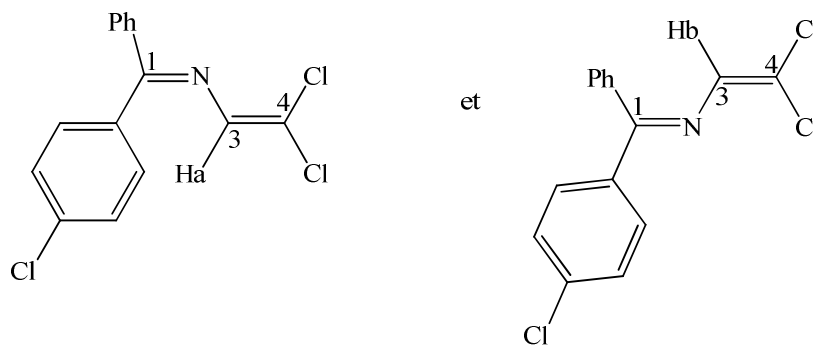
General procedure for the Synthesis of 62a et 62b

An equimolar mixture (10 mmoles) of the diazo compound and of N-ethoxycarbonyl-N-(2,2,2-trichloroethylidene)amine in 10 mL of toluene is stirred at 65°C for 3 days. Then, the toluene is evaporated and the oil residue is chromatographed on silica gel, using mixture CH₂Cl₂-petroleum ether (50-50) as eluant. All products present as colourless oils or as yellow cristals.

4,4-dichloro-1,1-diparachlorophenyl-2,3-diene 62a: Yellow needles m.p.: 119°C. Yield: 0.33g (48%), C₁₅H₉Cl₄N (345.06): calcd. C 52.16, H 2.60, Cl 41.15, N 4.05; found C 52.05, H 2.63, Cl 41.23, N 3.98. IR: $\nu_{(C=N)} = 1580 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(C=N)} = 1660 \text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR ([D₆]acetone): $\delta=7.07$ (s, 1H, Ha), 7.27-7.80 (4d for 8Ar-H) ppm. ¹³C NMR ([D₆]acetone): $\delta=124.7$ (s, C-4), 128.0-131.0 (4 signals for 4CHar), 133.2, 135.7, 136.7 and 137.5 (s, Car), 134.7 (d, J = 172 Hz, C-3), 165.5 (s, C=N) ppm.



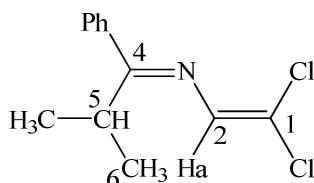
4,4-dichloro-1-parachlorophenyle-1-phenyl-2-azabuta-1,3-diene 62b: yellow cristal, m.p.: 64-66°C. Yield: 52%. IR: $\nu(C=N) = 1545 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(C=C) = 1600 \text{ cm}^{-1}$. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 207(12900 M⁻¹.cm⁻¹).



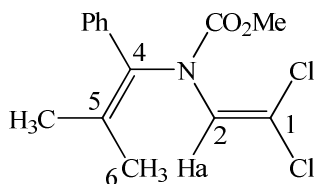
Characteristics of the major product in the mixture: ^1H NMR (CDCl_3): $\delta=7.03$ (s, 1H, *Ha*), 7.10-7.80 (m, 10H, Ar-*H* & $\text{CH}=\text{C}$) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta=124.0$ (C, C-4), 127.5-137.1 (9C, CHar), 137.3 (C, C-3), 167.0 (C, C=N) ppm.

Characteristics of the minority product in the mixture: ^1H NMR (CDCl_3): $\delta=7.02$ (s, 1H, *Hb*), 7.10-7.80 (m, 10H, Ar-*H* & $\text{CH}=\text{C}$) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta=124.0$ (C, C-4), 127.5-137.1 (9C, CHar), 138.2 (C, C-3), 166.9 (C, C=N) ppm

1,1-dichloro-5-methyl-4-phenyl-3-azahexa-1,3-diene 66: Yield: 0.48g (20%). $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}$ (242.14): calcd. C 59.46, H 5.36, N 5.78, Cl 29.32, found C 59.82, H 5.40, N 5.71, Cl 29.41. IR: $\nu_{(\text{C}=\text{N})} = 1495 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{C}=\text{N})} = 1465 \text{ cm}^{-1}$. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta=1.08$ (d, 3H, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, CH_3), 1.23 (d, 3H, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, CH_3), 2.41 (m, 1H, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, $^5J = 7.6 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.80 (d, 1H, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, *Ha*), 7.30-7.70 (m, 5H, Ar-*H*) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta=19.4$ (q, $J = 126.1 \text{ Hz}$, CH_3), 20.0 (q, $J = 126.3 \text{ Hz}$, CH_3), 36.5 (d, $J = 129.3 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 70.5 (d, $J = 146.2 \text{ Hz}$, C-2), 125.5 (s, C-1), 127.0-129.0 (3 signals for 5 CHar), 130.1 (s, Car), 140.9 (s, C=N), ppm.



1,1-dichloro-3-methoxycarbonyl-5-methyl-4-phenyl-3-azahexa-1,4-diene (67): crystals colourless m.p.: 47°C. Yield: 40%, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (300.19): calcd. C 56.01, H 5.04, N 4.67; found C 56.12, H 5.14, N 4.56. IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1710 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{C}=\text{C})} = 1645 \text{ cm}^{-1}$. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta=1.75$ (s, 3H, CH_3), 1.82 (s, 3H, CH_3), 3.72 (s, 3H, CO_2CH_3), 6.95 (s, 1H, *Ha*), 7.20-7.35 (m, 5H, Ar-*H*) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta=20.9$ (q, $J = 127 \text{ Hz}$, 2 x CH_3), 53.7 (q, $J = 148 \text{ Hz}$, CO_2CH_3), 125.5 (d, $J = 181.5 \text{ Hz}$, C-2), 125.0-131.0 (3 signals for 5 CHar), 128.5 (s, C-1), 134.1-134.3-137.3 (3s for C-5, C-4 and Car), 154.1 (s, C=O), 134.7 ppm.



Synthesis of benzophenone and 4,4'-dichlorobenzophenone azine 63 et 64.

To a magnetically stirred solution of hydroquinone (100mg, 0,01 mol) in EtOAc (25 mL), is added Ph₂CN₂ (2g, 0,01 mol) or Cl-C₆H₄CN₂ (2,6g, 0.01 mL). The resulting mixture was stirred at 60°C during 48 h. The solvent was evaporated under reduced pressure, the residual oil taken up with Et₂O. The crude crystalline product was filtrated and washed with Et₂O (2x20 mL) and finally recrystallised from Et₂O.

4,4'-dichlorobenzophenone azine (63): Yield: 0.48g (70%). m.p.: 167-168°C. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{\max} nm (ϵ): 253 (22100 M⁻¹.cm⁻¹), 328 (16000 M⁻¹.cm⁻¹).

Benzophenone azine (64): Yield: 0.48g (75%). m.p.: 167-168°C. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{\max} nm (ϵ): 282(18500 M⁻¹.cm⁻¹), 317 (15500 M⁻¹.cm⁻¹).

General procedure for the syntheses of 2-azabutadiene

4,4-dichloro-1,1-diphenyl-2-azabuta-1,3-diene (1,1 mmol) was stirred with an excess of thiolates (10 mmol) in dry DMF (10 mL). The reaction mixture was stored at room temperature for 8h, then poured into water (100 mL) and extracted with diethyl ether (150 mL). The organic solution was washed three times with water, dried over anhydrous sodium sulfate and evaporated. The crude residue was recrystallized from ethanol or hexane.

4,4-bis(paramethylbenzenethio)-1,1-diphenyl-2-azabuta-1,3-diene (69a): Yellow needles (recrystallized from ethanol). Mp = 109°C; yield: 0.372g (75%). IR (KBr): ν = 1544 (C=N) cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.30 ppm (s, 3H, Ar-CH₃); 2.33 ppm (s, 3H, Ar-CH₃), 6.99-7.02 ppm (m, 8H, Ar-H), 7.10 ppm (s, 1H, C=CH), 7.23-7.28 ppm (m, 10H, Ar-H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 21.26 ppm (2C, Ar-CH₃), 129.26-137.4 ppm (24Car + C=CH), 140.43 ppm (C, CH), 165.92 ppm (C, C=N). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{\max} nm (ϵ): 256 (37900 M⁻¹.cm⁻¹), 378 (30300 M⁻¹.cm⁻¹).

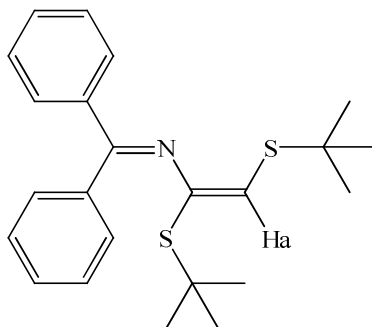
4,4-bis(parabromobenzenethio)-1,1-diphenyl-2-azabuta-1,3-diene (69b): Yellow needles (recrystallized from ethanol). Mp=144°C; yield: 65%. IR (KBr): ν = 1461 (C=N), 1547 (C=C) cm⁻¹. ¹H NMR: 6.95-7.84 ppm (m, 18H, Ar-H) UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{\max} nm (ϵ): 261(28800 M⁻¹.cm⁻¹), 374 (19500 M⁻¹.cm⁻¹).

4,4-dinaphtalenethiol-1,1-diphenyl-2-azabuta-1,3-diène (69c): (recrystallized from ethanol) Mp=127°C; yield: 48%. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 254(23300 M⁻¹.cm⁻¹), 347 (26700 M⁻¹.cm⁻¹).

4,4-dibutanethiol-1,1-diphenyl-2-azabuta-1,3-diène (69d): Yellow oil, yield: 76%. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 254(15200 M⁻¹.cm⁻¹), 376 (14200 M⁻¹.cm⁻¹).

4,4-dicyclohexanethiol-1,1-diphenyl-2-azabuta-1,3-diène (69e): Yellow oil, yield: 80%; ¹H NMR: δ = 1.25-2.34 ppm (m, 20H, CH₂ du cyclohexyl); 2.90-3.04 ppm (q, 1H, S-CH); 7.13-7.84 ppm (m, 10H, Ar-H). ¹³C NMR: δ = 25.26-26.03 ppm (6C, CH₂ du cyclohexyl), 32.74 ppm (2C, S-CH-CH₂), 33.43 ppm (2C, S-CH-CH₂), 45.14 ppm (C, S-CH); 45.97 ppm (C, S-CH); 127.26-130.17 ppm (12Car + C=CH); 141.25 ppm (C, CH), 164.76 ppm (C, C=N). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 256 (12900 M⁻¹.cm⁻¹), 378 (11200 M⁻¹.cm⁻¹).

3,4-bis(terbutylbenzenethio)-1,1-diphenyl-2-azabuta-1,3-diène (70): orange crystals (recrystallized from hexane) Mp=114°C; yield: 60%. IR (KBr): ν = 1576 (C=N), 1611 (C=C) cm⁻¹. ¹H NMR: δ = 1.36-1.37 ppm (s, 18H, C(CH₃)₃); 5.97 ppm (s, 1H, C=CHa), 7.28-7.82 ppm (m, 10H, Ar-H). ¹³C NMR: δ =31.06-31.67 ppm (6C, C(CH₃)₃), 44.19-46.93 ppm (2C, C(CH₃)₃), 127-130 ppm (m, 13C, N=C+Car), 135.75 ppm (C, N-C), 137.60 ppm (C, C=N). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 256 (37900 M⁻¹.cm⁻¹), 378 (30300 M⁻¹.cm⁻¹).



4,4-dimethylthio-1,1-diparachlorophenyl-2-azabuta-1,3-diène (71a): Yellow powder. Yield: 25%; ¹H NMR: δ = 2.25 ppm (s, 3H, SCH₃); 2.51 ppm (s, 3H, SCH₃); 6.91 ppm (s, 1H; C=CH-); 7.13-7.63 ppm (m, 8H; Ar-H). ¹³C NMR: δ = 15.9 ppm (C, SCH₃), 17.45 ppm (C, SCH₃), 128-137.51 ppm (12Car + C=CH); 139.28 ppm (C, CH), 160.38 ppm (C, C=N). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 261(8100 M⁻¹.cm⁻¹); 381 (8600 M⁻¹.cm⁻¹).

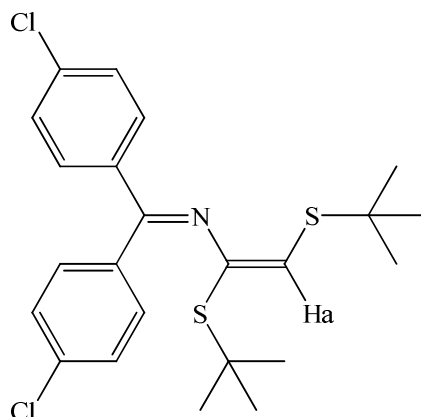
4,4-dimethylthio-1,1-diparamethylthiophenyl-2-azabuta-1,3-diène (72a): Yellow powder. Yield: 15%. ¹H NMR: δ = 2.54 ppm (s, 6H, SCH₃); 2.79 ppm (s, 6H, Ar-SCH₃).

UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{\max} nm (ϵ): 252 (25600 M⁻¹.cm⁻¹); 320 (31500 M⁻¹.cm⁻¹); 387 (20700 M⁻¹.cm⁻¹).

4,4-bis(paramethylbenzenethio)-1,1-diparchlorophenyl-2-azabuta-1,3-diène (71b): Yellow powder (recrystallized from ethanol). Mp = 149°C; yield: 55%. ¹H NMR: δ = 2.35 ppm (s, 3H, Ar-CH₃); 2.36 ppm (s, 3H, Ar-CH₃); 6;81 ppm (s, 1H; C=CH-); 6.99-7.64 ppm (m, 16H; Ar-H). ¹³C NMR: δ = 21.31 ppm (C, Ar-CH₃), 21.42 ppm (C, Ar-CH₃), 128.61-137.51 ppm (24Car + C=CH); 138.33 ppm (C, CH), 162.04 ppm (C, C=N). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{\max} nm (ϵ): 251(27700 M⁻¹.cm⁻¹), 387 (13200 M⁻¹.cm⁻¹).

4,4-isopropylthio-1,1-diparaisopropylthiophenyl-2-azabuta-1,3-diène (72b): Yellow needles (recrystallized from ethanol). Mp = 57°C; yield: 53%. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.21-1.22 ppm (d, 6H, CH(CH₃)₂); 1.26-1.28 ppm (d, 6H, CH(CH₃)₂); 1.31-1.39 ppm (m, 12H, 2Ar-S-CH(CH₃)₂); 3.11-3.20 (sept, 1H, Ar-S-CH(CH₃)₂); 3.22-3.34 (sept, 1H, Ar-S-CH(CH₃)₂); 3.43-3.61 (sept, 1H, Ar-S-CH(CH₃)₂); 3.74-3.87 (sept, 1H, Ar-S-CH(CH₃)₂); 6.93 ppm (1H, CH=C), 7.11-7.72 ppm (m, 8H, Ar-H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 22.6-23.50 ppm (8C, CH(CH₃)₂); 36.55-38.04 ppm (4C, CH(CH₃)₂); 126.40-132.55 ppm (12C, Car), 164.25 ppm (C, C=N). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{\max} nm (ϵ): 256 (37900 M⁻¹.cm⁻¹), 378 (30300 M⁻¹.cm⁻¹).

3,4-bis(terbutylbenzenethio)-1,1-diparachlorophenyl-2-azabuta-1,3-diène (73): orange crystals (recrystallized from hexane) Mp = 137°C; yield: 54%; ¹H NMR: δ = 1.35 ppm (s, 9H, -C(CH₃)₃); 1.43 ppm (s, 9H, -C(CH₃)₃); 5.98 ppm (s, 1H; C=CHa); 7.19-7.63 ppm (m, 10H; Ar-H). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{\max} nm (ϵ): 261 (30000 M⁻¹.cm⁻¹); 403 (1600 M⁻¹.cm⁻¹).



Annexe 1 : Données cristallographiques pour les composés 62a, 62b, 63, 67

Composé	62a	62b	63	67
Empirical formula	C ₁₅ H ₉ Cl ₄ N	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₃ N	C ₂₆ H ₁₆ Cl ₄ N ₂	C ₁₅ H ₉ Cl ₄ N
Formula weight	345.03	310.59	498.23	345.03
Temperature	193(2) K	115(2)K	173(2)K	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system		Triclinic		
Space group		P-1	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	$a = 7.7412(17)\text{Å}$, $b = 17.374(2)\text{Å}$, $c = 11.351(4)\text{Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.84(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.	$A = 10.4305(3)\text{Å}$, $b = 11.2525(3)\text{Å}$, $c = 13.2975(4)\text{Å}$, $\alpha = 110.4090(10)^\circ$, $\beta = 104.998(2)^\circ$, $\gamma = 93.268(2)^\circ$.	$A = 12.302(2)\text{Å}$, $b = 7.7025(15)\text{Å}$, $c = 12.081(2)\text{Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.968(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.	$A = 7.7412(17)\text{Å}$, $b = 17.374(2)\text{Å}$, $c = 11.351(6)\text{Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.84(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.
Volume	1475.7(6)Å ³	1394.10(7) Å ³	1105.9(4) Å ³	1475.7(4) Å ³
Z	4	4	4	4
Density (calculated)	1.553 Mg/cm ³	1.480 Mg/cm ³	1.496 Mg/m ³	1.535 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.789 mm ⁻¹	0.641 mm ⁻¹	0.553 mm ⁻¹	0.789 mm ⁻¹
F(000)	696	632	508	696
Crystal size (mm ³)	0.40 x 0.40x 0.20	0.27 x 0.27 x 0.20	0.40 x 0.20 x 0.20	0.40 X 0.40 X 0.20
Theta range for data collection	2.34 to 27.00°	1.71 to 27.43°	1.71 to 25.00°C	2.34 to 27.00°
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -22 ≤ k ≤ 22, -14 ≤ l ≤ 14	-12 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	-14 ≤ h ≤ 14, -9 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 14	-9 ≤ h ≤ 9, -22 ≤ k ≤ 22, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	14045	11912	13324	14045
Independent reflections	3203	6323	1948	3203
Refinement method	[R(int) = 0.0389] Full-matrix least-squares on F ²	[R(int) = 0.0389] Full-matrix least-squares on F ²	[R(int) = 0.0582] Full-matrix least-squares on F ²	[R(int) = 0.0389] Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	3203/0/185	6323/0/343	1948 / 0 / 145	5627 / 0 / 370
Goodness-of-fit on F ²	2.34 to 27.00°	1.083	1.057	1.064
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.1043	R1 = 0.0437, wR2 = 0.0815	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1439	R1 = 0.0362, wR2 = 0.1043
R indices (all data)	R1 = 0.0390, wR2 = 0.1064	R1 = 0.0554, wR2 = 0.0880	R1 = 0.0547, wR2 = 0.1477	R1 = 0.0390, wR2 = 0.1064
Largest diff. peak and hole	0.300 and -0.358 e.Å ⁻³	0.404 and -0.314 e.Å ⁻³	0.332 and -0.232 e.Å ⁻³	0.300 and -0.358 e.Å ⁻³

Annexe 2 : Données cristallographiques pour les composés **68**, **69a**, **69b**

Composé	68	69a	69b
Empirical formula	C ₂₁ H ₁₆ ClNS	C ₁₅ H ₉ Cl ₄ N	C ₂₇ H ₁₉ Br ₂ NS ₂
Formula weight	349.86	345.03	581.37
Temperature	293(2) K	193(2) K	193(2)K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic	?	Triclinic
Space group	Pbca	?	P-1
Unit cell dimensions	$a = 9.8697(2) \text{ \AA}$, $b = 16.1390(4) \text{ \AA}$, $c = 22.8024(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 7.7412(17) \text{ \AA}$, $b = 17.374(2) \text{ \AA}$, $c = 11.351(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.84(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$	$a = 6.8585(14) \text{ \AA}$, $b = 12.731(3) \text{ \AA}$, $c = 14.371(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.14(4)^\circ$, $\beta = 97.84(4)^\circ$, $\gamma = 92.89(3)^\circ$
Volume	3632(15) Å ³	1475.7(6) Å ³	1211.2(6) Å ³
Z	8	4	2
Density (calculated)	1.280 Mg/m ³	1.553 Mg/cm ³	1.594 Mg/gm ³
Absorption coefficient	0.356 mm ⁻¹	0.789 mm ⁻¹	3.535 mm ⁻¹
F(000)	1456	696	580
Crystal size (mm ³)	0.4 x 0.2 x 0.1	0.40x0.40x0.20 mm ³	0.30 x 0.30x0.10
Theta range for data collection	1.79 to 29.33°	2.34 to 27.00°	2.43 to 25.00°C
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -21 ≤ k ≤ 21 -30 ≤ l ≤ 30	-9 ≤ h ≤ 9, -22 ≤ k ≤ 22, -14 ≤ l ≤ 14	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	8051	14045	9078
Independent reflections	4411 [R(int)=0.01363]	3203 [R(int) =0.0389]	3999 [R(int) =0.0407]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4411 / 0 / 217	3203/0/185	3999 / 0 / 289
Goodness-of-fit on F ²	0.866	2.34 to 27.00°	1.019
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0913	-9 ≤ h ≤ 9, -22 ≤ k ≤ 22, -14 ≤ l ≤ 14	R1 = 0.0486, wR2 = 0.1076
R indices (all data)	R1 = 0.2274, wR2 = 0.1260	14045	R1 = 0.0798, wR2 = 0.1169
Largest diff. peak and hole	0.70 and -0.252 e.Å ⁻³	3203 [R(int) =0.0389]	0.461 and -0.561 e.Å ⁻³

Annexe 3 : Données cristallographiques pour les composés **69e**, **70**, **73**

Composé	69e	70	73
Empirical formula	C ₃₅ H ₂₅ NS ₂	C ₂₃ H ₂₉ NS ₂	C ₂₃ H ₂₇ Cl ₂ NS ₂
Formula weight	523.68	383.62	452.51
Temperature	115(2) K	293(2) K	115(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2/a	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	$a = 20.4381(7)$ Å, $b = 5.9114(2)$ Å, $c = 28.7530(8)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 130.941(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.	$a = 12.3662(5)$ Å, $b = 10.5268(4)$ Å, $c = 13.331(4)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97.109(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.	$a = 9.146(1)$ Å, $b = 10.176(1)$ Å, $c = 23.129(4)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.
Volume	2624.11(15) Å ³	2215.11(16) Å ³	2152.6(5) Å ³
Z	4	4	4
Density (calculated)	1.326 Mg/m ³	1.150 Mg/m ³	1.208 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.229 mm ⁻¹	0.247 mm ⁻¹	0.076 mm ⁻¹
F(000)	1096	824	824
Crystal size (mm ³)	0.25 X 0.12 X 0.10	0.15 x 0.15 x 0.05	0.5 x 0.3 x 0.2
Theta range for data collection	1.88 to 27.56°	2.90 to 27.57°	2.19 to 26.30°
Index ranges	-26<=h<=26, -7<=k<=6, -37<=l<=36	-15<=h<=15, -13<=k<=12, -22<=l<=22	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 6, -28 ≤ l ≤ 2
Reflections collected	10402	8505	4928
Independent reflections	5999[R(int)=0.1025]	5029 [R(int)=0.1057]	3043 [R(int) =0.0389]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5627 / 0 / 370	5029 / 0 / 225	3043/ 0 / 217
Goodness-of-fit on F ²	0.905	0.857	1.073
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.0941	R1 = 0.0530, wR2 = 0.0849	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0743
R indices (all data)	R1 = 0.1731, wR2 = 0.1223	R1 = 0.2351, wR2 = 0.1208	R1 = 0.0940, wR2 = 0.0935
Largest diff. peak and hole	0.339 and -0.368 e.Å ⁻³	0.175 and -0.216 e.Å ⁻³	0.085 and -0.124 e.Å ⁻³

***Chapitre II :
Réactivité de 2-azabuta-1,3-diènes vis-à-vis des
sels des métaux de l'avenue d¹⁰***

II.1. Introduction

L'avenue d^{10} représente les éléments des colonnes IB et IIB du tableau périodique.⁷⁸ Le terme d^{10} est en relation avec la configuration électronique du métal dans certains états d'oxydation, notamment +1 pour la colonne IB et +2 pour la colonne IIB.

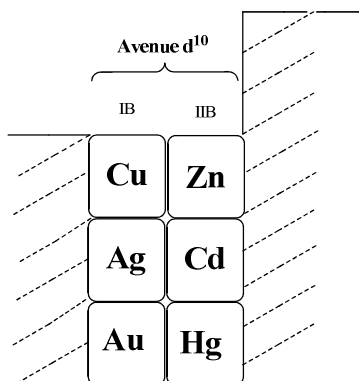


Schéma 44

La synthèse et la caractérisation de nouveaux réseaux organo-métalliques (metal-organic frameworks MOFs) à partir des métaux de l'avenue d^{10} est un domaine de recherche d'intérêt croissant pour la chimie de coordination et supramoléculaire du fait de la variété structurale et topologique de ces composés, et de leurs potentielles applications dans le domaine des matériaux fonctionnels. Leurs remarquables propriétés de luminescence sont à l'origine du nombre croissant de scientifiques qui s'intéressent à la construction de réseaux de MOFs. Ces derniers peuvent trouver des applications dans le domaine des supports optoélectroniques, des capteurs,⁷⁹ de l'imagerie biologique, de la catalyse photochimique,⁸⁰ du stockage de gaz et de la reconnaissance moléculaire.⁸¹

Les complexes de coordination de type d^{10} (c'est-à-dire renfermant des métaux de configuration électronique d^{10}) présentent des avantages par rapport à leurs homologues renfermant des métaux de configuration électronique de type d^6 . Par exemple, ils offrent une large gamme de géométries de coordination, alors qu'on a presque toujours une géométrie octaédrique comme coordinance maximale pour les complexes renfermant des métaux de type d^6 . Ce qui fait d'eux, des éléments types pour la construction d'architectures moléculaires sophistiquées mono-, bi- et tridimensionnelles.

⁷⁸ Barbieri, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N., *Chem. Comm.* **2008**, 2185

⁷⁹ Liu X. M., Mu, X. Y.; Xia, H.; Ye, L.; Gao, W.; Wang, H. Y.; Mu, Y., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4317

⁸⁰ Miller, A. J. M.; Dempsey, J. L.; Peters, J.C., *Inorg. Chem.* **2007**, 46 7244

⁸¹ Hu, T.-L.; Zou, R.-Q.; Li, J.-R., Bu, X.-H., *Dalton Trans.* **2008**, 1302.

Parmi les métaux utilisés pour l'élaboration de structures organo-métalliques présentant des distances métal-métal très courtes, ceux ayant des configurations électroniques d¹⁰ ont été utilisés avec succès. Ces interactions métal...métal ont été observées dans le cas du cuivre (I) avec des distances variant entre 2.63 et 3.5 Å,⁶⁴ dans le cas de l'argent Ag(I) avec des distances variant entre 2.97⁸² et 3.07 Å^{83,84} et surtout dans le cas de l'or (Au(I)) avec des distances variant entre 2.63 et 3.5 Å (interactions auriophiles dues à l'effet relativiste).^{69,84} Dans le cas du mercure Hg(II), des distances métal...métal sont d'environ 2.84 Å.⁸⁵ Ces distances métal...métal sont en général plus courtes que la somme des rayons de Van der Waals (3.32 Å pour Au(I), 3.44 Å pour Ag(I) et 2.80 Å pour Cu(I)).⁸⁶

Il est important de noter que ce genre d'interaction n'est pas seulement limité aux espèces homométalliques ou aux métaux du groupe 11 : des espèces hétérobimétalliques de type Cu...Hg⁸⁷ et Au...Hg,⁸⁸ ont été rapportées. Des complexes renfermant des métaux du groupe 11 et présentant des distances métal...métal courtes sont aussi connus.⁸⁹

La recherche sur les complexes métaux-thioéther et leurs propriétés photophysiques n'est pas nouvelle (utilisation en détection⁹⁰). Les ligands neutres de type 2-azabutadiène avec leurs systèmes π sont des candidats potentiels pour les études spectroscopiques dans lesquelles les transitions électroniques (π - π^* et n- π^*) représentent la clé de base.

Par ailleurs, les complexes des métaux de transition sont connus pour leurs propriétés luminescentes, qui sont sensibles à tout changement au niveau de l'environnement géométrique et/ou de l'arrangement autour du métal central. La modification du squelette du ligand est une voie pour ajuster la luminescence de l'édifice «métal-ligand».^{91,92}

⁸² Jansen, M., Bortz, M., Heidebrecht, K., *J. Less-Common Met.* **1990**, 161, 17

⁸³ Anders Byström, Lars Evers, *Acta Chem. Scand.* **1950**, 4, 613

⁸⁴ Schmidbaur, H., *Gold. Bull.* **1990**, 23, 11

⁸⁵ Luth, M. S., Freisinger, E., Glahe, F., Lippert, B., *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5044

⁸⁶ Bondi, A., *J. Phy. Chem.* **1964**, 68, 441

⁸⁷ Bodensieck, U., Braunstein, P., Knorr, M., Strampfer, M., Benard, M., Strohmman, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2758

⁸⁸ Wang, S., Fackler, J. P., *Organometallics* **1988**, 7, 2415

⁸⁹ Manojlovic-Muir, L., Muir, K. W., Grossel, M. C. Brown, M. P., Nelson, C. D., Yavari, A., Kallas, E., Moulding, R. P., Seddon, K. R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 1955

⁹⁰ Pilato R. S., K. A. V. H., Metal Dithiolene Complexes in Detection: Past, Present, and Future. In *Dithiolene Chemistry*, Edward, I. S., Ed. **2004**, pp 369

⁹¹ Almudena Amoedo-Portela, Carballo R., José S. Casas, Garcia-Martinez E., Sanchez-Gonzalez A., Sordo J., Vazquez-lopez E. M., *Polyhedron* **2003**, 22, 1007

⁹² Thebault F., Barnett S. A., Blake A. J., Wilson C., Champness N. R., Schroder M., *Inorg. Chem.* **2006** 45, 6179

Les ligands 2-azabutadiènes $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SR})_2$, qui sont des systèmes riches en atomes de soufre (faible électronégativité et forte polarisabilité qui classe le soufre comme base molle de Lewis), sont des ligands convenables pour la construction de complexes de coordination de métaux de transitions en configuration électronique d¹⁰. En effet, ces métaux de configuration électronique d¹⁰ dans leur états d'oxydation respectifs Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} etc. sont classés comme « mous » selon le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) développé par Pearson.⁹³ L'intérêt d'utiliser les 2-azabutadiènes fonctionnalisés par des thiolates réside aussi en la coprésence dans ces ligands des fonctions imine et thioéther, ce qui leur donne *a priori* plusieurs possibilités de coordination aux centres métalliques (Schéma 45).

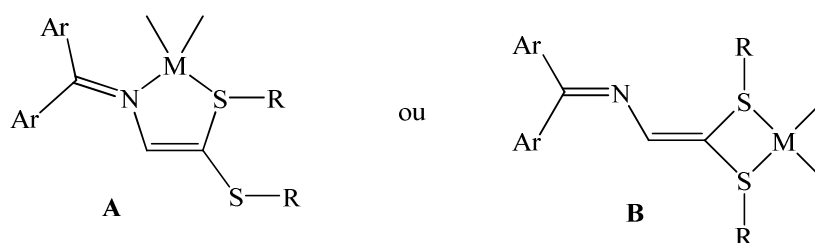


Schéma 45

Bien que le mode de coordination **B** ait été publié par Markus et *coll.*⁹⁴ avec les métaux Pd et Pt coordonnés par des ligands dithiolates (Schéma 46), nous n'avons pas pu obtenir des complexes de type **B** avec nos 2-azabutadiènes. Cela est probablement dû à la tension de cycle à quatre chaînons plus importante que dans un cycle à cinq.

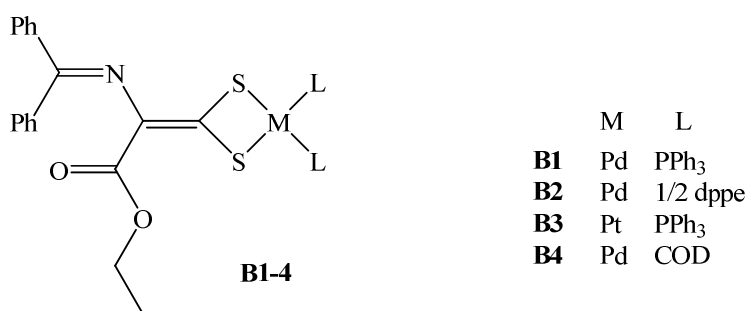


Schéma 46

L'objectif présenté dans ce chapitre est de préparer des complexes de coordination de cuivre (I), d'argent (I), de cadmium (II), et de mercure (II) renfermant des ligands 2-azabutadiène synthétisés au chapitre I et d'étudier les structures ainsi que les propriétés photophysiques des complexes obtenus.

⁹³ a) Parr R. G., Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512

b) Pearson R. G., *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 734

⁹⁴ Lang M. A., Sünkel K., Ponikwar W., Beck W., *Z. Naturforsch* **2003**, 58b, 311

II.2. Réactivité de 2-azabutadiène vis-à-vis de centres métalliques d^{10} cationiques du groupe 1b

II.2.1. Réactivité de 2-azabutadiènes **13c**, **69a** et **69b** vis-à-vis de complexes cationiques $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{X}^-]$ ($\text{X}^- = \text{BF}_4^-$ ou PF_6^-)

L'étude bibliographique a montré que des ligands ditopiques tel que le 1-méthyl-2-méthyl-thiométhyl-1*H*-benzimidazole (mmb), qui contient des fonctions imine et thioéther, peut se coordiner d'une manière chélatante *S,N* avec le cuivre(I) tétrakis(acétonitrile)hexafluorophosphate ou tétrafluoroborate $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{BF}_4$ ou PF_6) (Schéma 47). L'étude radiocristallographique du complexe obtenu a indiqué qu'il y a une forte déviation de la géométrie idéale tétraédrique ($\text{N-Cu-N} = 169.8^\circ$).⁹⁵

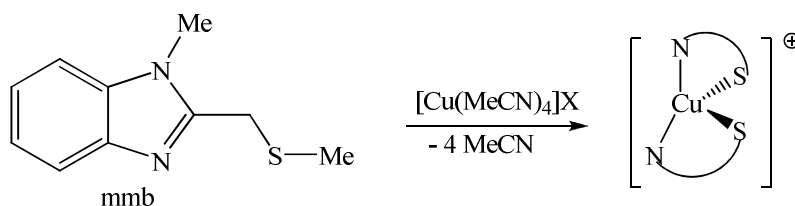


Schéma 47

Nous étions donc intrigué, (i) de quelle manière nos ligands 2-azabutadiène se coordinaient sur ce type de sel $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{X}$ et (ii) si les composés envisagés seraient luminescents.

II.2.1.1. Synthèse des complexes $[\text{Cu}\{(\text{RS})_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{CPh}_2\}_2][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{BF}_4$ ou PF_6)

Les complexes cationiques bis-chélates de cuivre(I) cible $[\text{Cu}\{(\text{RS})_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{CPh}_2\}_2][\text{X}]$ ont été synthétisés dans le dichlorométhane par substitution des molécules d'acétonitrile du cuivre (I) tétrakis(acétonitrile)hexafluorophosphate (ou tétrafluoroborate) par deux équivalents des ligands **13c** ou **69a** ou **69b** (Schéma 48). Les produits sont isolés sous forme de cristaux rouges très foncés, stables à l'air, avec des rendements de 70 à 90%. Les complexes formés ont été caractérisés par spectroscopie IR et spectrométrie de masse. De plus, l'obtention de cristaux des composés $[\text{Cu}\{(\text{RS})_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{CPh}_2\}_2][\text{X}]$, **C1** ($\text{R} = \text{Ph}$; $\text{X} =$

⁹⁵ a) Albrecht M., Hübler K., Zalis S., Kaim W., *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4731-4734

b) Schnödt J., Sieger M., Scheild T., Hartenbach I., Kaim W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 385-388

PF₆) et **C5** (R = *p*-Tol; X = BF₄) a permis la caractérisation de ces deux produits par diffraction des rayons X.

L'analyse des spectres IR des composés **C1**, **C2**, **C3** et **C4** a permis de mettre en évidence la présence des bandes $\nu_{\text{PF}_6^-}$ entre 840 et 558 cm⁻¹ qui sont en accord avec celles proposées par Begun et coll.⁹⁶ pour les ions hexafluoro des groupes VA. Les vibrations observées pour nos composés sont : **C1** : $\nu_{\text{PF}_6^-}$ = 840 et 555 cm⁻¹, **C3** : $\nu_{\text{PF}_6^-}$ = 842 et 553 cm⁻¹, **C4** : $\nu_{\text{PF}_6^-}$ = 843 et 557 cm⁻¹. En spectrométrie de masse, les pics des fragments [Cu{Ph₂C=N-CH=C(S-*p*Tol)₂}₂]⁺ pour **C2** sont observés à 965.11 (calculé 965,23).

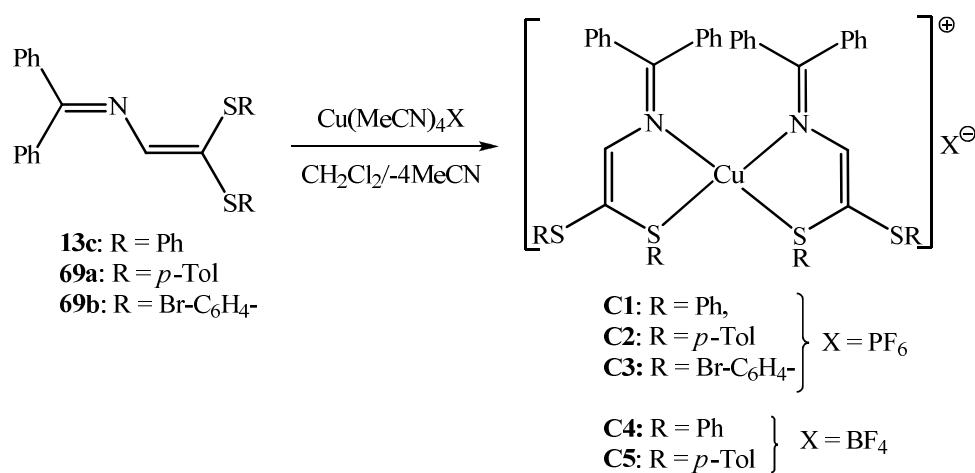


Schéma 48

II.2.1.1.a. Etude structurale du complexe **C5**

La structure moléculaire de **C5**, présentée dans la figure 30, a été déterminée par diffraction aux rayons X. Les distances et les angles sélectionnés sont présentés dans le tableau 11. La structure se compose du complexe mononucléaire cationique de [Cu{(RS)₂C=CH-N=CPh₂}₂]⁺ et de l'anion BF₄⁻. Le centre métallique dans le complexe est entouré de manière tétraédrique par deux atomes d'azote et deux atomes de soufre appartenant aux deux ligands chélatants. Chaque ligand chélatant *S,N* forme un cycle à cinq chaînons avec le métal. La deuxième fonction -SAr ne participe pas à la coordination. Les angles S-Cu-N, S-Cu-S et N-Cu-N varient entre 87.89(7) et 132.01(6). Les longueurs de liaisons Cu-S, et Cu-N sont comprises dans l'intervalle [2.2926(8)- 2.3359(8) Å] et [2.037(2)-2.061(2) Å] respectivement. Ces longueurs peuvent être comparées aux valeurs reportées dans les complexes de coordinations {[Cu{(PhSCH₂)₄Si]}(PF₆)}_n (2.301-2.367 Å),

⁹⁶ Mackay K. M., Sowerby D. B., and Young W. C., *Spectrochim. Acta*, **1968**, 24A, 611

$\{[\text{Cu}\{(\text{PrS})_4\text{TTF}\}](\text{ClO}_4)\}_n$ (2.311-2.343 Å)⁹⁷ et $\{[\text{Cu}\{[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{H})]_2\text{CPh}\}(\text{PPh}_3)_2\}$ (2.053 Å).⁹⁸ Pour le complexe $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)^{95a}$ (voir Schéma 47) la distance S-Cu de 2.6216(7) est considérablement plus longue, par contre la distance N-Cu de 1.9199(18) Å est significativement plus courte.

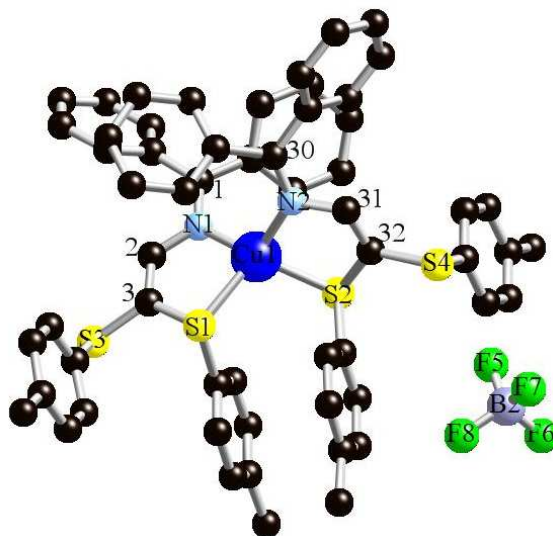


Figure 30: Structure moléculaire du complexe $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SPh})_2\}]\text{BF}_4$ C5

Distances (Å)		Angles (°)	
C(1)-N(1)	1.317(3)	C(1)-N(1)-Cu(1)	126.24(18)
C(2)-N(1)	1.395(3)	C(2)-N(1)-Cu(1)	113.01(17)
C(2)-C(3)	1.344(4)	C(30)-N(2)-Cu(1)	126.18(19)
C(3)-S(1)	1.767(3)	C(31)-N(2)-Cu(1)	112.80(16)
C(3)-S(3)	1.761(3)	C(3)-S(1)-Cu(1)	94.16(9)
C(30)-N(2)	1.310(3)	C(4)-S(1)-Cu(1)	111.29(9)
C(31)-N(2)	1.404(3)	N(1)-Cu(1)-N(2)	114.47(9)
C(31)-C(32)	1.341(4)	N(1)-Cu(1)-S(2)	134.15(6)
C(32)-S(2)	1.774(3)	N(2)-Cu(1)-S(2)	87.91(7)
C(32)-S(4)	1.762(3)	N(1)-Cu(1)-S(1)	87.89(7)
N(1)-Cu(1)	2.048(2)	N(2)-Cu(1)-S(1)	132.01(6)
N(2)-Cu(1)	2.061(2)	S(2)-Cu(1)-S(1)	106.63(3)
S(1)-Cu(1)	2.3359(8)		
S(2)-Cu(1)	2.3157(8)		

Tableau 11: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) principaux de C5

⁹⁷ Yamamoto M., Gan X., Kuroda-Soya T., Maekawa N., Suenaga Y., Munakata M., *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 261, 169

⁹⁸ Li X., Ding J., Jin W., Cheng Y., *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 233

Une structure radiocristallographique a été aussi obtenue pour le complexe **C1**, mais malheureusement, elle est difficilement exploitable. La qualité des données permet quand même de dire que la géométrie du complexe est tétraédrique. Les distances de liaisons ne seront donc pas discutées en détail mais elles correspondent *grosso modo* à celles trouvées pour **C5**. L'angle N-Cu-N de 114.29° est approximativement comparable avec celui de **C5**. Par contre l'angle S-Cu-S de $\approx 119.06^\circ$ est considérablement plus ouvert que celui de **C5** (106.63°). Comme dans le complexe **C5**, on n'observe pas d'interaction d'anion avec le fragment cationique.

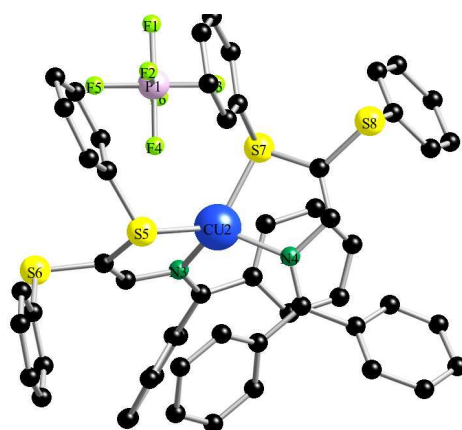


Figure 31: Structure moléculaire du complexe $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SPh})_2\}]\text{PF}_6$

II.2.1.2. Synthèse et caractérisation des complexes $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{tBu})=\text{CH}(\text{tBu})\}][\text{BF}_4]$

Les complexes $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{tBu})=\text{CH}(\text{tBu})\}][\text{BF}_4]$ ont été synthétisés en faisant réagir deux équivalents du ligand **70** avec $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ dans le dichlorométhane à température ambiante (Schéma 49). **C6** et **C6'** sont isolés sous forme de cristaux jaunes, stables à l'air, avec un rendement de 53%.

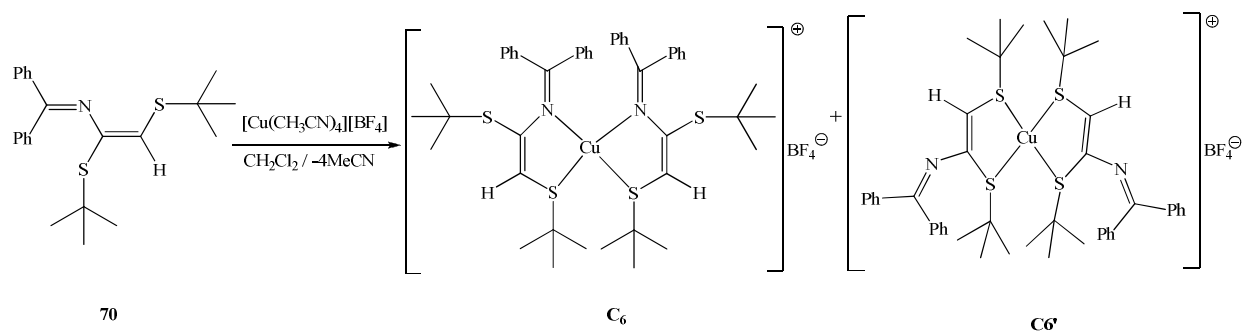


Schéma 49

D'une manière surprenante, la caractérisation d'un cristal par diffraction des RX révèle la coprésence de deux complexes cationiques isomères **C6** et **C6'** dans le rapport 50 : 50 (Figure 32). Dans les deux isomères, le centre métallique a une géométrie tétraédrique déformée. La coordination dans **C6** se fait *via* les atomes de soufre et d'azote en formant un cycle chélate à cinq chaînons, par contre dans **C6'** le cycle chélate à cinq chaînons se fait uniquement par les atomes de soufre. Pour vérifier si le rapport 50:50 entre les deux isomères est systématique, plusieurs cristaux ont été examinés par diffraction des RX. A chaque fois, le même rapport 50:50 a été constaté.

Les distances S(1)-Cu(1) [2.3207(10)], S(2)-Cu(1) [2.3184(10)], S(3)-Cu(1) [2.3335(10)], S(4)-Cu(1) [2.3093(10)], S(6)-Cu(2) [2.3168(10)] et S(7)-Cu(2) [2.4447(10)] sont quasi les mêmes dans les deux complexes. Le mode de coordination n'influence pas la longueur de la liaison S-Cu. Comme dans le complexe **C5**, on n'observe pas d'interaction de l'anion avec le fragment cationique. Les distances interatomiques et les angles sélectionnés sont présentés dans le tableau 12.

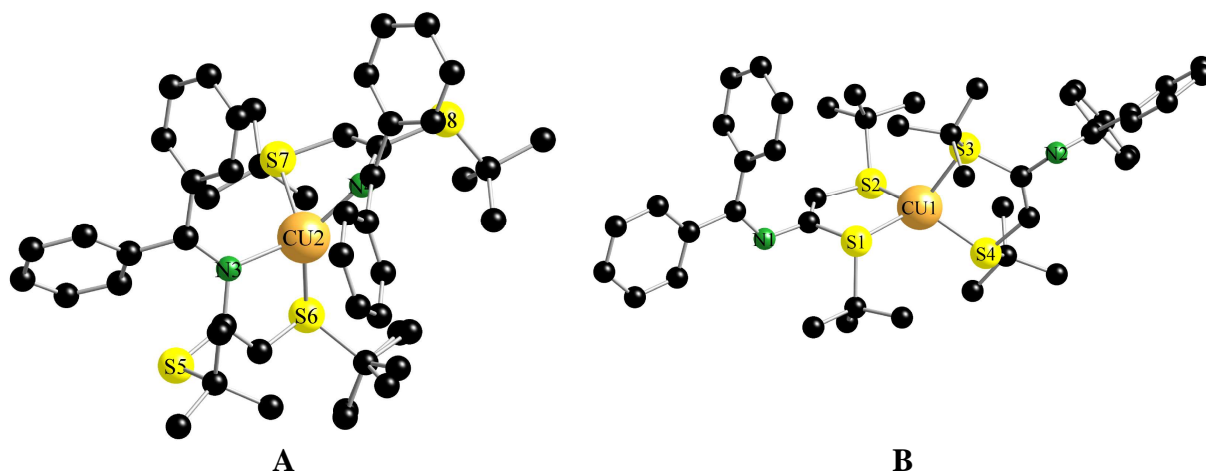


Figure 32: A) structure de **C6** et B) structure de **C6'**

Pour vérifier si on observe aussi une coexistence des deux isomères en solution, nous avons dissous les cristaux dans CDCl_3 pour une analyse en RMN ^1H et ^{13}C . D'une manière inattendue, nous n'avons observé qu'une seule espèce dans le spectre du proton (Figure 33). Celui-ci montre la présence de deux singulets à 1.30 et 1.66 ppm, caractéristiques des groupements *t*Bu. Le déplacement chimique du proton vinylique est à 5.55 ppm. Ces valeurs sont bien différentes de celles trouvées pour le ligand libre (Figure 12). La question se pose : à quel isomère peut-on attribuer les signaux observés ? Nous proposons la présence de la forme **C6** en solution pour les raisons suivantes : dans le ligand libre, les deux singulets sont très proches (1.393 et 1.390 ppm) ; par contre ils sont bien éloignés dans le complexe. Ce

déblindage d'environ 0.3 ppm d'un seul groupement *t*Bu nous conduit à suggérer qu'il y a un seul groupement $-S*t*Bu$ coordonné au métal, l'autre restant libre. Pour cette raison, ce dernier résonne dans la même région que le groupement $-S*t*Bu$ du ligand libre. Ces valeurs sont similaires à celles observées avec le même ligand dans le complexe $[ReBr(CO)_3\{(Ph_2C=N-C(S-*t*Bu)=CH(S-*t*Bu))\}]$ (**C25**) formé avec le Re(I), ou la complexation chélatante se fait *via* les atomes *S,N*. (voir Chap. III). Cela corrobore l'attribution suggérée ci-dessus. L'existence d'un seul isomère en solution peut aussi être expliquée par le fait qu'en solution il y a rotation de la liaison C=N ou inversion de la liaison π et du doublet non liant de l'azote comme indiqué dans le Schéma 27 (page 26).

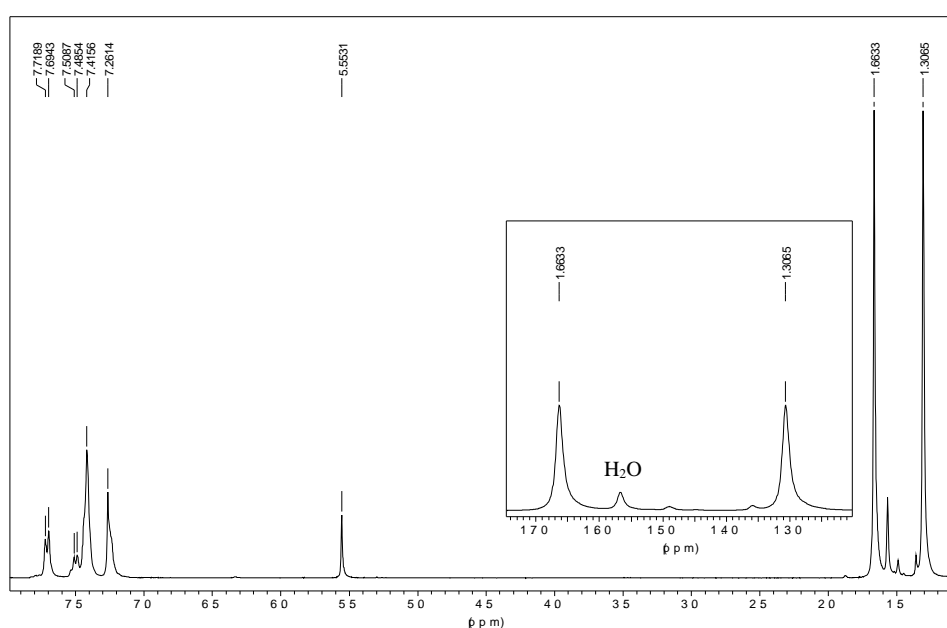


Figure 33 : Spectre de RMN ¹H de C6 dans CDCl₃

C6		C6'	
N(3)-C(53)	1.303(4)	N(1)-C(7)	1.293(5)
N(3)-C(60)	1.423(4)	N(1)-C(14)	1.405(5)
S(5)-C(60)	1.775(3)	S(1)-C(14)	1.791(4)
S(6)-C(61)	1.743(4)	S(2)-C(15)	1.759(4)
C(60)-C(61)	1.777(2)	C(14)-C(15)	1.331(5)
S(7)-C(84)	1.747(3)	N(2)-C(37)	1.416(4)
S(8)–S(83)	1.777 (3)	S(3)-C(37)	1.781(4)
N(4)-C(83)	1.429(4)	S(4)-C(38)	1.764(4)
C(83)-C(84)	1.334(5)	C(37)-C(38)	1.325(5)

Cu(2)-N(3)	2.099(3)	Cu(1)-S(1)	2.3207(10)
Cu(2)-N(4)	2.040(3)	Cu(1)-S(2)	2.3184(10)
Cu(2)-S(6)	2.3168(10)	Cu(1)-S(3)	2.3335(10)
Cu(2)-S(7)	2.4447(10)	Cu(1)-S(4)	2.3093(10)
N(3)-Cu(2)-N(4)	137.14(11)	S(1)-Cu(1)-S(2)	90.92(4)
N(3)-Cu(2)-S(6)	84.03(8)	S(1)-Cu(1)-S(4)	117.12(4)
N(3)-Cu(2)-S(7)	104.18(8)	S(1)-Cu(1)-S(3)	122.00(4)
N(4)-Cu(2)-S(6)	134.23(8)	S(2)-Cu(1)-S(3)	115.47(4)
N(4)-Cu(2)-S(7)	81.74(8)	S(2)-Cu(1)-S(4)	123.62(4)
S(6)-Cu(2)-S(7)	111.02(4)	S(3)-Cu(1)-S(4)	90.80(4)

Tableau 12 : Longueur de liaison (Å) et Angles (°) sélectionnés pour **C6** et **C6'**

II.2.1.3. Synthèse des complexes $[\text{Cu}_2(\text{dppb})\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SR})_2\}][\text{PF}_6]$

Li et *coll.* ont montré que le traitement de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ avec un équivalent de bis(diphénylphosphine)butane dans le dichlorométhane à température ambiante pendant 12 h conduisait au complexe $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppb})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$.⁹⁹ Dans les mêmes conditions, nous avons synthétisé les complexes de coordination de cuivre(I) $[\text{Cu}_2(\text{dppb})\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S-}i\text{Pr})_2\}][\text{PF}_6]$ **C7** et **C8** ($[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S-}i\text{Pr})_2\}][\text{PF}_6]$), respectivement obtenus à partir du ligand **13c** mis en réaction avec le 1,4-bis(diphénylphosphine)butane (dppb) ou avec une solution de triphénylphosphine (PPh₃) et un équivalent de $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{PF}_6]$ (Schéma 50). Les complexes de Cu(I) sont isolés sous forme de cristaux oranges avec des rendements de 60% à 70%.

Les produits ainsi isolés ont été caractérisés par spectroscopies IR et RMN du proton et du phosphore. En infrarouge, nous avons mis en évidence autour de 840 et 555 cm⁻¹ la présence des bandes moyennes et faibles, attribuables à l'anion PF₆⁻, conformes à ce qu'on trouve dans la littérature.⁹⁶ Les spectres de RMN ³¹P enregistrés à 300 MHz dans CDCl₃, présentent un singulet à -2.81 ppm pour **C7** et 1.13 ppm pour le complexe **C8**. Ces valeurs sont proches de celles trouvées par Fournier et *coll.*¹⁰⁰ dans les complexes $\{[\text{Cu}(\text{dppb})(\text{CN-}t-$

⁹⁹ Li D., Feng Q., Feng X.-L., Cai J.-W., *Inorg. Chem. Com.*, **2003**, 6, 361

¹⁰⁰ Fournier E., Lebrun F., Drouin M., Decken A., Harvey P. D., *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3127

$(\text{Bu})_2\text{]BF}_4\}_n$ ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -0.63$ ppm). La présence d'un singulet prouve que tous les atomes de phosphore restent magnétiquement équivalents.

La composition du composé **C8** a par ailleurs été confirmée par spectrométrie de masse. Les pics des ions moléculaires ont été observés à $m/z = 680,13$ ($[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S}-i\text{Pr})_2\}\text{PPh}_3]^+$, calculé : 680,17).

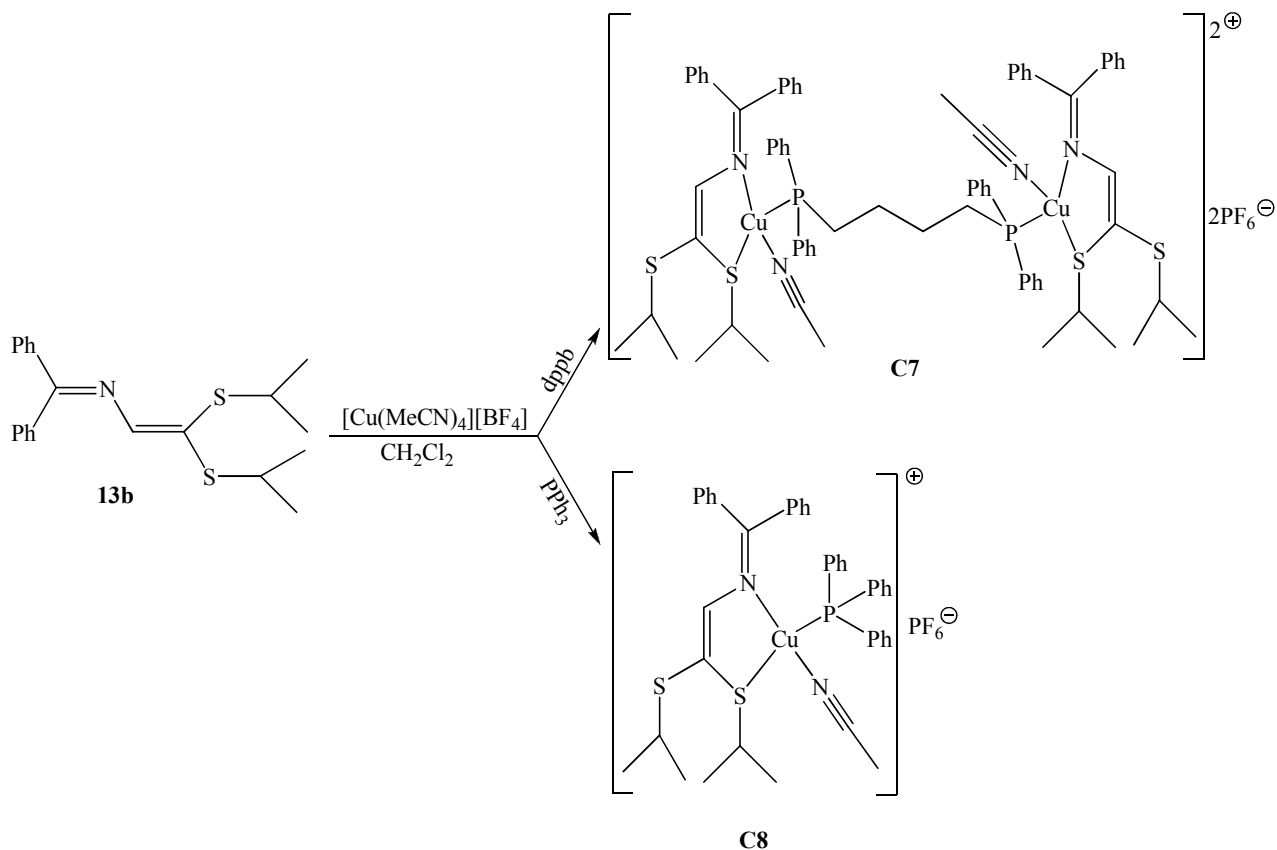


Schéma 50

II.2.1.3.a. Etude structurale du composé $[\text{Cu}_2(\text{dppb})\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S}-p\text{Tol})_2\}][\text{PF}_6]_2$ **C7**

La structure cristalline du composé **C7** est malheureusement de mauvaise qualité. Elle se compose d'un complexe dinucléaire cationique $[\text{LCu}(\text{MeCN})(\text{dppb})\text{Cu}(\text{MeCN})\text{L}]^{2+}$ avec $\text{L} = \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S}-i\text{Pr})_2$ et des anions PF_6^- . La structure du cation est donnée à la figure 34. Les distances et les angles approximatifs rapportés dans le tableau 13 sont mesurés grâce au logiciel crystalmaker. Dans le complexe du cation dinucléaire, les deux atomes de cuivre sont reliés par la diphosphine pontante **dppb**. Chaque atome de cuivre est coordonné par un atome de N de l'acétonitrile, un atome de S de **13b**, un atome de N du ligand **13b** et un atome de P de **dppb** et adopte une géométrie tétraédrique légèrement déformée. La gamme des angles pour le Cu(1) va de 85° à $117,7^\circ$, résultats très différents de la valeur idéale de $109,47^\circ$

d'un tétraèdre régulier, ce qui confirme la nature déformée du tétraèdre. Cette déformation peut être due à l'effet stérique des groupes phényle du dppb. Un cas semblable a été trouvé dans le complexe cationique dinucléaire de Cu(I) par Diez et *coll.*¹⁰¹ Les longueurs des liaisons Cu-N sont très courtes avec des valeurs de 1.979 à 2.083 Å. Les longueurs Cu-P (2.234 Å) sont un peu plus courtes que celles trouvées par Scott et *coll.* dans le sel [Cu(bn)(PPh₃)₂]⁺BF₄⁻ (2.2753 et 2.2806 Å).¹⁰² Cette différence peut s'expliquer par le fait que la dppb est moins encombrante que la triphénylphosphine.

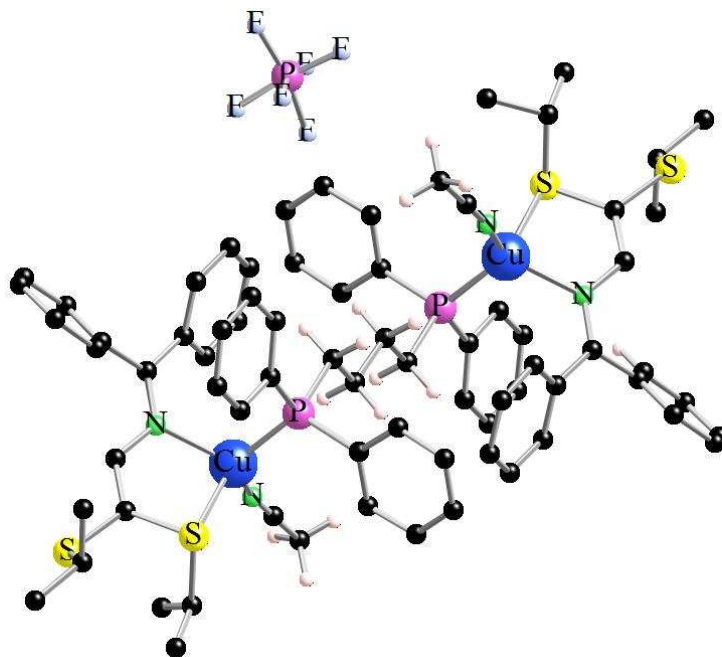


Figure 34 : Structure cristallographique de C7

Distances (Å)		Angles (°)	
C(1)-N(1)	1.308	N(1)-Cu-P	109.048
C(2)-N(1)	1.403	N(2)-Cu-P	117.667
C(2)-C(3)	1.334	N(2)-Cu-S(1)	107.976
C(3)-S(1)	1.766	N(1)-Cu-S(1)	85.002
C(3)-S(3)	1.758		
N(1)-Cu(1)	2.083		
N(2)-Cu(1)	1.979		
S(1)-Cu(1)	2.379		
P-Cu(1)	2.234		

Tableau 13 : Longueur de liaison (Å) et Angles (°) sélectionnés pour C7

¹⁰¹ Diez J., Gamasa M.P., Gimeno J., Tiripicchio A., Camellini M. T., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1275

¹⁰² Scott S. M., Gordon K. C. and Burrell K. A., *J. Chem., Dalton Trans.*, **1998**, 2873

II.2.2. Synthèse des complexes $[Ag\{Ph_2C=N-CH=C(SR)_2\}_2]ClO_4$

Les complexes $[Ag\{Ph_2C=N-CH=C(SR)_2\}_2]ClO_4$ **C9** (R = Ph) et **C10** (R = *p*-Tol) ont été synthétisés par la réaction d'un équivalent de 2-azabutadiène avec un équivalent de perchlorate d'argent dans l'acétonitrile à reflux (Schéma 51).

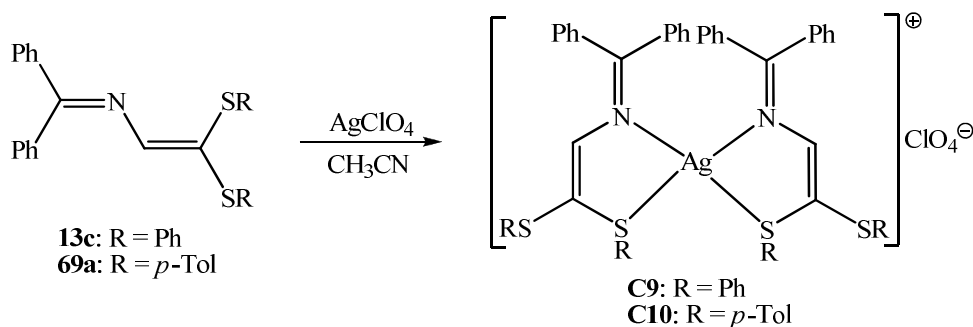


Schéma 51

Ces composés sont isolés sous forme des cristaux jaunes stables à l'air avec des rendements de 40 à 45%. Ils ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et par diffraction des RX pour **C10**. L'analyse des spectres I.R de **C9** et **C10** a permis de mettre en évidence dans la région de 1100 – 1000 et 640 – 600 cm⁻¹ la présence des ions perchlorate libres. Le spectre de masse ESI⁺ de **C9** indique la présence de l'ion $[Ag\{Ph_2C=N-CH=C(SR)_2\}_2]^+$ à 955.12, conforme à la valeur théorique simulée (Figure 35).

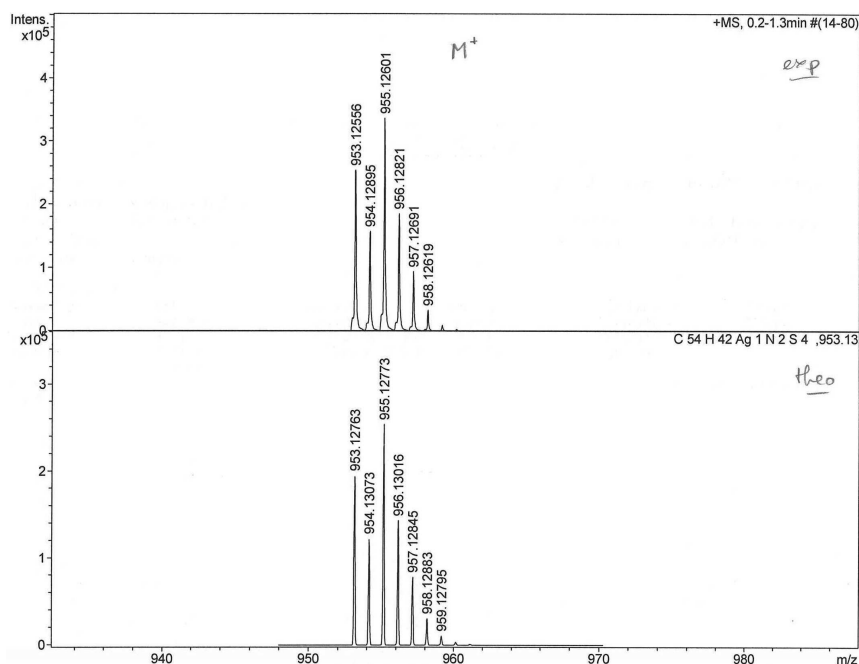


Figure 35: Spectre de masse ESI⁺ du composé **C9**

II.2.2.1. Etude structurale du composé C10

Le composé jaune **C10** cristallise dans le groupe d'espace P2₁/c. L'analyse radiocristallographique révèle la présence d'un cation [Ag{Ph₂C=N-CH=C(S-*p*Tol)₂}₂]⁺, d'un anion ClO₄⁻ et d'une molécule d'acétonitrile (Figure 36). *Grosso modo*, le motif structural est voisin de celui de **C5**. La structure du complexe d'argent (I) montre que le centre métallique est coordonné par quatre atomes : deux atomes de soufre et deux atomes d'azote provenant de deux ligands, qui forment ainsi de cycles chélates à cinq chaînons. Le métal central occupe une position tétraédrique déformée. Ceci est confirmé par les valeurs des angles N-Ag-N, N-Ag-S et S-Ag-S qui sont respectivement de 121.96(7)°, 78.87(8)° et 123.84°, différentes de 109.47° (pour un tétraèdre régulier). Les longueurs de liaison Ag(1)-N(3), Ag(1)-N(4), Ag(1)-S(1) et Ag(1)-S(2) sont de 2.3244(18), 2.2938(18), 2.5775(7) et 2.5328(6) Å respectivement, dans la moyenne des complexes de Ag(I) avec les ligands imine¹⁰³ et thioéthers.¹⁰⁴

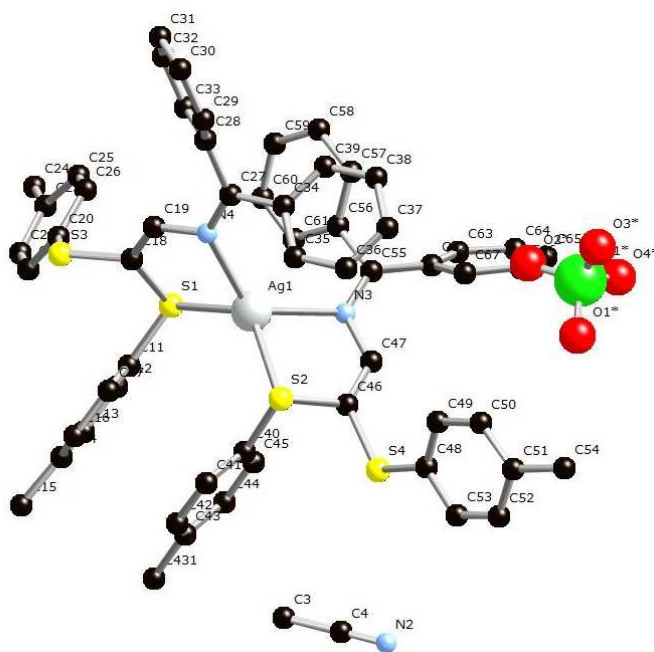


Figure 36: Structure moléculaire du complexe **C10**

¹⁰³ Patra K. G. and Goldberg I., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 969

¹⁰⁴ Xian-He Bu, Xie Y.-B., Li J.-R. and Zhang R.-H., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7422

Distances (Å)		Angles (°)	
N(3)-Ag(1)	2.3244(18)	N(4)-Ag(1)-N(3)	121.96(7)
N(4)-Ag(1)	2.2938(18)	N(4)-Ag(1)-S(2)	133.84(5)
S(1)-Ag(1)	2.5775(7)	N(3)-Ag(1)-S(2)	78.87(8)
S(2)-Ag(1)	2.5328(2)	N(4)-Ag(1)-S(1)	78.85(5)
C(18)-S(1)	1.777(2)	N(3)-Ag(1)-S(1)	126.96(5)
C(18)-S(3)	1.760(3)	S(2)-Ag(1)-S(1)	123.84(2)
C(46)-S(2)	1.774(2)	C(47)-N(3)-Ag(1)	115.12(14)
C(46)-S(4)	1.770(3)	C(19)-N(4)-Ag(1)	114.66(15)
C(19)-N(4)	1.770(3)	C(18)-S(1)-Ag(1)	95.08(8)
C(47)-N(3)	1.395(3)	C(46)-S(2)-Ag(1)	97.63(7)
C(47)-N(3)	1.398(3)		

Tableau 14 : Distances (Å) et angles (°) principaux du composé de C10

II.3. Réactivité de 2-azabutadiènes vis-à-vis des halogénures de cuivre (I)

La réaction des halogénures de cuivre (I) avec les ligands donneurs monodentate ou bidentate conduit souvent à la formation de clusters d'halogénure de cuivre(I) variés, se différenciant par leur géométrie et leur stœchiométrie. Il a été établi que l'interaction de nombreux ligands L donneurs de types phosphines, nitriles, pyridines ou thioéthers avec les halogénures de cuivre (I) conduit à la formation d'adduits de structures suivantes : a) dimérique, b) type cubane, c) type tétramères, d) en chaîne zigzag e) en escalier, f) hexagonale (Figure 37).¹⁰⁵

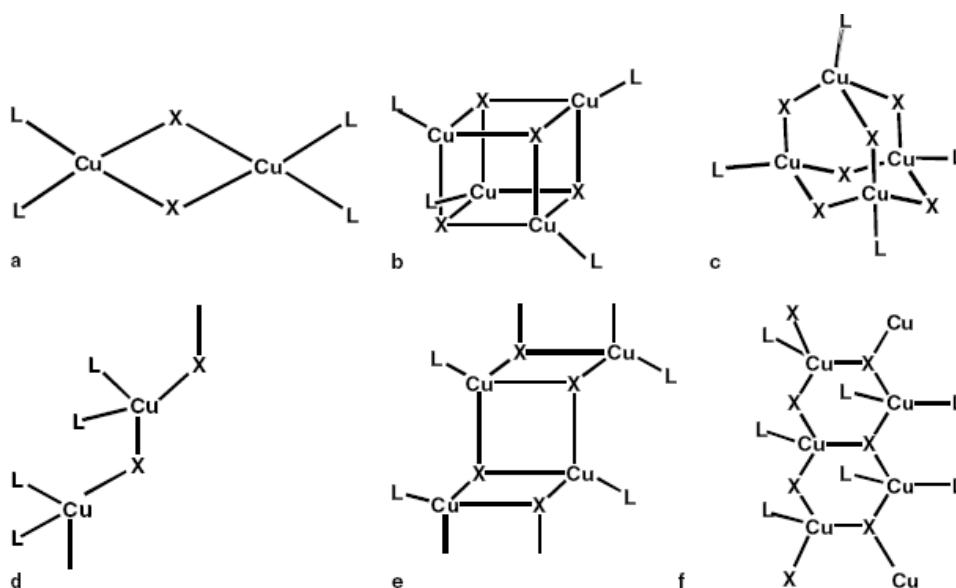


Figure 37 : Différents motifs structuraux dans les composés de cuivre halogénure coordination

¹⁰⁵ Wang X.-Q., Cheng J.-K., Wen Y.-H., Zhang J., Li Z. J., Yao Y. G., *Inorg. Chem. Com.*, **2005**, 8, 897

Outre leur intrigante topologie, les complexes d'halogénures de cuivre(I) ont suscité un grand intérêt pour leurs riches propriétés photophysiques.^{106,107,108,109} La présence d'interaction directe Cu...Cu a été révélée être l'une des causes essentielles des propriétés de luminescence de ces espèces.⁶⁶ Nous avons donc étudié la réactivité des composés d'azabutadiènes soufrés vis-à-vis du bromure et de l'iodure de cuivre pour exploiter le potentiel en luminescence des éventuels adduits. La présence des fonctions thioéthers et azotés laisse envisager la formation des complexes Cu₂X₂L₂ renfermant les ligands azabutadiènes chélatants *S,N*, mais sans caractérisation structurale par diffraction des RX, il est difficile de prévoir des interactions Cu...Cu dans le rhomboïde Cu(μ₂-X₂)Cu.

II.3.1. Synthèse de complexes d'halogénure de cuivre (I)

Les complexes dinucléaires d'halogénure de cuivre(I) du type LCu(μ₂-X₂)CuL ont été synthétisés suivant les méthodes décrites dans la littérature pour des complexes similaires.¹¹⁰ **C12**, **C14** et **C16** ont été obtenus en faisant réagir l'halogénure de cuivre (I) avec les ligands **13c**, **59d** et **61a**, respectivement, dans l'acétonitrile à reflux pendant 15 min. Les complexes sont isolés sous forme des cristaux rouges après refroidissement à température ambiante. **C11**, **C13** et **C17** ont été synthétisés à partir de l'halogénure de cuivre (I) et des ligands **13b**, **69a**, et **70** dans un mélange d'acétonitrile et de dichlorométhane (1:1) pendant 2h à température ambiante. Enfin **C15** et **C18** ont été obtenus en faisant réagir CuX avec les ligands **69a** ou **72b** dans le dichlorométhane à reflux pendant 24h. Dans les deux derniers cas les composés ont été isolés par diffusion lente, à -20°C, d'une couche d'éther sur la solution. Ces complexes sont de couleur rouge, à l'exception des complexes **C17** qui sont de couleur jaune, différence due peut être à leur mode de coordination chélatante *S,S* (Schéma 52).

Tous ces composés ont été caractérisés par diffraction des rayons X, sauf pour le cas de **C12**, **C14b** et **C17b** où nous ne sommes pas parvenus à isoler les cristaux appropriés pour une telle analyse. La spectroscopie de RMN ¹H et ¹³C a complété cette étude. Le spectre de RMN ¹H à 300 MHz de **C12** dans CD₃CN a révélé la présence d'un massif entre 6,99 et 7,71 ppm caractéristique des protons aromatiques.

¹⁰⁶ Ford P. C., Cariati E., Bourassa J., *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3925

¹⁰⁷ Ford P. C., Vogler A., *Accounts Chem. Res.* **1993**, 26, 220

¹⁰⁸ Cheng K. J., Yao Y. G., Zhang J., Li Z. J., Cai Z. W., Zhang X. Y., Chen Z. N., Chen Y. B., Kang Y., Qin Y. Y., Wen Y. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7796

¹⁰⁹ Cheng J. K., Cheng Y. B., Wu J., Zang J., Wen Y. H., Li Z.J., Yao Y. G., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 3386

¹¹⁰ Araki H., Tsuge K., Sasaki Y., Ishizaka S., Kitamura N., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9667

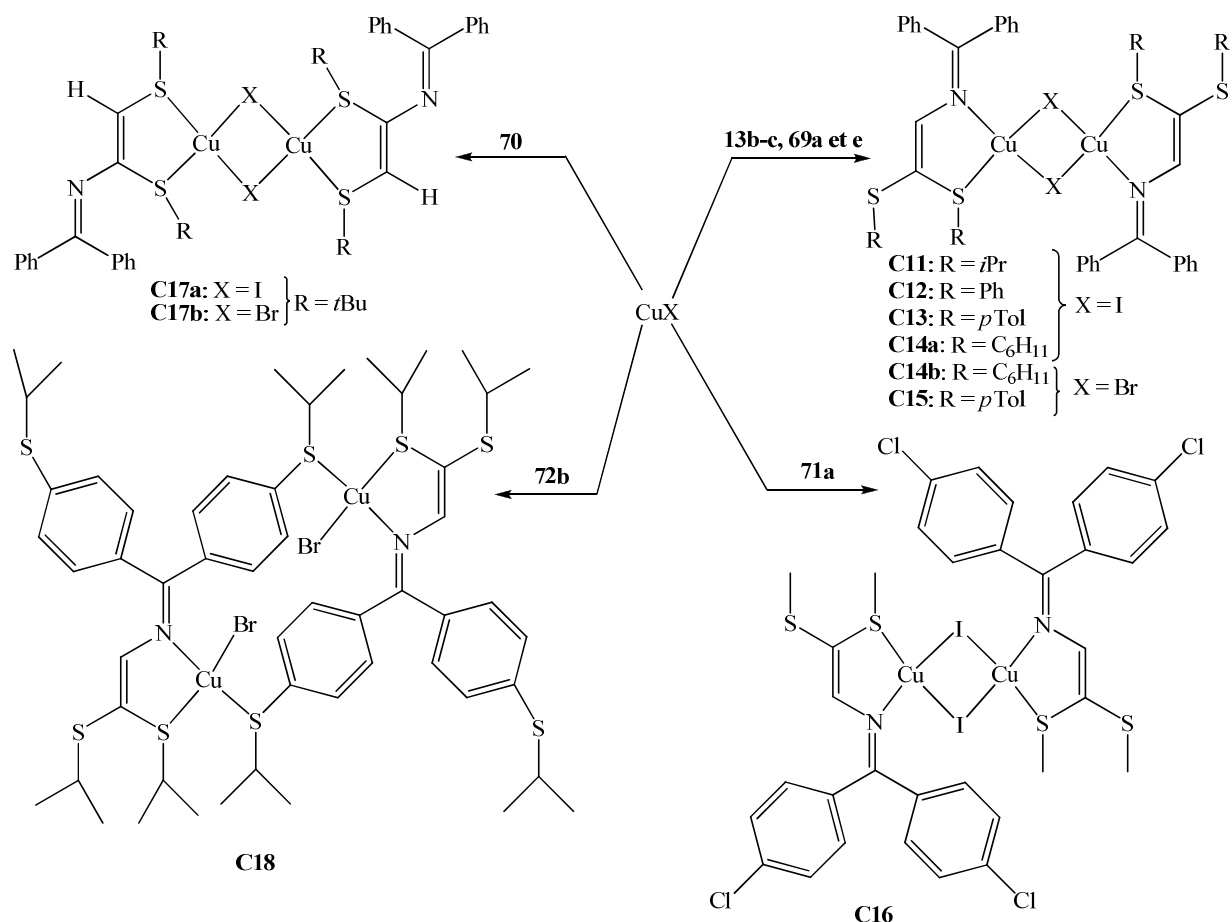


Schéma 52

L'étude des spectres de RMN ¹H des complexes **C17a-b** dans CDCl₃ a mis en évidence la présence des deux protons éthyléniques équivalents sous la forme d'un singulet à 5.55 au lieu de 5.99-6.00 ppm dans le ligand libre. Les groupements *t*Bu apparaissent sous forme de deux singulets à 1.63 et 1.30 ppm. L'écart important entre les valeurs de deux -*S**t*Bu (0.33 ppm) nous conduit à penser qu'en solution les composés s'isomérisent. Ils passent du mode de coordination chélatante *S,S* déterminée par diffraction RX pour le complexe **C17a** à *N,S*. Les raisons sont les mêmes que celles déjà données à la page 70.

II.3.2. Etude structurale des complexes **C11**, **C13**, **C14**, **C15** des halogénures de cuivre (I)

Les cristaux des complexes **C11**, **C13**, **C14** et **C15** ont été obtenus par diffusion lente, à -20°C, d'une couche d'éther diéthylique sur les solutions de **C11** à **C15**. Les distances interatomiques et les angles sélectionnés sont présentés dans le tableau 15. L'analyse par diffraction des RX révèle que ces complexes sont constitués de dimères centrosymétriques

dans lesquels les deux atomes de cuivre sont doublement liés par un ligand iodure ou bromure pontant formant un rhomboèdre Cu_2X_2 avec une distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ variant de 2.574 à 2.673 Å. Cette distance, inférieure à la somme des rayons de Van der Waals, témoigne la présence d'interactions (cuprophiliques)¹¹¹ non négligeables. La coordination tétraédrique fortement déformée autour de chaque atome central de cuivre (I) est complétée par les atomes donneurs N et S du ligand et deux atomes d'iode ou de brome. Les valeurs des angles N-Cu-S, N-Cu-X, X-Cu-X et S-Cu-X sont de l'ordre de 85.85(19) à 130.61(8). L'angle N-Cu-S augmente quand on passe de R = *i*Pr (85.85°) à *p*-Tol.(87.70°). Cela pourrait être expliqué par l'encombrement stérique des différents groupements. Le remplacement de l'iode par le brome entraîne le même effet pour l'angle ci-dessus. Le motif Cu_2I_2 [Cu-I = 2.651 Å, Cu-I-Cu et I-Cu-I = 58.44° à 60.98° et 119.02° à 121.43°] est comparable à celui rencontré dans le dimère $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{oesq})]$ (oesq = 8,8'-[oxybis(éthylènesulfanyl)]diquinoline) dans lequel ces paramètres sont proches [Cu-I = 2.651 Å, Cu-I-Cu et I-Cu-I = 58.44(3)° et 115.65(3)°].¹¹² Les longueurs de liaison Cu-S (2.3136 à 2.3449 Å) et Cu-N (2.093 à 2.144 Å) sont similaires à celles trouvées dans les polymères $[\text{Cu}(\mu\text{-I})_2(\mu\text{-(thio)}_2\text{dapte})]_n$.¹¹³ Les distances C-N (1.396 à 1.414 Å) dans les complexes sont plus grandes que dans les ligands libres [C-N = 1.274(3) à 1.299(3) Å par contre les distances C-S(1) (1.768 à 1.7746 Å) dans les complexes sont similaires à celles des ligands [C-S = 1.735(3) à 1.7689(13) Å].

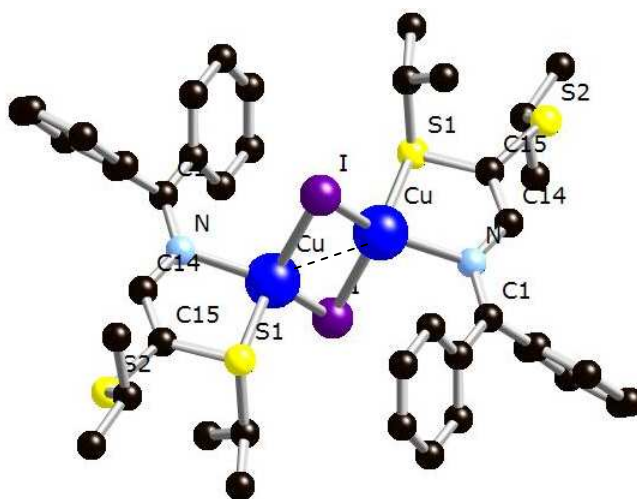


Figure 38: Structures cristallographiques de C11

¹¹¹ Wang F., Yu R., Zhang Q.-S., Zhao Z.-G., Wu X.-Y., Xie Y.-M., Qin L., Chen S.-C., Lu C.-Z., *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 2555-2559

¹¹² Su C. Y., Kang B. S., Sun J., Tong Y. X., and Chen Z. N., *J. Chem. Research*, **1997**, 454

¹¹³ Morshedi M., Amirasr M., Triki S., Khalaji A. D., *Inorg. Chem. Acta*, **2009**, 362, 1637

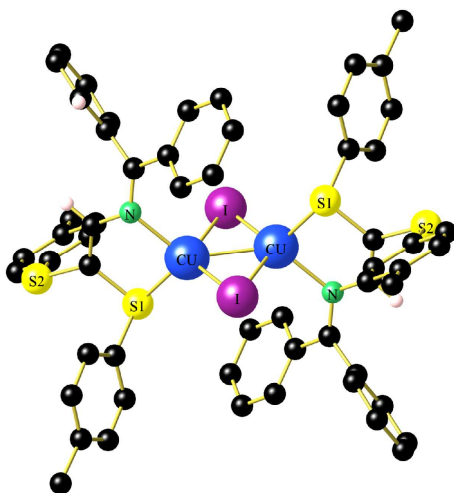


Figure 39: Structure cristallographique de C13

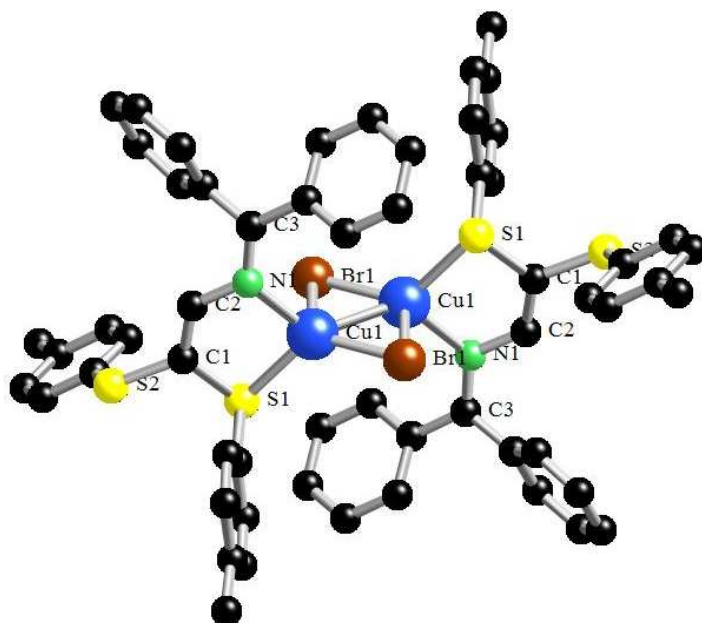


Figure 40: Structure cristallographique de C15

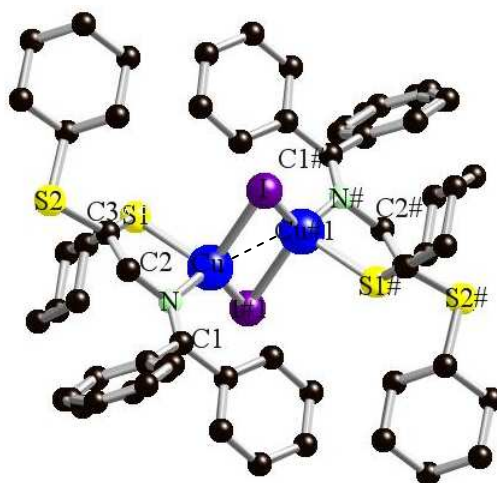


Figure 41: Structure cristallographique de C15

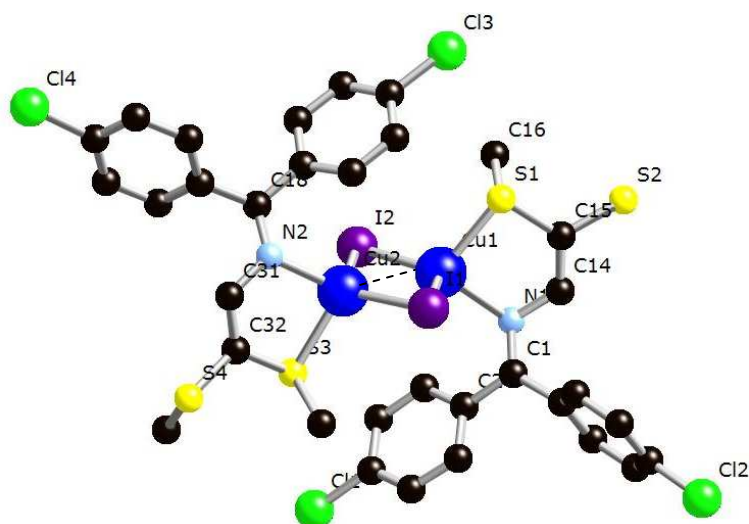


Figure 42: Structure cristallographique de **C16**

Le composé **C17** présente un motif $[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2]$ comparable à celui décrit précédemment. Mais contrairement aux ligands **13b-c** et **69a-d**, la sphère de coordination de l'atome de cuivre, de géométrie tétraédrique distordue, est constituée de deux atomes de soufre et deux atomes d'iode. Le mode de coordination du ligand **70** pourrait résulter de l'augmentation de la densité électronique, au niveau des fonctions thioéthers par effet inductif donneur du groupement *t*Bu. La coordination de **70** sur CuI change la configuration autour de la liaison C=C qui passe de *E* à *Z*. Les angles S-Cu-S et I-Cu-I sont du même ordre que ceux obtenus ci-dessus. Les longueurs S-Cu et I-Cu sont de l'ordre de 2.35(Å) et 2.62(Å) respectivement. La distance Cu...Cu est de 2.709(4) Å légèrement plus longue que celle mesurée dans les complexes précédents (2.6 Å) (Figure 43).

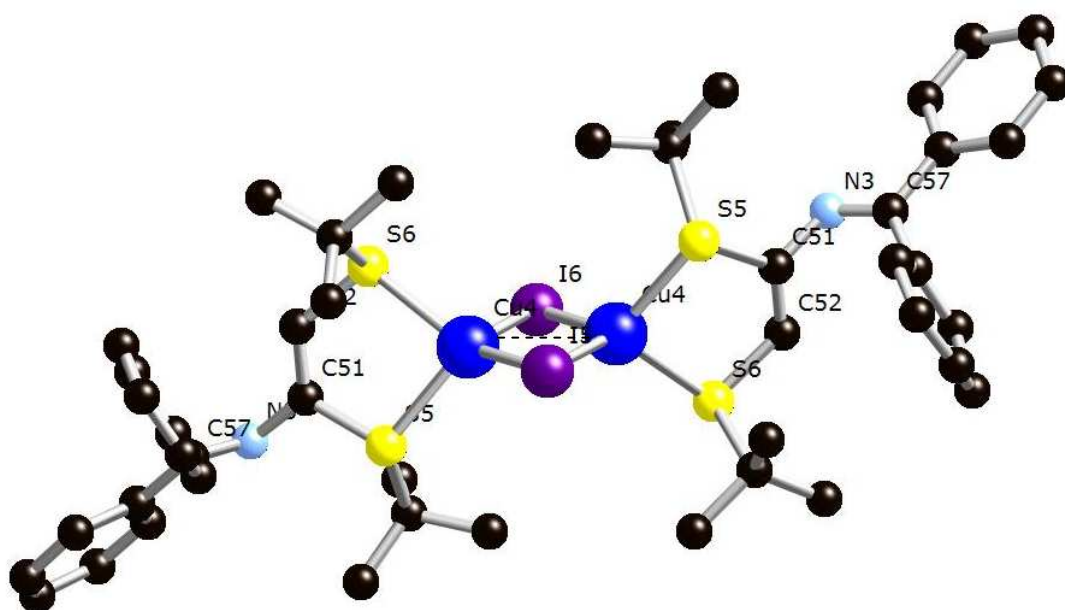


Figure 43: Vue en perspective du complexe **C17**

Le composé dinucléaire **C18** présente un motif différent de ceux décrits ci-dessus. Dans ce complexe macrocyclique, les deux atomes de cuivre présentent une géométrie de coordination tétraédrique déformée. Les atomes métalliques sont entourés par deux atomes de S, un atome de N et d'un atome de Br. La plus grande déviation de la géométrie idéale est reflétée sur les valeurs d'angles N-Cu-Br de 123,81° nettement plus élevées que la valeur du tétraèdre normal qui est de 109,4°. L'angle N-Cu-S (83,88(11)°) est plus faible que ceux des complexes **C11**, **C13-16** (85,85 à 88,56°). Il est à noter que les molécules du complexe **C18** affichent une faible interaction π - π dans le système cristallin entre les cycles aromatiques des ligands. La distance entre les plans des systèmes π est en moyenne de 3,7 Å d'un cycle à l'autre, comme le montre la figure 44.^{114,115} La distance Cu...Cu très grande (7,992 Å), exclut la possibilité d'une interaction métal-métal. Cet exemple montre aussi que les fonctions -SR du cycle aromatique peuvent participer à la coordination. La présence de quatre fonctions -SiPr libres permettra sans doute l'assemblage des autres édifices polymétalliques originaux par variation du rapport métal-ligand.

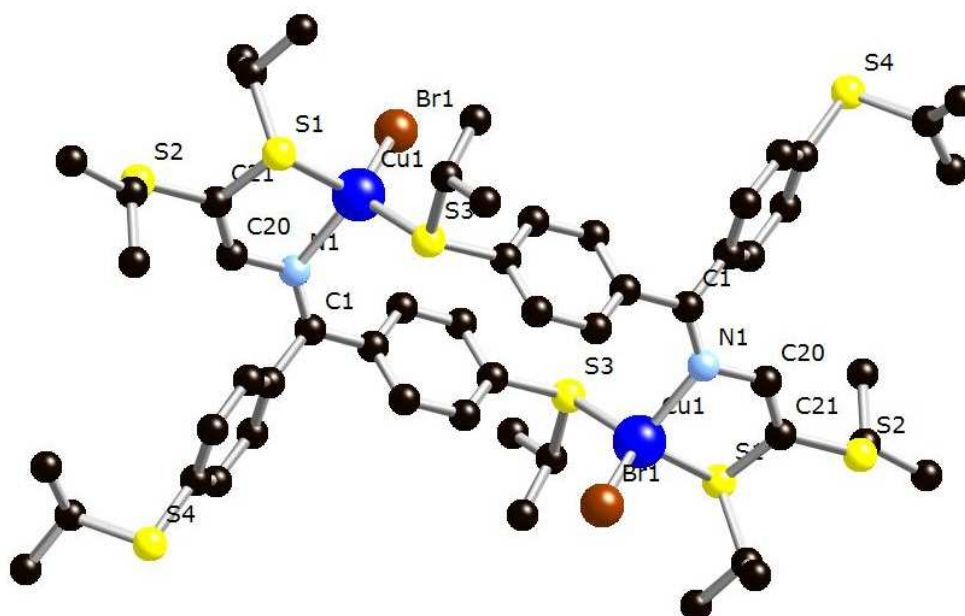


Figure 44: Structures cristallographiques de **C18**

¹¹⁴ Hung-Low F., Klausmeyer K. K., Gary J. B., *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 426

¹¹⁵ Wei W., Jiang F., Wu M., Gao Q., Zhang Q., Yan C., Li N., Hong M., *Inorg. Chem. Com.*, **2009**, 12, 290

	C11	C13	C14	C15
Cu-Cu#1	2.673(2)	2.5740(11)	2.6460(8)	2.6074(15)
Cu(1)-S(1)	2.340(3)	2.3449(13)	2.3446(9)	2.3136(6)
Cu(1)-N(1)	2.144(6)	2.1098(16)	2.093(3)	2.0961(17)
Cu(1)-I(1)	2.5831(14)	2.5439(13)	2.5405(5)	
Cu(1)-I#1	2.6816(16)	2.7102(10)	2.7395(5)	
Cu(1)-Br(1)				2.3685(3)
Cu(1)-Br#1				2.5955(3)
C(2)-C(3)	1.336(12)	1.344(2)	1.348(5)	1.341(3)
S(1)-C(3)	1.768(8)	1.7746(18)	1.772(3)	1.772(2)
N(1)-C(2)	1.406(11)	1.396(2)	1.414(4)	1.399(2)
N(1)-C(1)				1.305(2)
N(1)-Cu(1)-S(1)	85.85(19)	87.70(4)	87.09(8)	88.56(5)
C(3)-S(1)-Cu(1)	96.3(3)	94.30(5)	93.90(11)	94.27(7)
C(2)-N(1)-Cu(1)	112.3(5)	111.26(10)	110.4(2)	110.80(12)
I-Cu(1)-I#1	119.02(5)	121.43(3)	119.991(16)	
Cu(1)-I-Cu#1	60.98(5)	58.57(3)	60.009(16)	
N(1)-Cu(1)-I(1)	127.39(19)	127.81(4)	130.61(8)	
N(1)-Cu(1)-Br(1)				129.42(5)
Br-Cu(1)-Br#1				116.824(11)
Cu(1)-Br-Cu#1				63.176(11)
C(1)-N(1)-Cu	124.5(6)	124.73(11)	131.0(2)	125.00(13)
S(1)-Cu(1)-I	112.88(7)	119.653(17)	114.03(3)	
S(1)-Cu(1)-Br				124.137(17)

Tableau 15: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) principaux de **C11**, **C13**, **C14** et **C15**

Distances (Å)		Angles (°)	
Cu(1)-Cu(2)	2.6155(12)	N(1)-Cu(1)-S(1)	86.03(17)
Cu(1)-N(1)	2.145(6)	N(1)-Cu(1)-I(1)	98.27(16)
Cu(1)-S(1)	2.325(2)	N(1)-Cu(1)-I(2)	128.87(17)
Cu(1)-I(1)	2.6237(11)	N(2)-Cu(2)-S(3)	85.87(17)
Cu(1)-I(2)	2.5973(12)	N(2)-Cu(2)-I(1)	122.25(16)
Cu(2)-N(2)	2.106(5)	N(2)-Cu(2)-I(2)	105.95(16)
Cu(2)-S(3)	2.354(2)	S(1)-Cu(1)-I(1)	106.33(6)
Cu(2)-I(1)	2.6254(12)	S(1)-Cu(1)-I(2)	110.59(6)
Cu(2)-I(2)	2.6330(11)	S(3)-Cu(2)-I(1)	107.61(6)
C(1)-N(1)	1.293(10)	S(3)-Cu(2)-I(2)	110.77(6)
C(14)-N(1)	1.409(10)	I(1)-Cu(1)-I(2)	120.64(4)
C(14)-C(15)	1.339(11)	I(1)-Cu(2)-I(2)	119.23(4)
C(15)-S(1)	1.769(8)	Cu(1)-I(1)-Cu(2)	59.77(3)
C(15)-S(2)	1.770(8)	Cu(1)-I(2)-Cu(2)	60.00(3)
C(18)-N(2)	1.293(9)		

Tableau 16: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) principaux de **C16**

Distances (Å)		Angles (°)	
Cu-Cu#1	2.709(4)	S(5)-Cu(4)-S(6)	89.04(16)
Cu-S(5)	2.341(4)	S(5)-Cu(4)-I(6)	115.71(12)
Cu(1)-S(6)	2.320(6)	S(5)-Cu(4)-I(5)	106.97(11)
Cu(1)-I(1)	2.587(2)	S(6)-Cu(4)-I(5)	123.60(14)
Cu(1)-I(2)	2.620(3)	S(6)-Cu(4)-I(6)	101.44(14)
C(51)-N(3)	1.415(17)	Cu(4)-I(5)-Cu#4	63.15(10)
C(51)-C(52)	1.32(2)	Cu(4)-I(6)-Cu#4	62.28(10)
C(51)-S(5)	1.773(15)		
C(52)-S(6)	1.768(1)		

Tableau 17: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) principaux de **C17**

Distances (Å)		Angles (°)	
Cu(1)-Cu#1	7.992	N(1)-Cu(1)-S(1)	83.88(11)
Cu(1)-N(1)	2.120(4)	N(1)-Cu(1)-S(3)	100.28(11)
Cu(1)-S(1)	2.3537(13)	N(1)-Cu(1)-Br(1)	123.81(11)
Cu(1)-S(3)	2.3382(14)	S(1)-Cu(1)-S(3)	103.18(5)
Cu(1)-Br(1)	2.3635(8)	S(1)-Cu(1)-Br(1)	118.38(4)
C(20)-N(1)	1.396(6)	S(3)-Cu(1)-Br(1)	120.19(4)
C(20)-C(21)	1.353(7)	C(1)-N(1)-Cu(1)	125.2(3)
C(21)-S(1)	1.778(5)	C(21)-S(1)-Cu(1)	95.69(16)
C(8)-S(3)	1.846(5)	C(8)-S(3)-Cu(1)	107.61(6)

Tableau 18: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) principaux de **C18**

II.3.3. Réactivité d'halogénure de cuivre (I) avec les 2-azabutadiènes dans un solvant donneur

De nombreuses études ont montré que la réaction d'halogénure de cuivre (I) avec différents ligands mono-, hétérobidentate et la triphénylphosphine dans le DMSO conduit à la formation des complexes $[\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$ (avec $\text{X} = \text{Br}$ ou I ; $\text{L} = 4,4'$ -bipyridine, pyrazine, pyrimidine, 1,5-naphtyridine, 1,6-naphtyridine, quinazoline, N,N-diméthyl-4-aminopyridine, 3-benzoylpyridine, 4-benzoylpyridine)¹¹⁶ ou $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2]$.¹¹⁷ Malheureusement, l'addition de CuX avec des ligands synthétisés au chapitre I et la triphénylphosphine dans le DMSO à température ambiante n'a pas donné les résultats escomptés (Schéma 53).

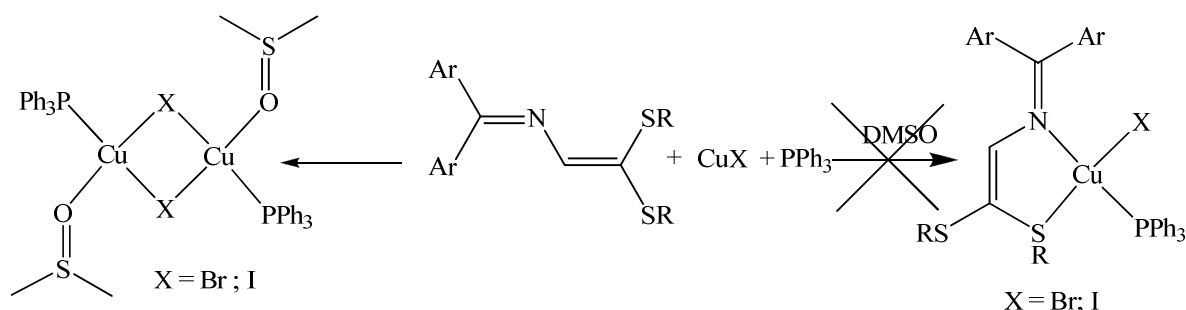


Schéma 53

¹¹⁶ Araki H., Tsuge K., Sasaki Y., Ishizaka S., Kitamura N., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9667

¹¹⁷ Xin-Hui Zhou, Tao Wu, Dan Li, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 1442

En effet, l'examen par diffraction des rayons X du produit obtenu révèle la coordination du DMSO au lieu du ligand azabutadiène. Les centres métalliques Cu sont indiscernables l'un de l'autre. Les distances Cu-P, Cu-O et I-Cu sont de l'ordre de 2.230, 2.14, et 2.646 Å. Une recherche dans la banque des données structurales de Cambridge (CSD) a montré que plusieurs adduits du cuivre(II) avec le DMSO ont été caractérisés par DRX; par contre nous n'avons pas trouvé des informations concernant la coordination du DMSO sur les halogénures du cuivre(I). La comparaison avec les composés **C11-16** (tableaux 15-17) révèle que la distance Cu...Cu de 2.9875(9) Å est plus longue dans le composé **C19** qui n'est pas encore décrit dans la littérature.

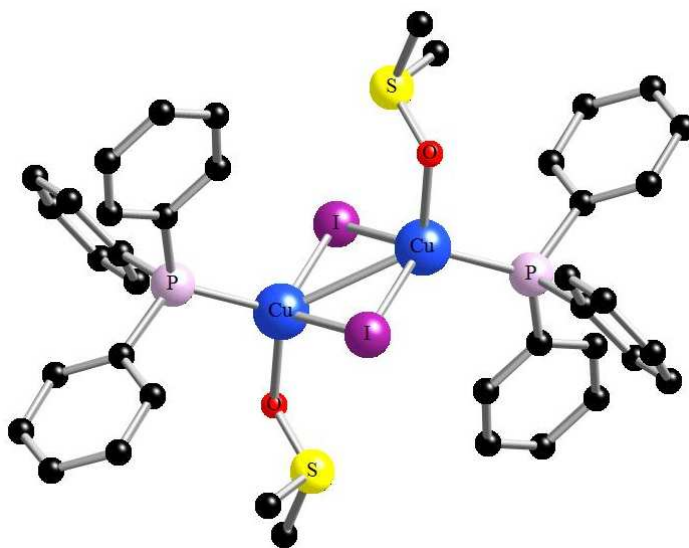


Figure 45: Structure cristallographique du complexe **C19**

II.4. Tentatives de synthèse des complexes d'or avec nos ligands 2-azabutadiène fonctionnalisés par des groupements thiolates

Des études préalables au sein de notre équipe ont montré qu'il était possible d'obtenir des complexes d'or [AuCl(Me₂dmit)] et [AuCl{(HOCH₂CH₂)₂dmit}], en faisant réagir le Me₂dmit avec un équivalent de [AuCl(tht)] dans le dichlorométhane à température ambiante. Nous avons tenté de préparer le complexe [Au{Ph₂C=N-CH=C(S-*i*Pr)₂}₂], en faisant réagir le complexe [AuCl(tht)] avec un équivalent du ligand Ph₂C=N-CH=C(S-*i*Pr)₂ dans le dichlorométhane à température ambiante. Après 18h d'agitation, on a observé la formation d'une couche jaunâtre sur les parois du tube de schlenck utilisé. La réaction espérée n'a pas eu lieu, il se produit la fixation de l'or sur le verre.

II.5. Tentative de préparation de polymère de Cuivre

Le traitement de la solution CuNCS dans 3 mL de méthanol avec la solution du bis(3,5-diméthylpyrazolyl)méthane (dmpzm) dans 10 mL d'acétonitrile à reflux pendant une nuit par Xu et coll.¹¹⁸ a conduit au polymère suivant: [CuNCS(dmpzm)]_n. Ce polymère insoluble dans les solvants organiques a été caractérisé par IR ($\nu = 2108 \text{ cm}^{-1}$) et diffraction des RX. Nous avons procédé de la même façon en utilisant le ligand **13b** à la place du dmpzm. Le composé que nous avons obtenu est orange, insoluble dans les solvants organiques. N'ayant pas obtenu des cristaux appropriés pour une étude par RX, nous n'avons fait que de l'infrarouge. La vibration du thiocyanide a été observée à 2088 cm^{-1} . Avec cette seule analyse nous ne pouvons conclure à la formation du polymère ; il faudra faire d'autres analyses pour tirer une conclusion.

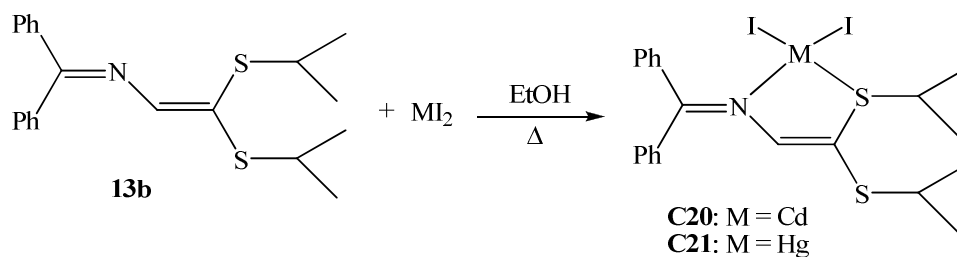
II.6. Synthèse de complexes de cadmium et de mercure chélatés par le ligand 13b

La synthèse des adduits de mercure ou de cadmium de type [MI₂{Ph₂C=N-CH=C(S-*i*Pr)₂}] (avec M = Cd ou Hg) a été réalisée en faisant réagir la solution des sels de cadmium et de mercure en présence du ligand **13b** dans l'éthanol à reflux (Schéma 54). Les complexes [CdI₂{Ph₂C=N-CH=C(S-*i*Pr)₂}] et [HgI₂{Ph₂C=N-CH=C(S-*i*Pr)₂}] ont été isolés après refroidissement de la solution sous forme des cristaux jaunes avec des rendements de 48 et 55% respectivement. Toutes les tentatives de complexation des ligands **13c**, **69a-e** sur les sels de mercure et de cadmium ont conduit exclusivement à la cristallisation des ligands utilisés. Il n'a donc pas été possible de coordiner HgI₂, CdI₂ et ZnCl₂ aux ligands **13c** et **69a-e** malgré l'existence de complexes de type thioéther-MI₂ (M = Cd ou Hg) connus dans la littérature.^{119,120} Les complexes **C20** et **C21** sont stables à l'air et ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

¹¹⁸ Xu Y., Ren Z.-G., Li H.-X., Zhang W.-H., Chen J.-X., Zhang Y., Lang J.-P., *J. Mol. Structure* **2006**, 782, 150.

¹¹⁹ Almudena Amoedo-Portela, Carballo R., José S. Casas, Garcia-Martinez E., Sanchez-Gonzalez A., Sordo J., Vazquez-lopez E. M., *Polyhedron* **2003**, 22, 1077

¹²⁰ Quiroz-Castro E., Berneès S., Barba-Behrens N., Tapia-Benavides R., Contreras R., Nöth H., *Polyhedron* **2000**, 19, 1479.



II.6.1. Caractérisation Structurale des complexes C20 et C21

Les atomes de cadmium et de mercure sont coordonnés par l'atome d'azote et de soufre du ligand et deux atomes d'iode dans une configuration tétraédrique déformée. Les distances Cd-N et Cd-S(1) de 2.321(4) et 2.6621(13) Å sont semblables à celles trouvés par A. Castineiras et *coll.*¹²¹ dans les composés [Cd(Ham₄DH)I₂] (Ham₄DH = 2-pyridineformamide thiosemicarbazone) (Cd-N = 2.325(12) et Cd-S = 2.601 Å). Celles de Hg-N et Hg-S(1) sont de 2.502(8) et 2.688(2) Å. Ces longueurs sont plus grandes que celles mesurées dans le complexe C20. Les distances entre l'atome de mercure et les atomes d'iode [Hg-I(1) = 2.6412(8) Å et Hg-I(2) = 2.6941(8) Å] sont sensiblement plus longues comparativement à la distance Hg-I de HgI₂ en phase gazeuse (2.57 Å).¹²²

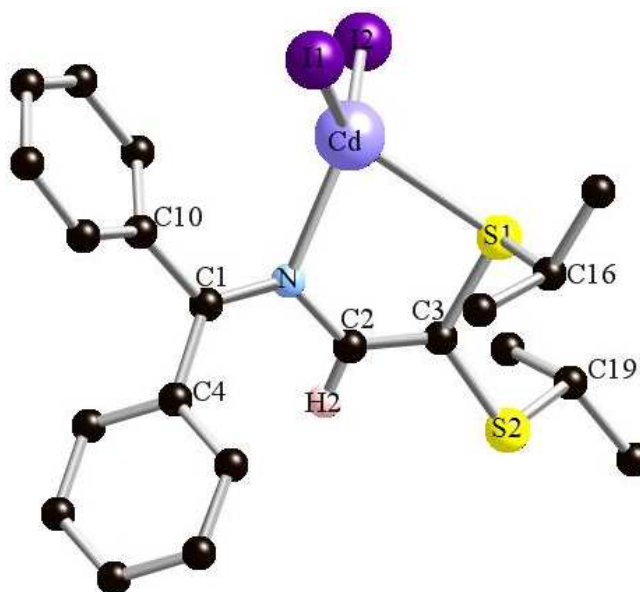
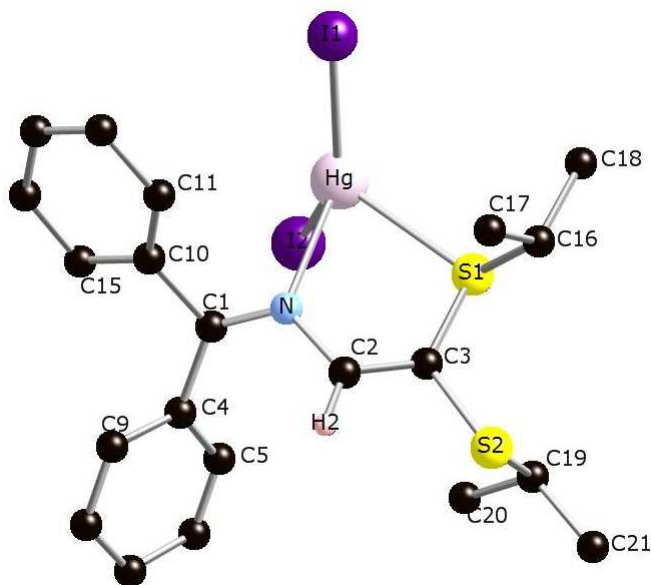


Figure 46: Structure moléculaire de C20 à l'état solide

¹²¹ Castiñeiras A., Garcia I., Bermejo E., West X. D., *polyhedron*, **2000**, 19, 1873

¹²² Grdenic D., *Q. Rev.*, **1965**, 19, 303


Figure 47: Structure moléculaire de **C21** à l'état solide

	Distances (Å)		Angles (°)		
	M = Cd	M = Hg		M = Cd	M = Hg
C(1)-N	1.313(6)	1.276(12)	N-C(1)-C(10)	117.5(4)	117.2(10)
C(1)-C(10)	1.467(6)	1.498(15)	N-C(1)-C(4)	124.5(4)	125.1(10)
C(1)-C(4)	1.482(6)	1.505(15)	C(10)-C(1)-C(4)	117.9(4)	117.7(9)
C(2)-N	1.408(6)	1.410(12)	N-M-S(1)	78.01(10)	74.79(19)
C(3)-S(1)	1.756(4)	1.749(11)	N-M-I(1)	114.51(10)	120.9(2)
C(3)-S(2)	1.756(5)	1.779(11)	S(1)-M-I(1)	118.24(3)	117.89(6)
C(19)-S(2)	1.833(5)	1.854(10)	N-M-I(2)	112.71(10)	89.1(2)
C(16)-S(1)	1.852(5)	1.845(10)	S(1)-M-I(2)	97.93(3)	96.06(6)
M-N	2.321(4)	2.502(8)	I(1)-M-I(2)	124.803(18)	138.57(3)
M-S(1)	2.6621(13)	2.688(2)	C(1)-N-M	124.3(3)	116.4(6)
M-I(1)	2.6788(7)	2.6412(8)	C(2)-N-M	115.6(3)	114.9(2)
M-I(2)	2.7140(8)	2.6941(8)	C(3)-S(1)-M	95.57(15)	100.3(4)

Tableau 19: Distances (Å) et angles (°) principaux de la structure cristallographie de **C20** et **C21**

II.7. Réactivité du ligand **68** avec HgBr_2

Contrairement aux ligands **13c** et **69a-d**, le ligand **68** réagit avec le bromure de mercure (II) dans le toluène à chaud pour former le complexe $[\text{HgBr}_2\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CCl}(\text{SPh})\}]$ (**C22**) (Schéma 55).

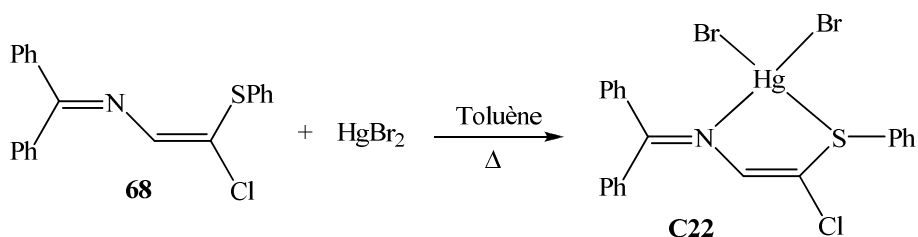


Schéma 55

C22 a été isolé après refroidissement de la solution sous forme de cristaux jaunes stables à l'air. Une étude par diffractions des RX a permis d'établir la nature du composé **C22**. La complexation sur l'atome de mercure se fait par les fonctions imine et thioéther du ligand (Figure 48). La longueur de la liaison N-Hg [2.64(2) Å] est plus grande que dans le complexe **C21** (N-Hg = 2.502(8) Å). La distance Hg-S [2.914(8) Å] est plus courte que celle reportée dans la littérature pour le polymère [{{Ge(CH₂SPh)₄}HgBr_{2n}] [2.988(3)-3.237(3) Å].¹²³ La sphère de coordination autour de l'atome de Hg est tétraédrique déformée avec des angles Br(1)-Hg-Br(2) de 166.12(13)° proche de la linéarité et Br(1)-Hg-S = 96.55(18)°, S-Hg-N = 66.0(6)°, Br(2)-Hg-N = 88.8(6)° déviés de manière significative de la valeur attendue dans une géométrie tétraédrique.

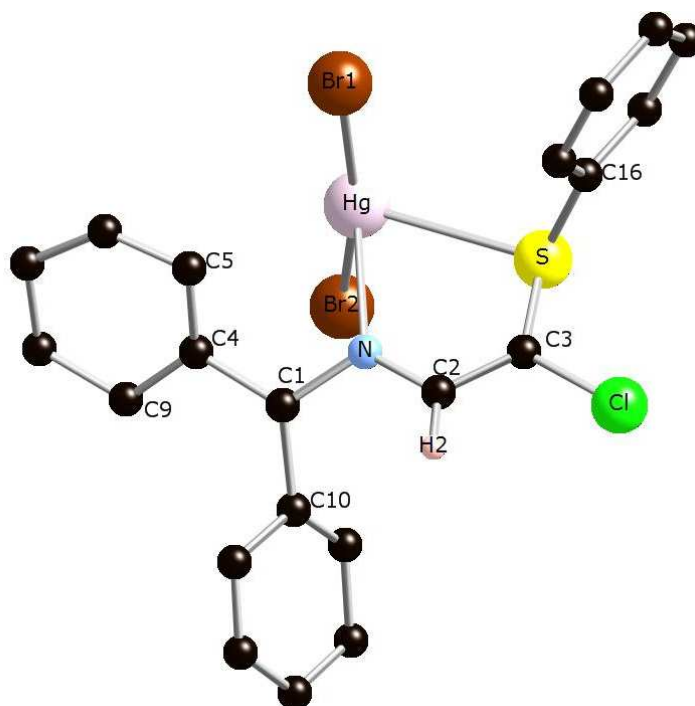


Figure 48 : Structure moléculaire de **C22** à l'état solide

¹²³ Peindy N. H., Guyon F., Khatyr A., Knorr M., Gessner V.H., Strohmam C., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 0000-0000

II.8. Propriétés photophysiques des complexes des métaux d^{10}

Les transitions électroniques entre orbitales de même type sont interdites par la règle de Laporte ou règle de parité.⁸³ Cependant ces règles sont légèrement relaxées par le couplage spin-orbite (SOC) et/ou le champ cristallin (CF). Le SOC comme le CF peuvent éclater les niveaux d'énergie, levant ainsi la dégénérescence de ces niveaux dans l'ion libre. L'influence de ces 2 facteurs sur un métal dans une configuration électronique donnée dépend de la nature de l'orbitale et de la géométrie autour du métal central. Par exemple, l'influence du couplage spin-orbite est beaucoup plus importante pour un métal f que pour un métal d. A l'inverse du couplage spin-orbite, l'effet du champ cristallin sur un métal d est beaucoup plus important que dans le cas d'un métal f. Par exemple dans le cas des métaux, les niveaux d'énergie résultants de l'effet du champ cristallin sont séparés d'environ 10000 cm^{-1} contre 100 cm^{-1} pour les métaux f.⁸⁴

Comme les métaux en question possèdent des sous-couches complètement remplies (d^{10}), les états électroniques de base ne subissent pas l'effet du champ cristallin, contrairement aux autres métaux de transition (d^{1-9}). En plus, ils ne sont pas sujets à l'effet Jahn-Teller, qui est rencontré dans les composés paramagnétiques du cuivre(II) qui possède une configuration électronique d^9 .

Ces deux facteurs (SOC et CF) ne sont pas les seuls paramètres gouvernant les propriétés spectroscopiques qui se manifestent par des transitions électroniques dans ces composés. D'autres types de transitions électroniques comme les transferts de charge du ligand vers le métal (LMCT), du métal vers le ligand (MLCT) et les transitions intraligand peuvent aussi influencer sur les propriétés spectroscopiques des complexes métalliques. La figure 49 montre une représentation schématique des transitions qui peuvent avoir lieu dans un composé de coordination.⁸⁵

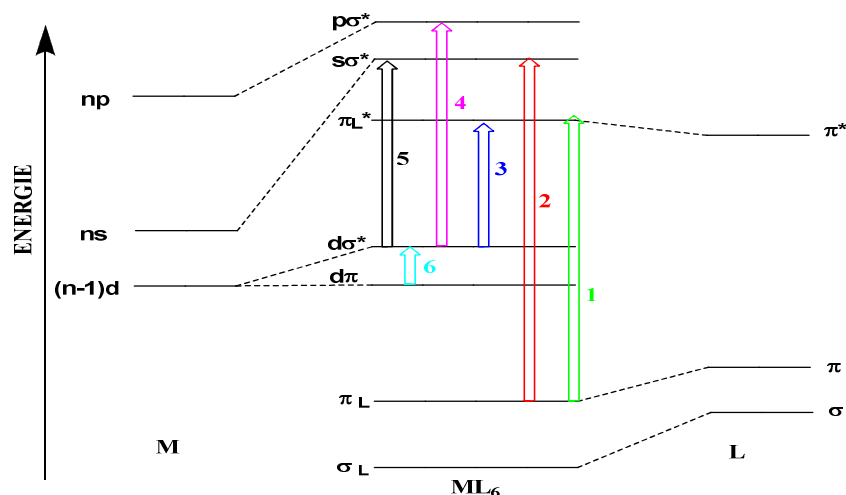


Figure 49 : Diagramme de niveau d'énergie orbitalaire moléculaire et électronique de transition dans une coordination octaédrique composée²⁰

On peut distinguer six types de transitions électroniques dans un complexe ML_6

- (1) transition intraligand (IL)
- (2) transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT)
- (3) transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT)
- (4) transition intraconfigurationnelle (d-p) centrée sur le métal
- (5) transition intraconfigurationnelle (d-s) centrée sur le métal
- (6) transition due à l'effet du champ cristallin (absent dans les complexes d¹⁰).

II.8.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

II.8.1.1. Spectroscopie d'absorption UV- visible des complexes cationiques de cuivre

Les spectres d'absorption des complexes cationiques **C1**, **C2**, **C3**, **C4** et **C5** sont représentés sur la figure 50. Les données correspondantes sont reportées dans le tableau 20. Ces spectres ont été mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante.

Les complexes présentent, comme les ligands (Figure 22), deux bandes d'absorption : une première bande avec un maximum entre 240 et 260 nm avec des coefficients d'extinction molaires de 42000 à 61300 $M^{-1}.cm^{-1}$. Puis une seconde autour de 375 nm avec des ϵ allant de 24600 à 34300 $M^{-1}.cm^{-1}$.

Vu l'allure des spectres d'absorption des ligands et celle des complexes, les deux bandes peuvent être attribuées sans ambiguïté à des transitions centrées sur le ligand.

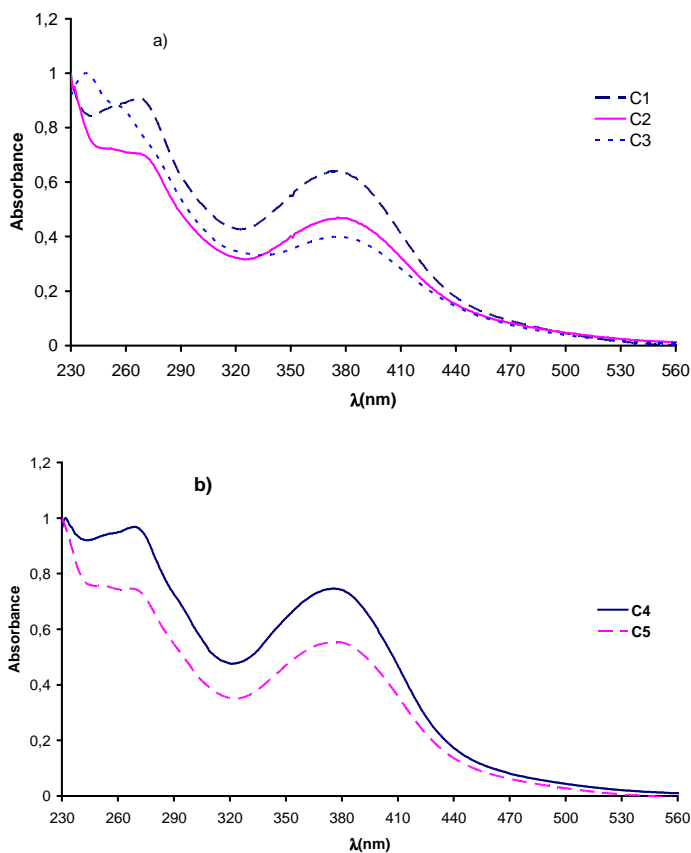


Figure 50: Spectres d'absorption UV-visible mesurés dans CH₂Cl₂ à 298 K pour les complexes **C1** à **C5**

Composé	C1	C2	C3	C4	C5
$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})[\varepsilon]$	269[47800] ;	252[59500] ;	240[61300] ;	269[51500] ;	267[46000] ;
$(\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	375[33800]	376[38800]	376[24600]	377[34000]	376[34300]

Tableau 20: valeurs des longueurs d'onde d'absorption (λ_{abs}) et de leurs coefficients d'extinction molaires ε

II.8.1.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible des complexes de cuivre(I)

Les spectres des complexes **C7** et **C8**, mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante présentent comme ceux des complexes **C1-C5**, deux bandes d'absorption autour de 255 et 375 nm. Toutefois, la normalisation par rapport à la bande la plus intense met en évidence un effet hypochrome de la bande à 375 nm.

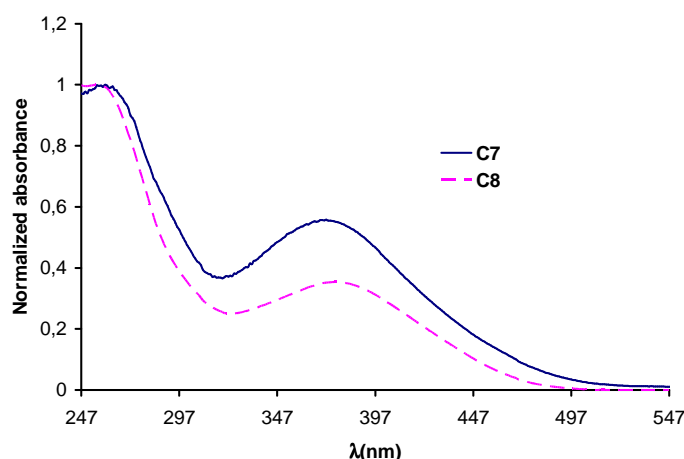


Figure 51: Spectres d'absorption UV-visible normalisés mesurés dans CH₂Cl₂ pour les complexes **C7** et **C8**

On peut aussi noter que les coefficients d'extinction molaires molaire du complexe **C7** sont presque deux fois supérieurs à ceux du complexe **C8**. Les valeurs des maxima d'absorption et des coefficients d'extinction molaires associés aux composés **C7** et **C8** sont reportées dans le tableau 21.

Composé	C7	C8
λ_{abs} (nm) [ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)]	255[42600]; 374[22200]	255[24600]; 376[8700]

Tableau 21 : valeurs des longueurs d'onde d'absorption (λ_{abs}) et de leurs coefficients d'extinction molaires ϵ

II.8.1.3. Spectroscopie d'absorption UV-visible des complexes dinucléaires de cuivre

Comme pour les complexes mononucléaires **C1** à **C8**, les spectres d'absorption UV-visible dans CH₂Cl₂ à températures ambiante des complexes dinucléaires de cuivre de **C11** à **C17** présentent deux bandes d'absorption autour de 260 et 365 nm. A l'exception du complexe **C18** qui présente en plus un épaulement autour de 404 nm. Pour des raisons de clarté, seuls les spectres des complexes **C11** et **C18** sont reportés dans la figure ci-dessus :

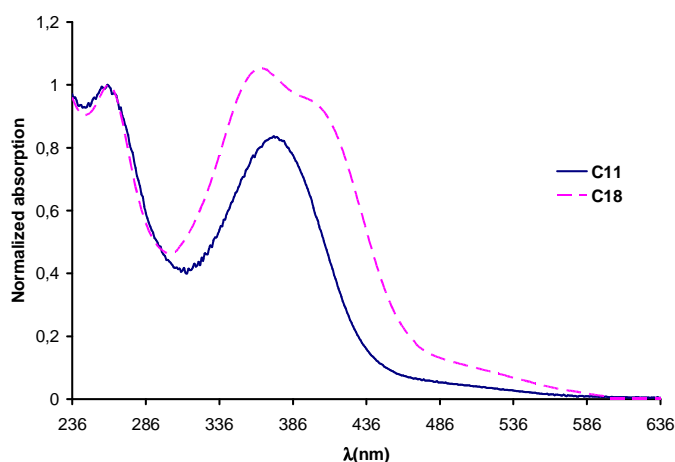


Figure 52 : Spectres d'absorption UV-visible mesurés dans CH₂Cl₂ pour les complexes C11 et C18

Les différentes valeurs des maxima d'absorption et leurs coefficients d'extinction molaires sont présentés dans le tableau 22.

Composé	C11	C12	C13	C14a	C15	C16	C17	C18
λ_{abs} (nm)	276	259	260	258	257	261	256	261
	375	377	378	375	378	386	355	365
ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	17800	35000	36900	37500	36900	64600	48900	46000
	20800	26400	26200	28700	26200	67000	4800	48500

Tableau 22 : valeurs des longueurs d'onde d'absorption (λ_{abs}) et de leurs coefficients d'extinction molaires ϵ

II.8.1.4. Spectroscopie d'absorption UV-visible des complexes d'argent

Les spectres d'absorption UV-visible des complexes d'argent C9 et C10 mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante sont similaires et présentent de bandes avec des maxima à 266 et 375 nm. Les coefficients d'extinction molaires sont de $\epsilon = 28600$ et $\epsilon = 38900 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour C9, et $\epsilon = 43900$, $\epsilon = 30200 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour C10. Les positions des deux bandes observées pour C9 et C10 sont identiques à celles de leurs ligands respectifs 13c et 69a. De ce fait, ces deux bandes peuvent être attribuées à des transitions centrées sur les ligands.

II.8.1.5. Spectroscopie d'absorption UV-visible des complexes de cadmium et de mercure

Les spectres d'absorption des complexes de cadmium (C20) et de mercure (C21) sont représentés dans la figure 53 et les données correspondantes sont répertoriées dans le tableau 23.

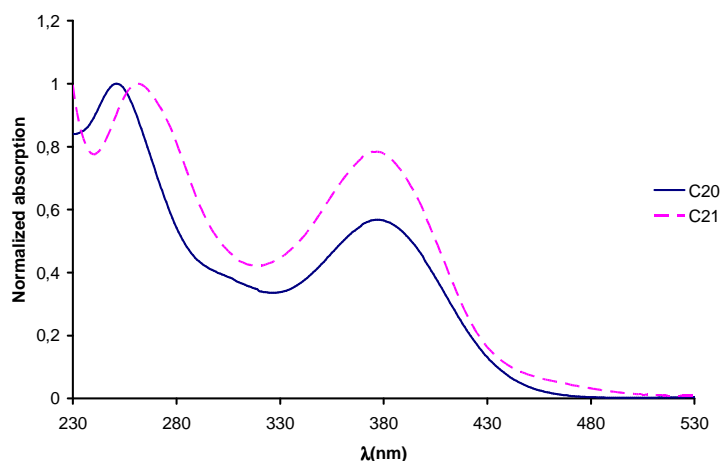


Figure 53: Spectres d'absorption UV-visible normalisés de **C20** et **C21** mesurés dans CH_2Cl_2 à 298 K

Nous pouvons constater que le spectre du complexe de cadmium présente la même allure que celui du mercure. En comparant ces spectres avec celui du ligand seul (cf. Figure 21) il se révèle clairement que ces deux bandes sont également centrées sur le ligand.

Composé	C20	C21
λ_{abs} (nm) [ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)]	269[47800]; 375[33800]	252[59500]; 376[38800]

Tableau 23: Longueurs d'onde des maxima d'absorption et coefficients d'extinction molaires de **C19** et **C20**

II.8.2. Spectroscopie d'émission

Les propriétés photoluminescentes sont souvent influencées par l'interaction métal (d^{10})-métal (d^{10}) (la présence de l'interaction métal-métal est liée à la luminescence à l'état solide dans certains cas). Toutefois, dans d'autres cas où il n'y a pas d'interaction métal-métal, on observe aussi une luminescence, c'est le cas de complexe mononucléaires où une luminescence a été mise en évidence.^{124,125,126} En général ces émissions observées sont soit

¹²⁴ Ziolo, R. F.; Lipton, S.; Dori, Z., *J. Chem. Soc.D, Chem. Comm.* **1970**, 1124-1125.

¹²⁵ Wang X. Q., Cheng J. -K., Wen Y. -H., Zhang J., Li Z. -J., Yao Y. -G., *Inorg. Chim. Comm.* **2005**, 8, 897

¹²⁶ Ford P. C., Cariati E., Bourassa J., *Chem. Rev.* **1999**, 99,3625

centrées sur le ligand (IL : ligand-centred), soit du métal vers le ligand (MLCT : metal-ligand charged transfer) ou du ligand vers le métal (LMCT : ligand-metal charge transfer), soit centré sur le métal. Les transitions centrées sur le métal sont la plupart du temps liées à la présence de l'interaction métal-métal ; les autres ne sont pas évidentes à attribuer. Une recherche théorique est souvent nécessaire pour entrer dans la perspicacité de la luminescence de tels complexes.

II.8.2.1. Spectroscopie d'émission des complexes mononucléaires de cuivre

La figure 54 présente la superposition des spectres d'émission normalisés du ligand **13c** et de son complexe de cuivre **C1** mesurés à l'état solide à 298 K, ainsi que celui de **C1** à 77°K.

Après excitation du ligand **13c** à 270 nm, une bande d'émission avec un maximum à 668 nm est observée, tandis que l'excitation du complexe à 450 nm se traduit par une émission centrée à 673 nm et 726 nm à 77°K. L'émission observée pour le complexe **C1** à 298°K présente un effet bathochrome de 5 nm par rapport au ligand. Ce déplacement peut être expliqué par un abaissement du niveau d'énergie centré sur le ligand suite à la complexation du métal. L'hypothèse de formation d'excimères à l'état solide ainsi que la présence de plusieurs niveaux émetteurs peut être prise en compte pour expliquer la largeur de ces deux bandes d'émission. Ceci est corroboré par l'émission à 77°K où seul le niveau de plus basse énergie centré à 745 nm est observé. Les structures fines qui accompagnent l'émission à 77°K sont dues à des transitions entre niveaux vibrationnels.

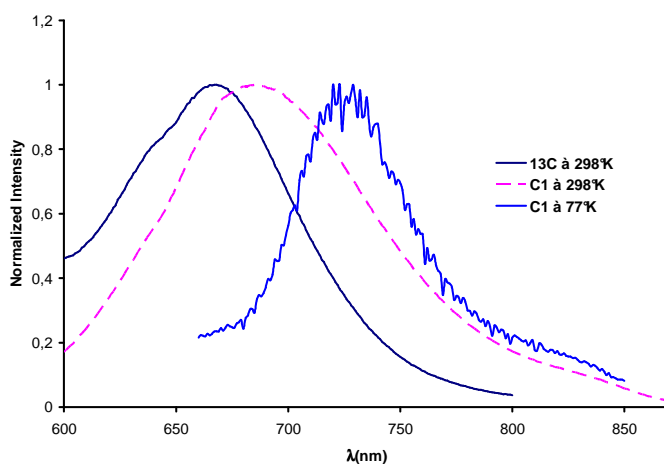


Figure 54: Spectres d'émission du ligand **13c** et de son complexe **C1** à l'état solide à 298°K et 77°K

La figure 55 présente la superposition des spectres d'émission des complexes **C1** (pour la comparaison), **C3**, **C4** et **C5** mesurés à l'état solide à température ambiante. Suite à l'excitation à 450 nm, les maxima d'émission sont observés à 669 nm pour **C3** et 662 nm pour **C4** et **C5**, avec la présence d'un épaulement autour de 625 nm pour les trois complexes indiquant de ce fait la présence de plusieurs niveaux d'énergie émetteurs. L'ensemble de ces émissions sont centrées sur les ligands.

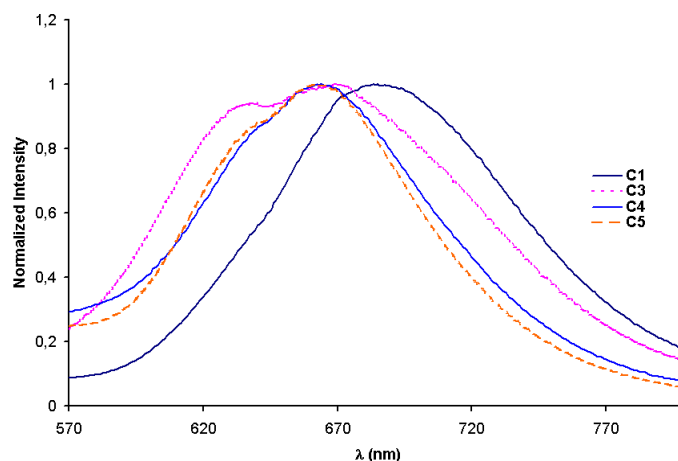


Figure 55 : Spectres d'émission normalisés des complexes **C1**, **C3**, **C4** et **C5** à l'état solide à 298°K

II.8.2.2. Spectroscopie d'émission des complexes d'argent

Les complexes d'argent (I) disposent généralement d'une faible émission à basse température et certains présentent des propriétés de luminescences à température ambiante.¹²⁷ La figure 56 montre les spectres d'émission des complexes d'argent **C9** et **C10** à l'état solide à température ambiante. Après excitation de **C9** et **C10** à 270 nm, un maximum d'émission est observé à 670 nm et 665 nm respectivement. L'excitation des ligands à la même longueur d'onde se traduit par une émission similaire à celle obtenue pour les complexes. Ceci permet de conclure que les bandes d'émission de **C9** et **C10** sont centrés sur les ligands.

¹²⁷ a) Zheng S.-L., Tong M.-L., Tan S.-D., Wang Y., Shi J.-X., Tong Y.-X., Lee H. K and. Chen X.-M, *Organometallics*, **2001**, 20,5319;

b). Yam V. W.-W, Lo K. K.-W., Wang C.-R. and. Cheung K.-K, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5116;

c) Catalano V. J., Kar H. M. and Garnas J., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 1979;

d) Fortin D., Drouin M, Turcotte M. and. Harvey P. D, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 531.

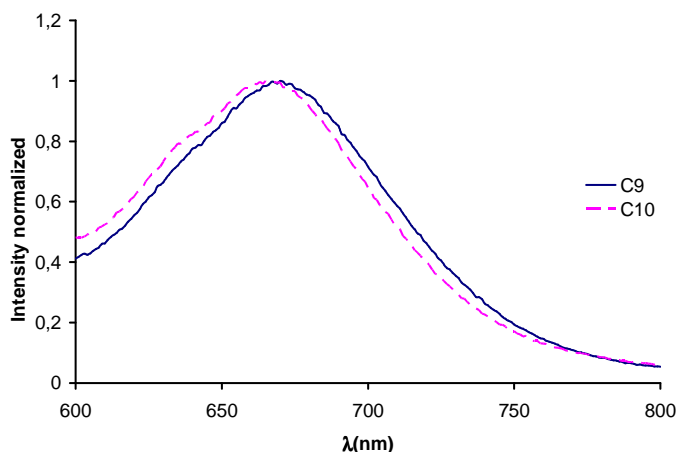


Figure 56: Spectres d'émission normalisés des complexes **C9** et **C10** à l'état solide à 298°K

II.8.3. Spectroscopie d'émission des complexes dinucléaire de cuivre

Après excitation à 270 nm à l'état solide et à température ambiante de toute la série des complexes dinucléaires de cuivre présenté dans ce chapitre (Figures 57 et 58), les maxima des bandes d'émissions apparaissent généralement autour de 670 nm. Ces dernières sont localisées sur les ligands. En revanche, en excitant ces complexes à 360 nm, on observe une faible émission centrée autour de 417 nm avec un épaulement autour de 436 nm. Selon la littérature^{128,129,130} cette émission est caractéristique de l'unité Cu₂X₂.

Lors de cette étude par spectroscopie d'émission, aucune influence due à la nature de l'halogénure n'a été constatée.

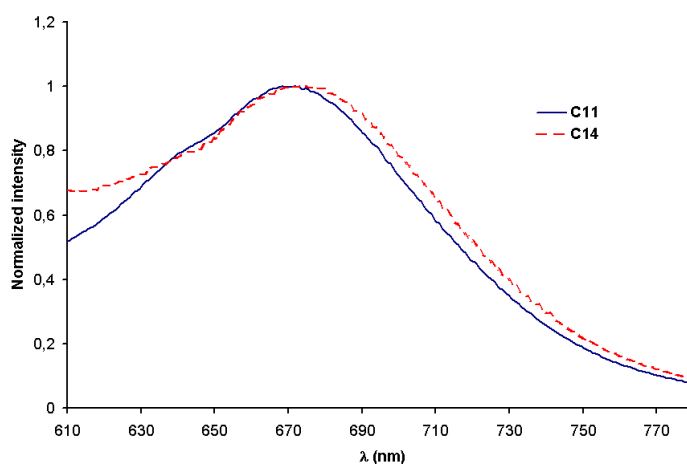


Figure 57: Spectres d'émission normalisés des complexes **C11** et **C14** à l'état solide à 298°K

¹²⁸ Peindy N. H., Guyon F., Khatyr A., Knorr M. and Strohmman C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1823

¹²⁹ Vitale M., Ryu C. K., Palke W. E., Ford P. C., *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 561

¹³⁰ a) Rath N. P., Maxwell J. L. Holt E. M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2449

b) Henary M., Wotton J. L., Khan S. I., Zink J. I., *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 796

c) Araki H., Tsuge K., Sasaki Y., Ishizaka S., Kitamura N., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9667

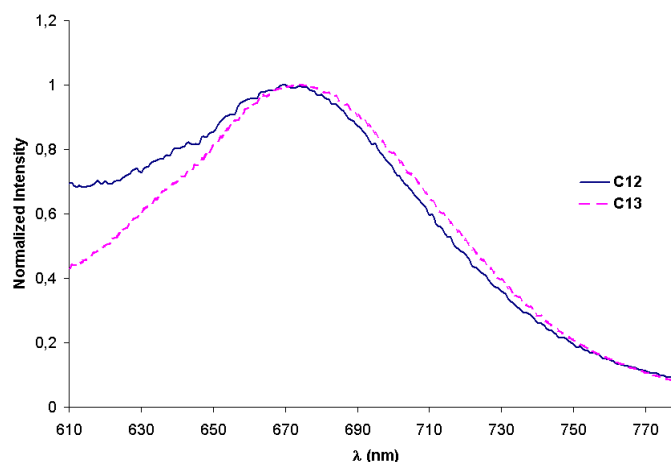


Figure 58: Spectres d'émission normalisés des complexes **C12** et **C13** à l'état solide à 298°K

II.9. Conclusion

Les ligands 2-azabuta-1,3-diène associés aux métaux de transition de l'avenue d^{10} dans différents modes de coordination bidentate ou pontant nous ont permis de décrire plus d'une quinzaine de nouvelles structures. Les métaux s'associent aux ligands essentiellement *via* des liaisons de coordination basée sur un atome d'azote et un atome de soufre, sauf pour le complexe **C17** où nous avons assisté à une coordination *via* les deux atomes de soufre. Cette étude sur la réactivité de 2-azabuta-1,3-diènes avec les métaux de l'avenue d^{10} a montré qu'indépendamment de la nature du 2-azabuta-1,3-diène, le cuivre (I) réagit mieux que l'argent (I) et que le cadmium II et le mercure II. Les halogénures de cuivres forment préférentiellement des complexes de type $[\text{Cu}(\mu\text{-X})_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).

La réaction des ligands 2-azabutadiènes avec les halogénures de cuivre en présence d'un solvant (DMSO) n'a pas donné les résultats attendus. Nous avons assisté à la coordination du DMSO à la place du ligand.

Les résultats obtenus en photophysique montrent que les émissions des complexes de cuivre et d'argent formés sont centrées sur les ligands. Bien que les distances entre $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ soient très courtes, nous n'avons pas observé des bandes de transferts de charges métal-métal ou du métal vers le ligand (MLCT) ou ligand vers le métal (LMCT). Pour tous les complexes préparés, les phénomènes électroniques sont dominés par des transitions centrées sur les ligands.

II.10. Experimental section

Synthesis of [Cu{Ph₂C=N-CH=C(SR)₂}]₂X (X = BF₄ or PF₆): To a solution of [Cu(MeCN)₄]X (X = BF₄ or PF₆) (0.5 mmol) in 8 mL of dichloromethane was added Ph₂C=N-CH=C(SR)₂ (1 mmol). The solution was stirred at room temperature for 2h and then concentrated to 2 mL. Layering the red solution with diethyl ether afforded red crystals.

Synthesis of [Cu{Ph₂C=N-CH=C(SPh)₂}]₂PF₆ C1: Red crystals. Yield: 90%. IR(KBr): ν(PF₆): 840 et 555 cm⁻¹. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ε)]: 269 (47800 M⁻¹ cm⁻¹), 375 (33800 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [Cu{Ph₂C=N-CH=C(S-*p*Tol)₂}]₂PF₆ C2: Red powder. Yield: 88%. IR(KBr): ν(PF₆): 842 et 553 cm⁻¹ UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ε)]: 252 (59500 M⁻¹ cm⁻¹), 376 (38800 M⁻¹ cm⁻¹). m/z: 965.11

Synthesis of [Cu{Ph₂C=N-CH=C(S-*p*-Br-C₆H₄)₂}]₂PF₆ C3: Red powder. Yield: 70%. IR(KBr): ν(PF₆): 843 et 558 cm⁻¹. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ε)]: 240 (61300 M⁻¹ cm⁻¹), 376 (24600 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [Cu{Ph₂C=N-CH=C(SPh)₂}]₂BF₄ C4: Red powder. Yield: 84%. IR(KBr): ν(PF₆): 843 et 557 cm⁻¹. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ε)]: 269 (51500 M⁻¹ cm⁻¹), 377 (34000 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [Cu{Ph₂C=N-CH=C(S-*p*Tol)₂}]₂BF₄ C5: Red crystals. Yield: 80%. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ε)]: 267 (46000 M⁻¹ cm⁻¹), 376 (34300 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [Cu₂{Ph₂C=N-CH=C(S-*i*Pr)₂}]₂dppb]PF₆ C6 et C6': To a solution of [Cu(MeCN)₄]BF₄ (193.5 mg, 0.5 mmol) in 8 mL of dichloromethane was added Ph₂C=N-C(S-*t*Bu)=CH(S-*t*Bu) (1 mmol). The solution was stirred at room temperature for 2h and then concentrated to 2 mL. Layering the red solution with diethyl ether afforded yellow crystals. Yield: 53 %.

Synthesis of [Cu{Ph₂C=N-CH=C(SR)₂}₂dppb]PF₆ C7: To a solution of [Cu(MeCN)₄][PF₆] (112 mg, 0.3 mmol) in 20 mL of dichloromethane was added dppb (119 mg, 0.3mmol) and Ph₂C=N-CH=C(SR)₂ (106 mg, 0.3 mmol). After the addition the orange solution was stirred for overnight at room temperature, and then reduced volume in vacuum. The orange crystal was precipitated by addition of diethyl ether into the solution. Yield: 60%. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.28-1.30 (d, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.59 (s, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₂), 2.10-2.24 (t, 2H, P-CH₂-), 3.34-3.38 (q, 1H, CH(CH₃)₂), 3.66-3.71 (q, 1 H, CH(CH₃)₂), 6.79-7.59 (m, 21 H, Ar-H) ppm. ³¹P NMR (CDCl₃): δ = -2.82 ppm. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ε)]: 255 (42600 M⁻¹ cm⁻¹), 374 (22200 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [Cu(MeCN){Ph₂C=N-CH=C(S-*i*Pr)₂}PPh₃]PF₆ C8: To a solution of [Cu(MeCN)₄][PF₆] (112 mg, 0.3 mmol) in 20 mL of dichloromethane was added PPh₃ (78 mg, 0.3mmol) and Ph₂C=N-CH=C(S-*i*Pr)₂ (106 mg, 0.3 mmol). After the addition the orange solution was stirred for overnight at room temperature, and then reduced volume in vacuum. The solid complex was precipitated by addition of diethyl ether into the solution. Yield: 48%. IR(KBr): ν(PF₆): 842 et 553 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.25-1.32 (m, 12 H, CH(CH₃)₂), 2.19 (s, 3 H, NCCH₃), 3.28-3.32 (q, 1 H, CH(CH₃)₂), 3.7 (q, 1 H, CH(CH₃)₂), 6.98 (s, 1H, C=CH), 7.22-7.80 (m, 25 H, Ar-H) ppm. ³¹P NMR (CDCl₃): δ = 1.12 ppm. ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 2.11 (s, NCCH₃), 22.00 (s, 2C, CH(CH₃)₂), 22.75 (s, 2C, CH(CH₃)₂), 38.24 (s, CH(CH₃)₂), 41.31 (s, CH(CH₃)₂), 119,01-135,91 (12Car + C=CH), 140,06 (s, CH), 146,55 (C, C=N), 176.92 (s, NCCH₃). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ε)]: 255 (24600 M⁻¹ cm⁻¹), 376 (8700 M⁻¹ cm⁻¹). Mass-FAB : m/z: 680.13 [Cu{Ph₂C=N-CH=C(S-*i*Pr)₂}PPh₃] m/z 680.17.

Synthesis of [Ag{Ph₂C=N-CH=C(SR)₂}]ClO₄: general procedure

Silver perchlorate (AgClO₄) (207 mg, 1mmol) was added to a solution of Ph₂C=N-CH=C(SR)₂ (1mmol) in 4 mL of acétonitrile. The reaction mixture was heated 10 minutes at reflux, and then the solution was allowed to reach room temperature. Yellow crystal were obtained at -20°C.

Synthesis of [Ag{Ph₂C=N-CH=C(SPh)₂}]ClO₄ C9: Yellow crystal. Yield: 40%. IR(KBr): ν(ClO₄): 1096 et 621 cm⁻¹. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ε)]: 266 (38900 M⁻¹ cm⁻¹), 374 (28600 M⁻¹ cm⁻¹). Mass-FAB: m/z 955.12 [Ag{Ph₂C=N-CH=C(SPh)₂}]⁺ m/z 955.12.

Synthesis of [Ag{Ph₂C=N-CH=C(S-*p*Tol)₂}]₂ClO₄ C10: Yellow crystal. Yield: 45%. IR(KBr): $\nu(\text{ClO}_4)$: 1095 et 614 cm⁻¹. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 266 (43900 M⁻¹ cm⁻¹), 375 (30200 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of complexes C11, C13, and C17: general procedure

The solution (5 mL) of CuI (190 mg, 1mmol) acetone was added of (5 mL) dichlormethane of the ligand (2 mmol). The melange was stirred at room temperature for 2h and the layer of diethyl ether afforded color crystals, suitable for X-ray diffraction.

Synthesis of [Cu(μ-I)]₂{Ph₂C=N-CH=C(S-*i*Pr)₂} C11: Red crystal. Yield: 75%. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 276 (17800 M⁻¹ cm⁻¹), 375 (20800 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [Cu(μ-I)]₂{Ph₂C=N-CH=C(S-*p*Tol)₂} C13: Red crystal. Yield: 75%. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 276 (17800 M⁻¹ cm⁻¹), 375 (20800 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [Cu(μ-I)]₂{Ph₂C=N-C(S-*t*Bu)=CH(S-*t*Bu)} C17a: Yellow crystal. Yield: 40%. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.28 ppm (s, 18H, C(CH₃)₃); 1.63 ppm (s, 18H, C(CH₃)₃) 5.60 ppm (s, 2H, C=CH), 7.27-7.71 ppm (m, 20H, Ar-*H*). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 256 (48900 M⁻¹ cm⁻¹), 355 (4800 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [Cu(μ-Br)]₂{Ph₂C=N-C(S-*t*Bu)=CH(S-*t*Bu)} C17b: Yellow crystal. Yield: 45%. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.30 ppm (s, 18H, C(CH₃)₃); 1.66 ppm (s, 18H, C(CH₃)₃) 5.55 ppm (s, 2H, C=CH), 7.41-7.71 ppm (m, 20H, Ar-*H*). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 276 (17800 M⁻¹ cm⁻¹), 375 (20800 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of complexes C12, C14, and C16: general procedure

To a suspension of CuI (190 mg, 1mmol) in acetonitrile (8 cm³) was added 1eq of ligand. The mixture was refluxing for 15 minutes, and then the solution was allowed to reach room temperature. After one night, red crystals were formed.

Synthesis of [Cu(μ-I)]₂{Ph₂C=N-CH=C(SPh)₂} C12: Red crystal. Yield: 80%. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 259 (50000 M⁻¹ cm⁻¹), 377 (38400 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [Cu(μ-I)]₂{Ph₂C=N-CH=C(S-cyclohexyl)₂} C14a: Red crystal. Yield: 80%. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 258 (37500 M⁻¹ cm⁻¹), 375 (28700 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [Cu(μ-Br)]₂{Ph₂C=N-CH=C(S-cyclohexyl)₂} C14b: Red crystal. Yield: 75%. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 276 (17800 M⁻¹ cm⁻¹), 375 (20800 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of $[\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_2\{\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}\}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SCH}_3)_2]$ C16: Red crystal. Yield: 50%. UV-vis (CH_2Cl_2) [λ_{max} nm (ϵ): 261 (64600 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), 386 (67000 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Synthesis of complexes C15 and C18: general procedure

To a suspension of CuBr (143 mg, 1mmol) in dichloromethane (10 cm^3) was added 1,1eq of ligand. The mixture was refluxing for 24h, and then the solution was allowed to reach room temperature. The filtrated was concentrated to ca 5 cm^3 . After addition of light diethyl ether, the filtrated was stored at -20°C .

Synthesis of $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_2\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S-}i\text{pTol})_2]$ C15: Red crystal. Yield: 60%. UV-vis (CH_2Cl_2) [λ_{max} nm (ϵ): 257 (36900 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), 378 (26200 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Synthesis of $[\{\text{Cu}(\mu\text{-}\{\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}\})_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SCH}_3)_2\}_2\text{Br}_2]$ C18: Red crystal. Yield: 52%. UV-vis (CH_2Cl_2) [λ_{max} nm (ϵ): 261 (46000 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), 365 (48500 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Synthesis of $[\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ C19: To a suspension of CuBr (143 mg, 1mmol) in DMSO (10 cm^3) was added PPh₃ (1 mmol) and 1,1eq of ligand **69c**. The mixture was stirred at room temperature for 2h. Yellow crystal suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation. Yield: 45 %.

Synthesis of $[\text{M}\text{I}_2\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S-}i\text{Pr})_2\}]$ (M = Cd or Hg). A solution of 2-azabutadiene (113 mg, 0.318 mmol) in 4mL of 1:1 ethanol/dichloromethane was added to a solution of CdI₂ (116mg, 0.318 mmol) in 4 mL of ethanol. The resulting yellow solution was refluxed for 3h and then stirred for 1 day, after which the solvent was evaporated until there appeared a yellow solid. Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of methanol/chloroform solution of the dry yellow solid.

Synthesis of $[\text{CdI}_2\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S-}i\text{Pr})_2\}]$ C20: Yellow crystal. Yield 48%. UV-vis (CH_2Cl_2) [λ_{max} nm (ϵ): 269 (47800 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), 375 (33800 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Synthesis of $[\text{HgI}_2\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S-}i\text{Pr})_2\}]$ C21: Yellow crystal. Yield 44%. UV-vis (CH_2Cl_2) [λ_{max} nm (ϵ): 252 (59500 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), 378 (38800 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Synthesis of $[\text{HgBr}_2\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CCl}(\text{SPh})\}]$ C22: A mixture of **58** (175 mg, 0.5 mmol) and HgBr₂ (180 mg, 0.5 mmol) was refluxed in toluene for 15 min, and the solution was allowed to reach room temperature. After some days yellow crystal of C22 suitable for X-ray diffraction were formed and collected by filtration. Yield: 60%.

Annexe 1: Données cristallographiques pour les composés C5, C6, C6', C10, C11

	C5	C6 et C6'	C10	C11
Empirical formula	C ₅₉ H ₅₂ BCl ₂ CuF ₄ N ₂ S ₄	C ₉₈ H ₂₁ B ₂ ClCu ₂ F ₈ N ₄ S ₈	C ₆₂ H ₅₆ AgClN ₄ O ₄ S ₄	C ₂₁ H ₂₅ CuINS ₂
Formula weight	1138.52	1947.62	1192.67	545.98
Temperature	115(2) K	115(2) K	115(2) K	193(2) K
Wavelength	0.71069 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	Triclinic	monoclinic	
Space group	P21/c	P-1	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 20.460(5) Å, b = 19.188(5) Å, c = 27.954(5) Å, α = 90.000(5)° β = 93.531(5)° γ = 90.000(5)°	a = 10.8802(2) Å, b = 17.3252(3) Å, c = 26.6984(3) Å, α = 92.5040(10)° β = 99.9410(10)° γ = 94.0230(10)°	a = 16.29870(10) Å, b = 13.73410(10) Å, c = 29.4837(3) Å, α = 90° β = 121.52° γ = 90°	a = 9.3935(19) Å, b = 9.6540(19) Å, c = 13.689(3) Å, α = 101.92(3)° β = 96.52(3)° γ = 90.30(3)°
Volume	10954(4) Å ³	4936.94(14) Å ³	5625.86(8) Å ³	1206.3(4) Å ³
Z	8	2	4	2
Density (calculated)	1.381 Mg/m ³	1.310 Mg/m ³	1.408 Mg/m ³	1.503 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.703 mm ⁻¹	0.689 mm ⁻¹	0.606 mm ⁻¹	2.363 mm ⁻¹
F(000)	4704	2044	2464	544
Crystal size (mm ³)	0.45 x 0.20 x 0.10	0.14 x 0.10 x 0.04	0.25 x 0.15 x 0.10	0.20 X 0.20 X 0.10
Theta range for data collection	1.29 to 27.47°	1.45 to 27.51°	2.97 to 27.50°	2.18 to 25.00°
Index ranges	-26<=h<=26, -23<=k<=24, -66<=l<=36	-14<=h<=14, -22<=k<=22, -34<=l<=34	-21<=h<=21, -17<=k<=17, -38<=l<=38	-11<=h<=11, -10<=k<=10, 0<=l<=16
Reflections collected	46886	42351	25150	3965
Independent reflections	24959[R(int)=0.0490]	22515[R(int)=0.0581]	12897[R(int)=0.0479]	3965[R(int)=0.0000]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	24959 / 0 / 1316	22515/0/1144	12897/48/719	3965 / 0 / 239
Goodness-of-fit on F ²	0.908	1.123	0.993	1.062
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1205	R1 = 0.0652, wR2 = 0.1137	R1 = 0.0607, wR2 = 0.760	R1 = 0.0660, wR2 = 0.1716
R indices (all data)	R1 = 0.0860, wR2 = 0.1431	R1 = 0.0977, wR2 = 0.1288	R1 = 0.0773, wR2 = 0.0864	R1 = 0.0874, wR2 = 0.1821
Largest diff. peak and hole	0.553 and -0.688 e.Å ⁻³	0.560 and -0.439 e.Å ⁻³	0.431 and -0.575 e.Å ⁻³	2.124 and -1.190 e.Å ⁻³

Annexe 2: Données cristallographiques pour les composés C13, C14, C15, C16

	C13	C14	C15	C16
Empirical formula	C ₂₉ H ₂₅ CuINS ₂	C ₅₄ H ₆₆ Cu ₂ I ₂ N ₂ S ₄	C ₅₈ H ₅₀ BrCu ₂ N ₂ S ₄	C ₁₇ H ₁₅ Cl ₂ CuINS ₂
Formula weight	642.06	1252.21	1190.14	558.76
Temperature	173(2) K	115(2) K	115(2)K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	triclinic	Triclinic	Triclinic	
Space group	P-1	P-1	P-1	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.424(5) Å, b = 11.651(6) Å, c = 12.503(7) Å, α = 102.030 (12) β = 90.503 (11)° γ = 91.216(10)	a = 10.8502(3)Å, b = 11.8087(4)Å, c = 11.9111(3) Å, α = 102.1330(10)° β = 113.675(2)° γ = 96.6420(10)°	a = 9.2966(2) Å, b = 11.4990(2) Å, c = 12.5199(2) Å, α = 102.8540(10)° β = 90.8450(10)° γ = 91.1680(10)°	a = 11.432(2) Å, b = 12.804(3) Å, c = 16.851(3) Å, α = 111.76(3)° β = 103.19(3)° γ = 96.97(3)°
Volume	1342.2(13) Å ³	1331.92(7) Å ³	1304.33(4) Å ³	2171.6(8) Å ³
Z	2	1	1	4
Density (calculated)	1.589 Mg/m ³	1.561 Mg/m ³	1.515 Mg/m ³	1.709 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.137 mm ⁻¹	2.151 mm ⁻¹	2.547 mm ⁻¹	2.865 mm ⁻¹
F(000)	640	632	604	1088
Crystal size (mm ³)	0.30 x 0.30 x 0.20	0.12 x 0.10 x 0.10	0.25 x 0.15 x 0.12	0.20 x 0.20 x 0.10
Theta range for data collection	2.16 to 27.00°	1.81 to 27.55°	2.73 to 27.43°	2.26 to 26.00°
Index ranges	-12<=h<=12, -14<=k<=14, -15<=l<=15	-14<=h<=14, -15<=k<=15, -15<=l<=15	-12<=h<=12, -14<=k<=14, -16<=l<=16	-14<=h<=14, -15<=k<=15, -20<=l<=20
Reflections collected	38706	11646	19818	20215
Independent reflections	6331[R(int)=0.1057]	6098[R(int)=0.0299]	5913[R(int)=0.0422]	7987[R(int)=0.0417]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6331 / 0 / 370	6098 / 0 / 254	5913/0/309	7987 / 0 / 437
Goodness-of-fit on F ²	1.039	1.189	1.019	1.026
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.1171	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0807	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0761	R1 = 0.0532, wR2 = 0.1403
R indices (all data)	R1 = 0.0524, wR2 = 0.1171	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0937	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0799	R1 = 0.0784, wR2 = 0.1513
Largest diff. peak and hole	1.589 and -1.851 e.Å ⁻³	0.595 and -0.560 e.Å ⁻³	0.550 and -0.809 e.Å ⁻³	3.054 and -0.885 e.Å ⁻³

Annexe 3: Données cristallographiques pour les composés C18, C20

	C18	C20
Empirical formula	C ₅₄ H ₇₂ Br ₂ CuN ₂ S ₈	C ₁₄ H ₁₆ CdI ₂ NS
Formula weight	1293.20	481.16
Temperature	115(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	P2(1)
Unit cell dimensions	a = 10.4760(5) Å, b = 11.9864(5) Å, c = 12.9220(4) Å, α = 101.519(2)° β = 101.928(2)° γ = 108.867(2)°	a = 9.006(3)Å, b = 9.454(3)Å, c = 15.081(4) Å, α = 90° β = 101.587(6)° γ = 90°
Volume	1438.68(10) Å ³	1257.9(7) Å ³
Z	1	3
Density (calculated)	1.493 Mg/m ³	1.906 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.455 mm ⁻¹	3.495 mm ⁻¹
F(000)	667	688
Crystal size (mm ³)	0.12 x 0.02 x 0.02	0.30 x 0.20 x 0.20
Theta range for data collection	2.13 to 25.00°	1.38 to 27.00°
Index ranges	-13<=h<=13, -15<=k<=15, -16<=l<=16	-11<=h<=11, -11<=k<=12, -19<=l<=19
Reflections collected	38706	20417
Independent reflections	6331[R(int)=0.1057]	5390[R(int)=0.0273]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6331 / 0 / 370	5390 / 1 / 248
Goodness-of-fit on F ²	1.039	1.018
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.1171	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0774
R indices (all data)	R1 = 0.0524, wR2 = 0.1171	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0787
Largest diff. peak and hole	1.589 and -1.851 e.Å ⁻³	0.948 and -0.390 e.Å ⁻³

***Chapitre III:
Réactivité de 2-azabuta-1,3-diènes vis-à-vis de
Mn(I), Re(I) et Ru(II)***

III.1. Réactivités des ligands 2-azabutadiènes sur les complexes $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, $\text{ReCl}(\text{CO})_5$ et $\text{MnBr}(\text{CO})_5$

Les complexes carbonyles de rhénium renfermant les ligands dithioéthers ou ditopiques mixtes *N,S* ont été très largement étudiés dans la littérature.^{131,132} Au sein de notre équipe, les complexes *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{PhSCH}_2)_2\text{SiPh}_2\}]$ et *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{PhSCH}_2)_2\text{SiMe}(\text{vinyl})\}]$ ont ainsi été synthétisés et caractérisés structurellement.¹³³

Par contre, il existe très peu d'études relatives aux complexes carbonyles de manganèse renfermant les ligands mixtes *N,S*, comparativement à ceux de Re. A notre connaissance, seules deux équipes ont publié la synthèse d'une série de complexes de Mn(I) contenant des ligands mixtes *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{2\text{-(PhSCH}_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}]$,¹³⁴ et $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_7)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ ¹³⁵ caractérisés par diffraction des RX et par RMN du ⁵⁵Mn en solution.

A cause des propriétés photophysiques originales des complexes de Re(I) avec des ligands diimines,^{136,137} il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés de luminescence des 2-azabutadiènes ainsi que leurs complexes.

III.1.1. Synthèse et Caractérisation des complexes carbonylés de Re et Mn

Les complexes carbonylés de $[\text{MX}(\text{CO})_3\text{L}]$ (M = Mn ou Re, X = Cl ou Br et L = **68**, **13b-c**, **69a**, **70** et **71b**) ont été préparés en faisant réagir les ligands cités ci-dessus avec le dimère $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3\text{THF}]_2$ dans le dichlorométhane à température ambiante ou avec le précurseur mononucléaire $\text{MX}(\text{CO})_5$ (M = Mn ou Re ; X = Br ou Cl) dans le chloroforme à 50°C (Schéma 56). Les complexes mononucléaires *fac*- $[\text{MX}(\text{CO})_3\text{L}]$ ont été isolés sous forme de cristaux rouges stables à l'air avec des rendements de 70 à 80% par rupture du pont $\mu_2\text{-Br}$ ou non substitution thermique de deux carbonyles de $\text{MX}(\text{CO})_5$.

¹³¹ a) Progress in Inorganic chemistry

b) Murray *Chem. Rev.* **1981**, 81, 365

¹³² Wu G., Glass D. R., May D., Watson W. H., Wiedenfeld D., Richmond M. G., *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4993

¹³³ Knorr M., Guyon F., Jourdain I., Kneifel S., Frenzel J., Strohmam C., *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 455

¹³⁴ Skelton B. W., Tolhurst V. A., White A. H., Willims A. M., Wilson A. J. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 674, 38

¹³⁵ Retting S. J., Storr A., Trotter J., *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 2391

¹³⁶ Sacksteder L., Zipp A.P., Brown E.A., Streich J., Demas J.N., DeGraff B.A., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4335.

¹³⁷ a) Schanze K.S., MacQueen D.B., Perkins T.A., Cabana L.A., *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 122, 63.

b) Kirgagan R.A., Sullivan P.B., Rillema D.P., *Top. Curr. Chem.*, **2007**, 281, 45.

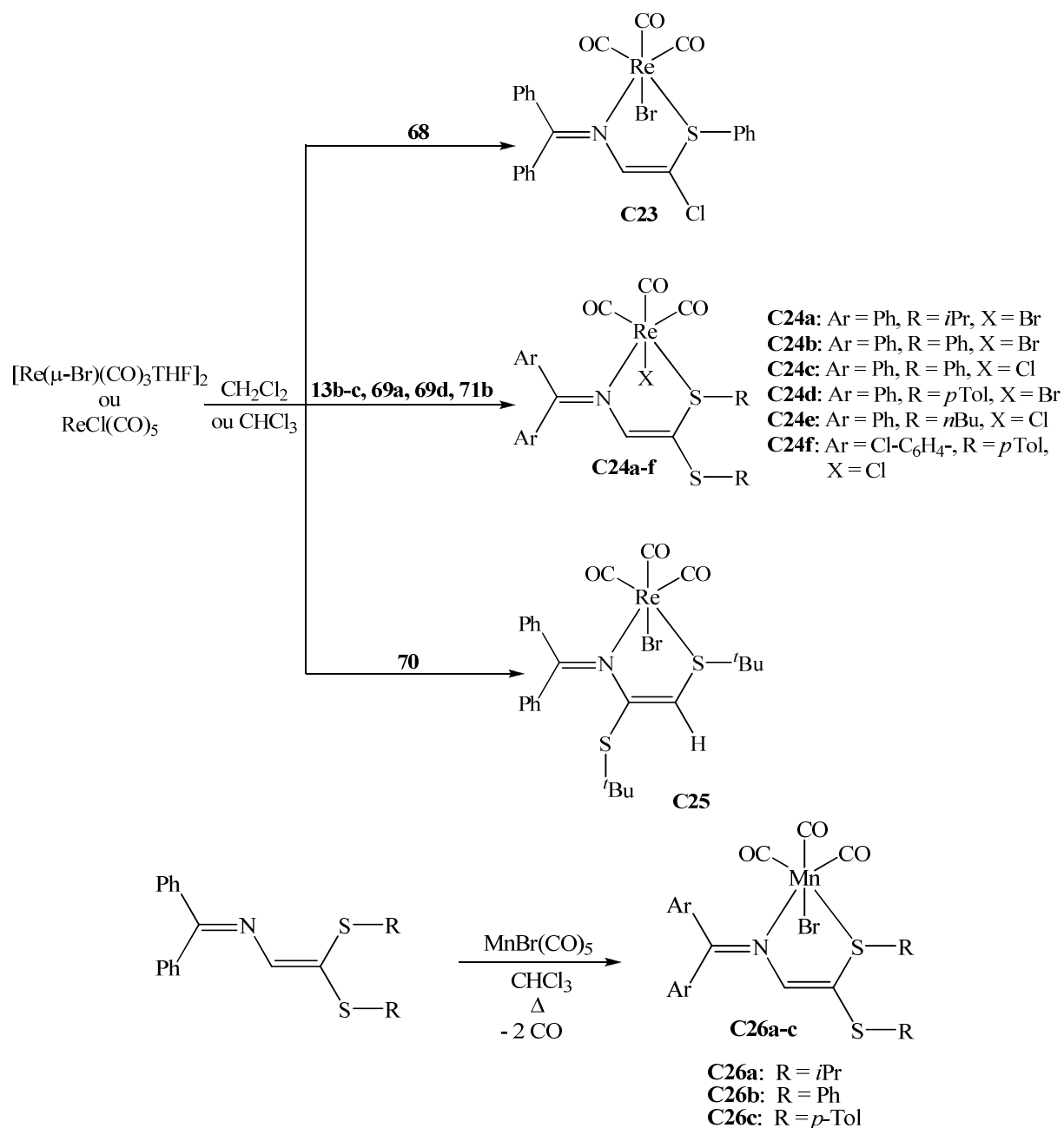


Schéma 56

Le suivi par spectroscopie IR de l'avancement des réactions réalisées montre la disparition de bandes de vibrations $\nu_{(\text{CO})}$ associées aux complexes initiaux $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3\text{THF}]_2$ ou $\text{MX}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mn}$ ou Re ; $\text{X} = \text{Br}$ ou Cl) et l'apparition des trois bandes intenses dues à la formation de complexes *fac*- $[\text{MX}(\text{CO})_3\text{L}]$ **C23**, **C24a-f**, **C25** et **C26a-c**. La figure 59 montre la superposition de trois bandes $\nu_{(\text{CO})}$ (2034 ; 1941 et 1903 cm^{-1}) associées au complexe **C24c** avec les bandes du précurseur $\text{ReCl}(\text{CO})_5$. On a constaté que la variation du substituant terminal sur le soufre ne change pas significativement la fréquence de $\text{C}\equiv\text{O}$.

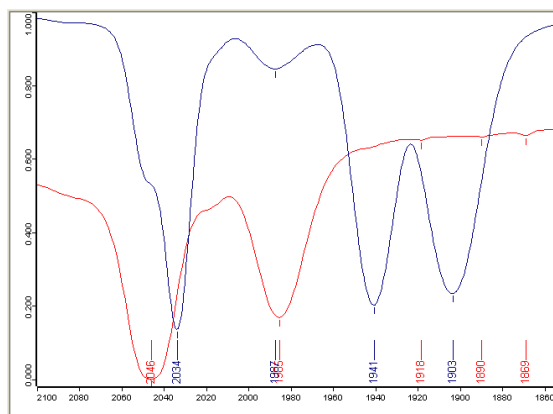


Figure 59: Spectres IR comparatifs de $\text{ReCl}(\text{CO})_5$ (rouge) et du $\text{fac-}[\text{ReCl}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SPh})_2\}]$ (bleu)

Les différentes valeurs des bandes d'élongation CO pour tous ces complexes sont rassemblées dans le tableau 24 et sont similaires à celles observés pour les complexes $\text{fac-}[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{PhSCH}_2)_2\text{SiPh}_2\}]$ ¹¹⁹ et $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{dithioéther})]$ $[\text{MX}(\text{CO})_3(\text{diselénioéther})]$ (M = Mn, Re; X = Cl, Br et I).^{138,139,140}

Composés	$\nu_{(\text{CO})}$
$\text{fac-}[\{\text{ReBr}(\text{CO})_3\}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CClSPh})]$ (C23)	2036, 1945, 1907
$\text{fac-}[\{\text{ReBr}(\text{CO})_3\}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SPr}^i)_2)]$ (C24a)	2031, 1937, 1898
$\text{fac-}[\{\text{ReBr}(\text{CO})_3\}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SPh})_2)]$ (C24b)	2033, 1938, 1905
$\text{fac-}[\{\text{ReCl}(\text{CO})_3\}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SPh})_2)]$ (C24c)	2034, 1940, 1903
$\text{fac-}[\{\text{ReBr}(\text{CO})_3\}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S-}p\text{Tol})_2)]$ (C24d)	2031, 1937, 1904
$\text{fac-}[\{\text{ReCl}(\text{CO})_3\}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S-}n\text{Bu})_2)]$ (C24e)	2032, 1939, 1899
$\text{fac-}[\{\text{ReCl}(\text{CO})_3\}\{p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S-}p\text{Tol})_2]$ (C24f)	2033, 1942, 1904
$\text{fac-}[\{\text{ReBr}(\text{CO})_3\}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{SBU}^i)=\text{CH}(\text{SBU}^i))]$ (C25)	2031, 1936, 1899
$\text{fac-}[\{\text{MnBr}(\text{CO})_3\}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SPr}^i)_2)]$ (C26a)	2032, 1956, 1916
$\text{fac-}[\{\text{MnBr}(\text{CO})_3\}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SPh})_2)]$ (C26b)	2031, 1952, 1923
$\text{fac-}[\{\text{MnBr}(\text{CO})_3\}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S-}p\text{Tol})_2)]$ (C26c)	2033, 1956, 1922

Tableau 24: Infrarouge (région de CO)

¹³⁸ Connolly J., Goodban G. W., Reid G., Slawin A. M. Z., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2225

¹³⁹ Connolly J., Maxwell K. D., Reid G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3833

¹⁴⁰ Bhargava S. K., Abel E. W., Bhatti M., Kite K., Mazid M. A., Oreel K. G., Sik V., Williams B. L., Hursthouse M. B., MaliK K. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2065

Il est bien connu que la coordination d'un ligand thioéther à un centre métallique conduit à la formation d'isomères à cause d'une inversion des doublets non liants de l'atome de soufre.¹⁴¹ Des études antérieures sur les complexes *fac*-[MX(CO)₃(dithioéther)] (M = Mn, Re; X = Cl, Br et I) ont montré qu'il existe plusieurs isomères possibles (invertomère) (mésos et DL) en solution (Schéma 57a)¹⁴² et *fac*-[MX(CO)₃(diimine)] (M = Mn, Re; X = Cl, Br et I) des isomères *cis*-méri-dional et facial.¹⁴³

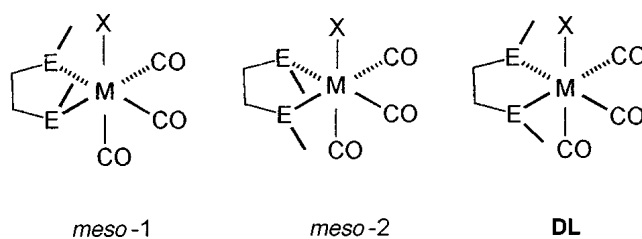


Schéma 57a

Notons également que dans les complexes chélates avec des ligands dissymétriques deux formes énantiomères sont présentes (Schéma 57b).

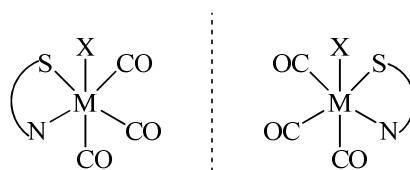


Schéma 57b

Dans ce mémoire nous ne présenterons pas une étude détaillée des composés par RMN car nous n'avons examiné qu'une partie des complexes et à la température ambiante seulement.

Les signaux des protons $CH(CH_3)_2$ dans les spectres de RMN ¹H du ligand $Ph_2C=N-CH=C(SPr^i)_2$ (**13b**) libre apparaissent sous forme de multiplets entre 4.14-4.07 ppm et 3.44-3.35 ppm. Par contre dans le complexe de Mn **C24a** ils se présentent sous forme des signaux élargis indiquant l'existence de plusieurs isomères en solution à température ambiante. Ce même phénomène a été constaté sur les spectres de trois complexes de Mn. Un comportement similaire avait déjà été mis en évidence pour la série de complexes *fac*-[MnX(CO)₃{(RSCH₂)₂SR}] (X = Cl, Br ou I, R = Me ou Ph).¹³⁸ Les spectres de RMN des dérivés du manganèse apparaissent plus complexes, en raison des processus dynamiques

¹⁴¹ Hope E. G., Levason W., *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 109

¹⁴² Bhargava S. K., Abel E. W., Bhatti M. M., Mazid M. A., Orrell K. G., Sik V., Hursthouse M. B., Mali K. K. M., *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 373

¹⁴³ Staal L. H., Oskam A., Vrieze K., *J. Organomet. Chem.* **1979**, 170, 235

résultant de l'abaissement de la barrière d'énergie de l'inversion pyramidale du soufre induite par le centre Mn(I) et de la présence d'un moment quadripolaire associé au noyau Mn(I = 5/2).

Tous les complexes **C23-C26a-c** ont été caractérisés par diffraction des RX sauf **C24d** où nous n'avons pas pu isoler les cristaux appropriés. La composition de ce dernier a été confirmée par spectrométrie de masse. Son pic moléculaire a été observé en mode négatif à $m/z = 802.1$ (calculé : 801).

III.1.2. Etudes cristallographiques des composés C23-C26

Des études radiocristallographiques ont permis de confirmer la structure des complexes **C23-C26a-c** présentés dans le schéma 56. Les monocristaux de ces composés ont été obtenus par recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/heptane ou CHCl₃/heptane. Tous les complexes ont globalement les mêmes caractéristiques structurales. Les centres Re(I) sont géométriquement octaédriques déformés coordonnés à trois atomes de carbone du carbonyle avec un rangement facial, un atome de chlore ou de brome et les atomes d'azote et du soufre des ligands azabutadiènes avec lesquels le métal forme un cycle de cinq chaînons. Les distances Re-X [X = Br, 2.62(4) Å et X = Cl, 2.49(15) Å] varient très peu dans ces complexes et sont semblables à la distances Re-Br [2.6293(11) Å] du complexe chélate *fac*-[ReBr(CO)₃{(PhSCH₂)₂SiPh₂}]¹¹⁹ et Re-Cl [2.493(3) Å] de *fac*-[ReCl(CO)₃(L)] (L = 2,7-diméthyl-naphthyridine).¹⁴⁴ Les longueurs des liaisons Re-N pour **C23** [2.266(3) Å], **C24a** [2.2493(19) Å], **C24b** (2.252 Å), **C24c** [2.247(5) Å], **C24e** [2.259(4) Å], **C24f** [2.259(5) Å], **C25** [2.258(3) Å] sont semblables dans tous nos complexes étudiés mais elles sont plus grandes que celles trouvées dans les complexes iminiques *fac*-BrRe(CO)₃{N,S-2,3-bis(méthylthio)pyrrolo[1,2-a]benzimidazol-1-one} (Re-N = 2.191(7) Å).¹¹⁸ La liaison C=N des ligands chélatants **13b**, **13c**, **68**, **69a**, **69d**, **71b**, de l'ordre de 1.29 Å, est plus courte que dans les complexes où elle est de 1.32 Å. Cette différence est probablement due à l'écartement du cycle benzénique à l'approche du ligand CO. La distance Re-S(1) de l'ordre de 2.46 Å est un peu plus courte que la distance moyenne Re-S de l'ordre de 2.50 Å rencontrée dans d'autres complexes de Re(I) avec des ligands thioéthers^{119,145,146}, probablement à cause de la rigidité de la chaîne azadiène C=N-CH=C.

¹⁴⁴ Andrews M., Laye R. H., Pope S. J. A., *Transition Met. Chem.* **2009**, 34, 493

¹⁴⁵ Peindy N. H., Guyon F., Jourdain I., Knorr M., Schildbach D., Strohmamann C., *Organometallics* **2006**, 25, 1472

La substitution de l'atome de brome par le chlore n'affecte pas de manière significative les longueurs Re-N et Re-S. Les angles S(1)-Re-N(1) de 80.40(12) et 80.42(12) sont quasi les mêmes quand on change l'halogène.

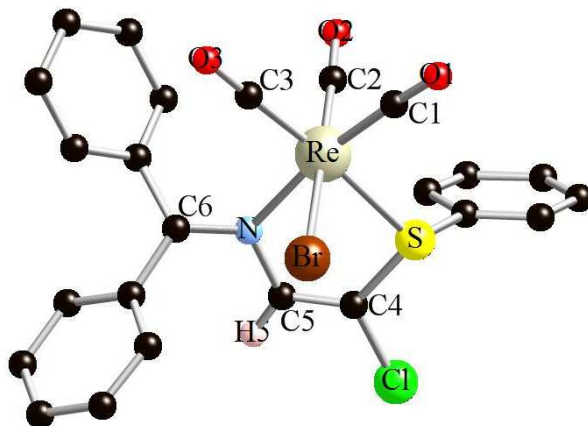


Figure 60 : Structure moléculaire du complexe C23

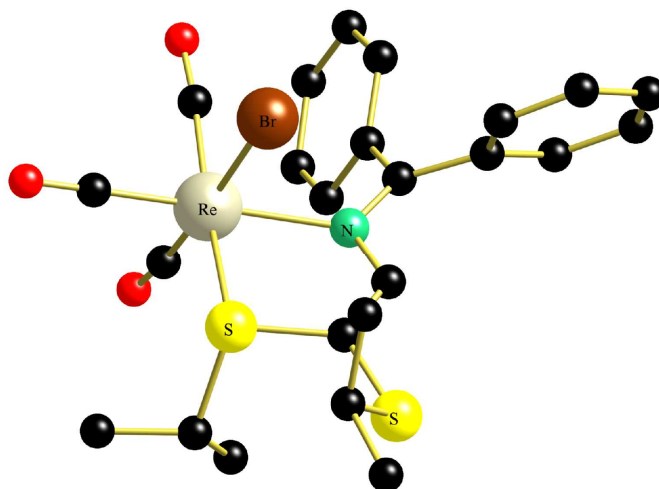


Figure 61 : Structure moléculaire du complexe C24a

¹⁴⁶ Clement S., Guyard L., Knorr M., Villafane F., Strohmam C., Kubicki M. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5052

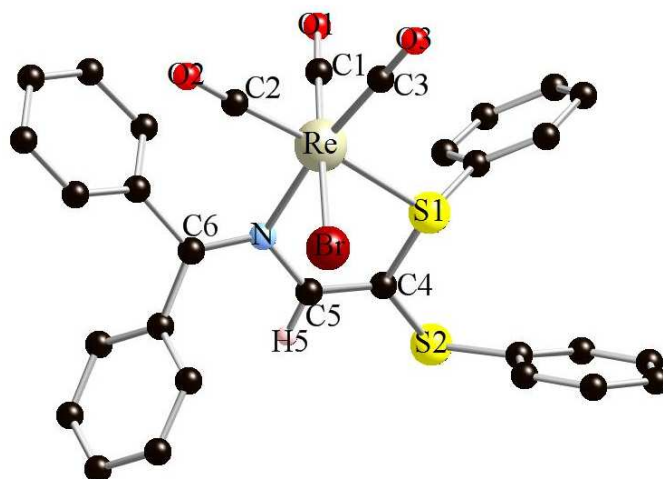


Figure 62 : Structure moléculaire du complexe C24b

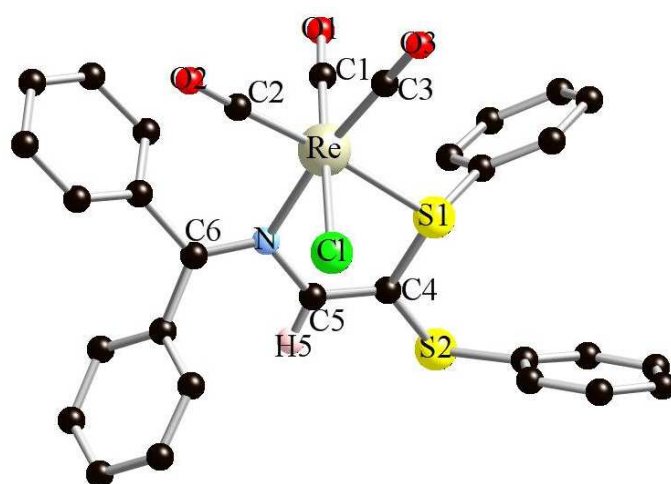


Figure 63 : Structure moléculaire du complexe C24c

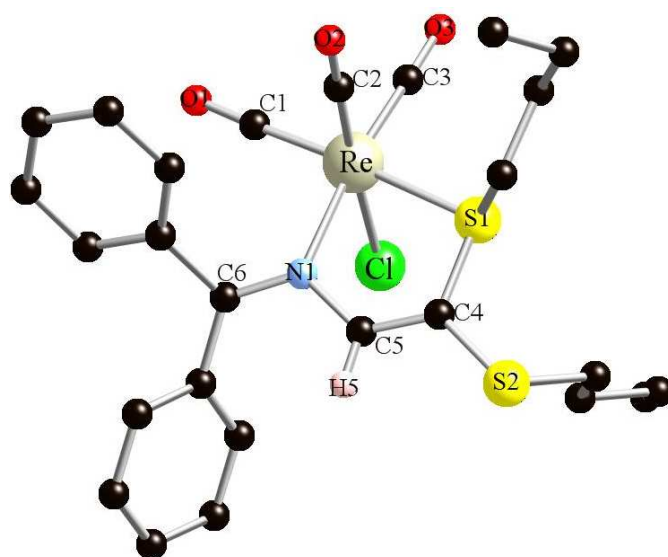


Figure 64 : Structure moléculaire du complexe C24e

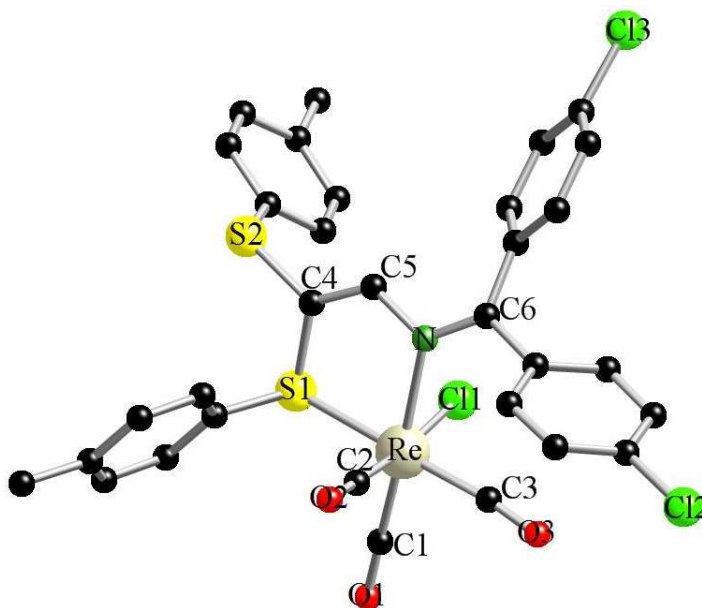


Figure 65 : Structure moléculaire du complexe C32f

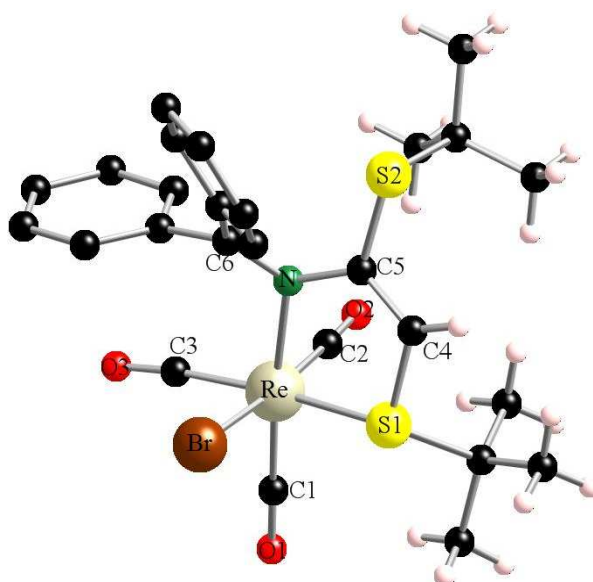


Figure 66 : Structure moléculaire du complexe C25

	C23 X = Br	C24a X = Br	C24b X = Br	C24c X = Cl	C24e X = Cl	C24f X = Cl	C25 X = Br
Re-X	2.6269(7)	2.6292(4)		2.4951(17)	2.4875(11)	2.4803(15)	2.621(4)
Re-C(1)	1.923(6)	1.901(3)		1.891(7)	1.936(5)	1.904(8)	1.898(4)
Re-C(2)	1.905(7)	1.907(3)		1.939(6)	1.903(5)	1.912(6)	1.944(4)
Re-C(3)	1.930(7)	1.925(3)		1.933(6)	1.921(5)	1.933(6)	1.918(5)
Re-N	2.269(5)	2.2493(19)	2.252	2.247(5)	2.259(4)	2.259(5)	2.258(3)
Re-S(1)	2.4647(16)	2.4585(7)	2.455	2.4598(15)	2.4557(11)	2.4640(14)	2.4756(10)
C(4)-N	1.334(8)	1.310(3)	1.321	1.321(7)	1.332(6)	1.308(7)	1.324(5)
N-C(5)	1.408(8)	1.414(3)	1.413	1.411(7)	1.406(5)	1.412(7)	1.430(5)

C(5)-C(6)	1.325(9)	1.337(3)	1.340	1.340(8)	1.326(6)	1.343(9)	1.341(6)
C(6)-S(1)	1.765(6)	1.775(2)	1.785	1.774(6)	1.770(4)	1.772(6)	1.751(4)
C(6)-S(2)		1.759(2)	1.753	1.760(6)	1.756(4)	1.767(6)	
C(6)-Cl	1.738(6)						
S(1)-C(7)-	1.805(6)	1.841(3)	1.805	1.797(6)	1.826(5)	1.772(6)	1.884(4)
S(2)-C(30)		1.842(3)	1.776	1.778(6)	1.824(4)	1.771(6)	
S(2)-C(5)							1.779(4)
N-Re-S(1)	80.41(13)	79.63(5)	80.546	80.40(12)	79.81(9)	80.42(12)	78.29(8)
X-Re-S(1)	81.06(4)	82.14(2)	81.256	81.33(6)	82.57(4)	81.14(5)	81.70(2)
X-Re-N	80.82(13)	80.26(5)	81662	80.67(13)	80.69(9)	79.30(12)	83.57(8)
Re-N-C(4)	125.0(4)	124.34(16)		125.7(4)	125.8(3)	125.0(4)	121.8(3)
Re-N-C(5)	115.0(4)	115.49(14)	115.108	115.4(3)	114.2(3)	115.5(4)	116.4(2)
Re-S(1)-C(6)	97.7(2)	100.09(8)		99.52(19)	99.05(15)	99.4(2)	98.96(15)
Re-S(1)-C(7)	117.4(2)	116.44(9)		113.5(2)	112.28(15)	112.32(18)	
S(1)-C(6)-S2		119.15(13)		121.4(3)	118.2(2)	118.3(4)	
S(1)-C(6)-Cl	114.8(4)						
N-C(5)-S(2)							119.5(3)

Tableau 25: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés

Le changement du centre métallique Re(I) par Mn(I) n'apporte pas de modifications significatives à la structure globale de ces composés. Les structures cristallographiques des complexes **C26a-c** sont globalement isostructurales à celles des composés **C23-C25**. Les distances Mn-S [2.340(9), 2.3454(7) et 2.3227(6) Å] sont évidemment inférieures à celles observées pour les complexes **C23-C25** (tableau 25). Elles le sont aussi pour des complexes contenant des ligands bidentate S-donneur tels que [MnBr(CO)₃(MeS(CH₂)₂SMe)] (Mn-S = 2.3633(9), 2.3698(9) Å) et [MnBr(CO)₃(PhS-(CH₂)₂SPh)] (Mn-S = 2.362(2) Å).¹²² Cette différence peut être attribuée à la flexibilité des ligands utilisés pour former les complexes ci-dessus cités dans la littérature. Les liaisons Mn-N [2.137(2), 2.1142(19) et 2.1565(17) Å] sont légèrement plus longues que les longueurs Mn-N observées dans les complexes *fac*-[MnBr(CO)₃{2-(PhSCH₂)C₅H₄N}] (2.083(2) Å)¹²⁰ et MnBr(CO)₃(N-N) (N-N = *N,N'*-dicyclohexylethylenediimine) (2.050(15), 2.057(14) Å).¹⁴⁷ Les angles N-Mn-S(1) pour **C26a-c** sont de 82.95(7), 83.68(6) et 83.43(5)° respectivement. Ces angles sont semblables à ceux trouvés par Skelton et *coll.*¹²⁰ mais plus ouverts que ceux des complexes **C23-C25** (80.4°) en raison probable des contraintes moins importantes exercées par le manganèse dans le cycle à cinq chaînons.

¹⁴⁷ Graham G. J., Akridge D., Sheldrick B., *Cryst. Struct. Commun.* **1977**, 6, 571

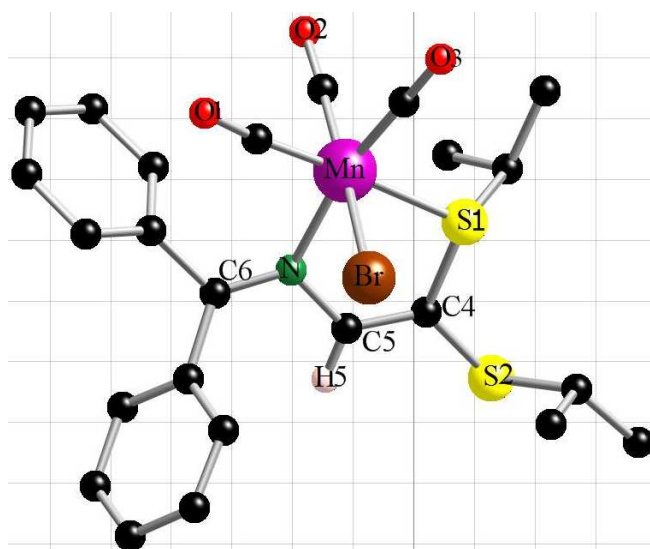


Figure 67 : Structure moléculaire du complexe C26a

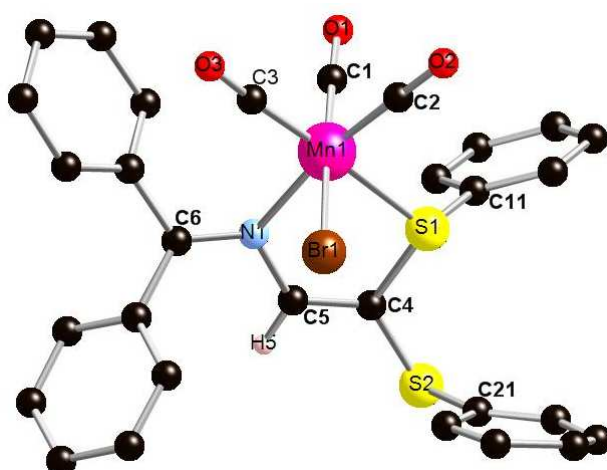


Figure 68 : Structure moléculaire du complexe C26b

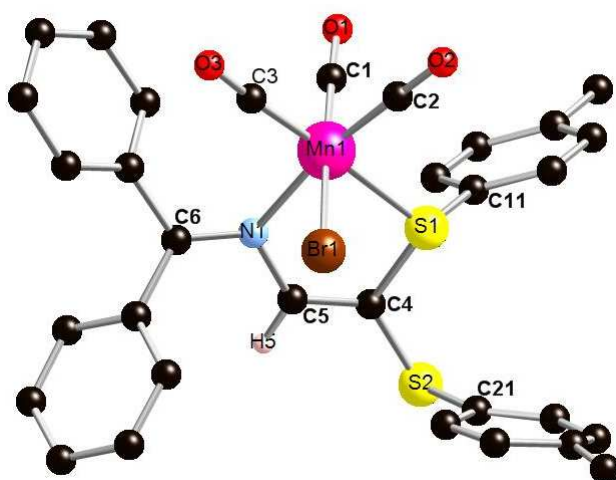


Figure 69 : Structure moléculaire du complexe C26c

	C26a	C26b	C26c
Mn-Br	2.5348(6)	2.5326(4)	2.5289(4)
Mn-C(1)	1.813(4)	1.816(3)	1.793(2)
Mn-C(2)	1.796(3)	1.808(3)	1.793(2)
Mn-C(3)	1.801(3)	1.801(3)	1.828(2)
Mn-N	2.137(2)	2.1142(19)	2.1565(17)
Mn-S(1)	2.3402(9)	2.3454(7)	2.3227(6)
C(6)-N	1.311(4)	1.312(3)	1.321(3)
C(5)-N	1.411(4)	1.407(3)	1.408(3)
C(5)-C(4)	1.333(4)	1.342(4)	1.333(3)
C(4)-S(1)	1.767(3)	1.768(3)	1.767(2)
C(4)-S(2)	1.759(3)	1.756(3)	1.764(2)
S(1)-C(11)	1.839(3)	1.786(3)	1.787(2)
S(2)-C(21)	1.837(3)	1.772(3)	1.791(2)
Br-Mn-S(1)	83.93(2)	83.44(2)	84.079(17)
Br-Mn-N	82.85(7)	83.28(6)	83.43(5)
N-Mn-S(1)	82.95(7)	83.68(6)	83.43(5)
Br-Mn-C(1)	87.48	88.53(8)	86.47(7)
Mn-N-C(5)	114.43(19)	115.01(16)	114.08(13)
Mn-S(1)-C(4)	99.42(10)	99.03(9)	99.27(7)
S(1)-C(4)-S(2)	120.09(18)	122.83(15)	117.70(12)
C(6)-N-Mn	125.6(2)	126.80(17)	125.41(14)

Tableau 26 : Longueurs de liaison (Å) et Angles (°) sélectionnés

III.1.3. Etude des propriétés luminescentes de C23, C24a et C24f

Après excitation à 360 et 450 nm de **68** et **C23** en solution dans le dichlorométhane à température ambiante, les maxima d'émission ont été observés à 450 et 617 nm, respectivement (Figure 70). Des émissions dans une gamme spectrale semblable ont été observées pour les complexes *fac*-XRe(CO)₃(α -diimine) et ont été attribuées à une émission à partir d'un état excité MLCT.^{148,149}

¹⁴⁸ Schanze K. S., MacQueen D. B., Perkins T. A., Cabana L. A., *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 63

¹⁴⁹ Sacksteder L., Zipp A. P., Brown E. A., Streich J., Demas J. N., DeGraff B. A., *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4335

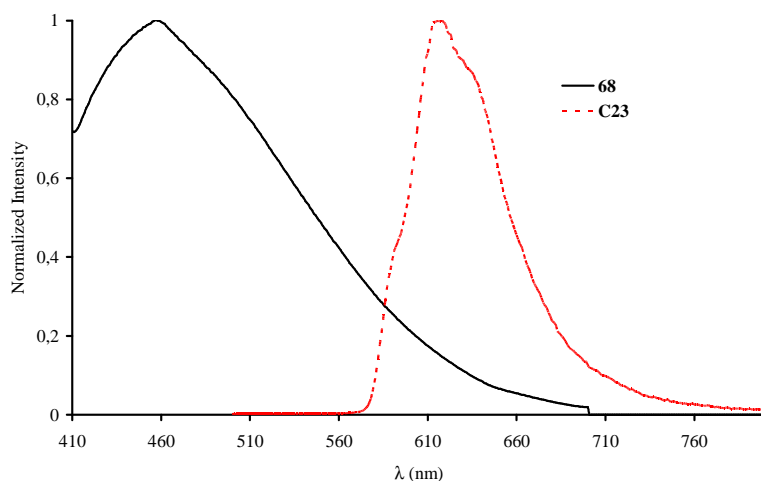


Figure 70 : Spectres d'émission normalisés du ligand **68** et **C23** mesurés dans CH_2Cl_2 à 298 K

Dans les mêmes conditions que ci-dessus, l'excitation du ligand **13b** à 290 nm se traduit par une émission à 420 nm, tandis que lors de l'excitation à la même longueur d'onde de son complexe **C24a** aucune émission n'est détectée. En excitant **C24a** à 370 nm, une émission est observée à 500 nm (Figure 71). L'émission dans cette région spectrale est caractéristique d'une bande de transfert de charge du rhénium vers le ligand.¹⁴⁸

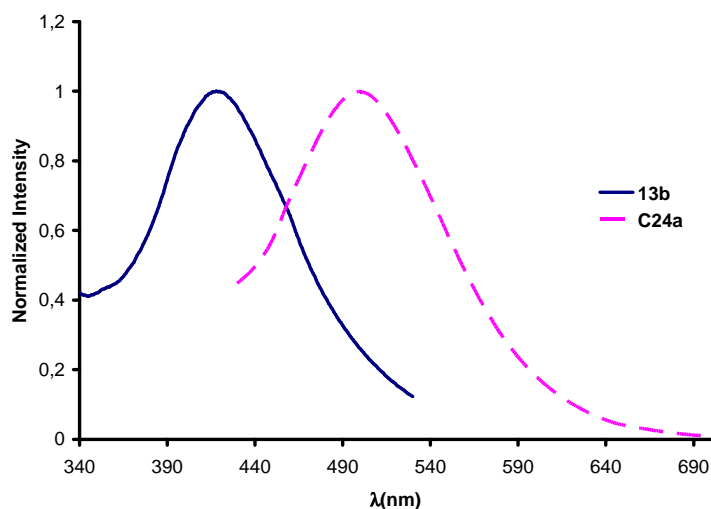


Figure 71: Spectres d'émission normalisés du ligand **13b** et **C24a** mesurés dans CH_2Cl_2 à 298K

A l'état solide, l'excitation à 470 nm de **C24a** se traduit par une émission à 549, 630 nm et un épaulement à 649 nm, indiquant la présence de plusieurs niveaux d'énergie émetteurs et l'attribution dans ce cas s'avère difficile.

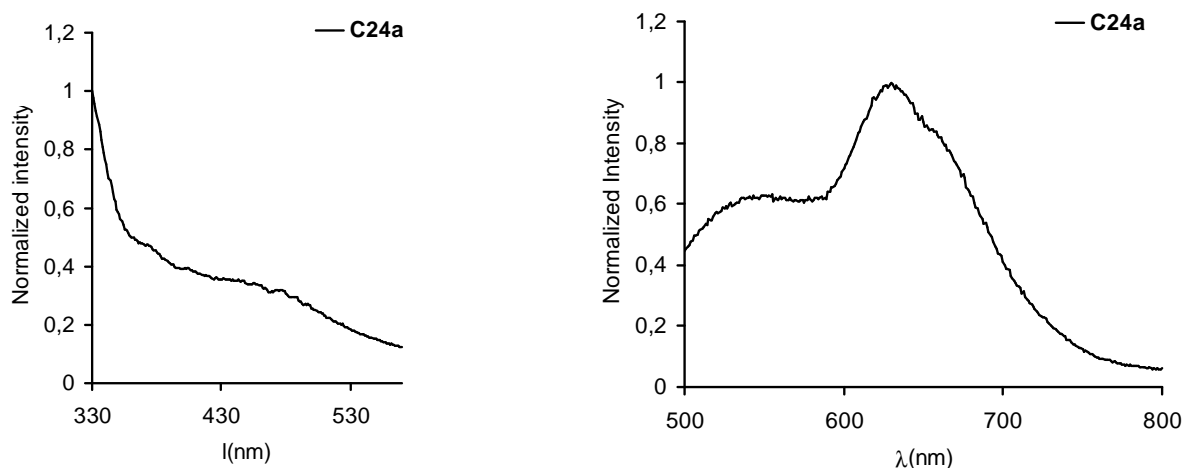


Figure 72: Spectres normalisés d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de **C24a** en phase solide à 298 K

La figure 73 présente le spectre d'émission de **C24f** en solution dans le dichlorométhane. Cette émission est indépendante de la longueur d'onde d'excitation. Il n'y a donc qu'un seul niveau d'énergie émetteur. Le spectre d'émission du ligand **71b** n'a pas été réalisé, mais en se basant sur l'émission du ligand **69a** qui ne possède pas des chlores en position para des noyaux benzéniques et présente un maximum d'émission à 438 nm, on peut affirmer que l'émission du **C24f** est probablement due à une transition de transfert de charge.

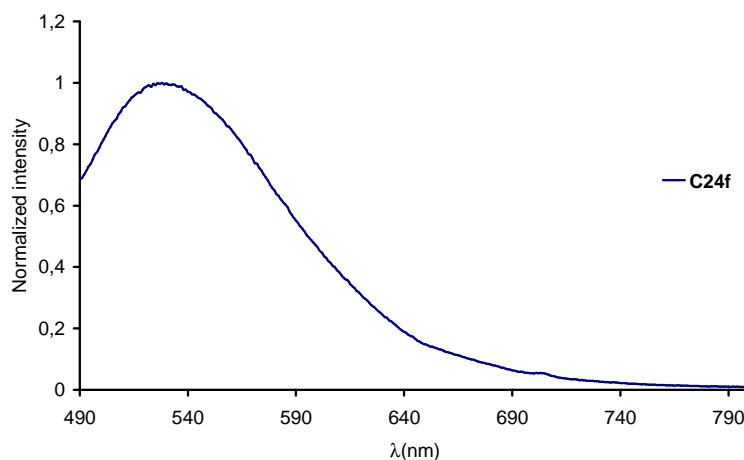


Figure 73: Spectre d'émission normalisé de **C24f** mesuré dans CH_2Cl_2 à 298 K ($\lambda_{\text{excit}} = 370 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 488 \text{ nm}$)

Contrairement à ce qu'on observe en solution, à l'état solide l'émission de **C24f** à 566 nm après une excitation à 250 nm est dépendante de la longueur d'onde d'excitation, ce qui reflète l'existence de plusieurs niveaux d'énergie émetteurs. Il est fort probable que cette émission à 566 nm est une bande de transfert de charge. De même, il est nécessaire d'enregistrer le spectre du ligand seul à l'état solide pour confirmer cette hypothèse.

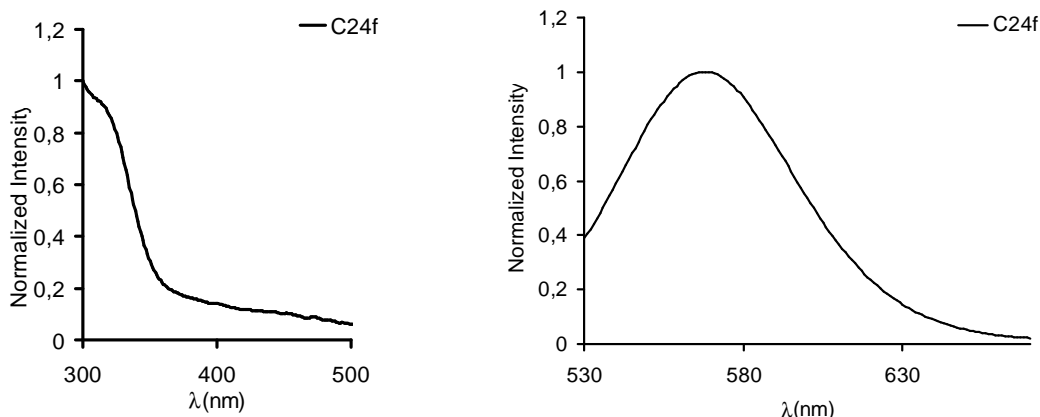


Figure 74: Spectres normalisés d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de **C24f** en phase solide à 25°C

III.2. Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{ReOTf}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SPh})_2\}]$ (**C27**)

Le complexe **C27** a été synthétisé en faisant réagir le complexe $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SPh})_2\}]$ (**C24c**) avec 1,1 équivalent du triflate d'argent dans le dichlorométhane à température ambiante. Le mélange est agité toute une nuit, puis filtré. Le filtrat est concentré, une couche d'éther diéthylique est ajoutée, puis on refroidit à -20°C . **C27** est isolé après 24h sous forme des cristaux de couleur orange stables à l'air.

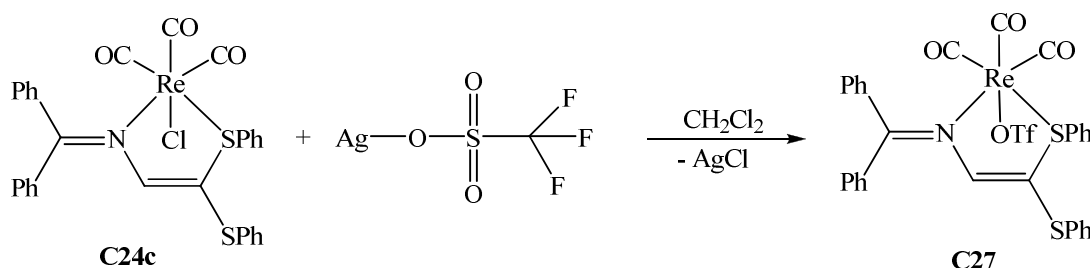


Schéma 58

C27 a été caractérisé par IR et diffraction des rayons RX. Les vibrations caractéristiques $\nu_{(\text{SO})}$ apparaissent à 1327 (s), 1232 (m), 1191 (m), 1073 (w), 1000 (m).

L'étude de la structure révèle que le composé **C27** cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$. La sphère de coordination autour de Re(I) est constituée par un atome d'azote, un atome de soufre du ligand, trois atomes de carbone de CO et un atome d'oxygène de l'anion triflate. La longueur de la liaison Re-N [2.230(5) Å] est plus courte que celle trouvée dans le complexe **C24c** [2.247(5) Å]. La distance Re-S [2.4634(17) Å] est identique à celle de **C24c**. L'angle N-Re-S(3) [79.90(14) Å] est le même que dans le complexes **C24c** [80.40(12) Å].

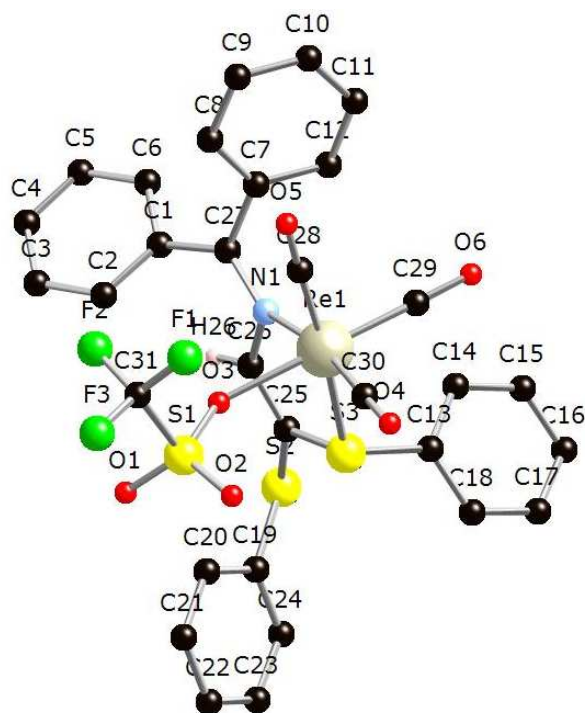


Figure 75 : Structure moléculaire du complexe C32

Distances (Å)		Angles (°)	
Re(1)-N(1)	2.230(5)	N(1)-Re(1)-O(3)	74.69(19)
Re(1)-O(3)	2.200(5)	N(1)-Re(1)-S(3)	79.90(14)
Re(1)-S(3)	2.4634 (17)	O(3)-Re(1)-S(3)	79.48(14)
N(1)-C(27)	1.332(8)	Re(1)-S(3)-C(25)	99.0(2)
N(1)-C(26)	1.421(8)	Re(1)-N(1)-C(26)	115.8(4)
C(25)-S(2)	1.750(7)	Re(1)-O(3)-S(1)	135.6(3)
C(25)-S(3)	1.776(7)	S(2)-C(25)-S(3)	117.7 (4)
C(31)-S(1)	1.817(8)	C(26)-N(1)-C(27)	116.5(5)
C(25)-C(26)	1.340(9)	C(27)-N(1)-Re(1)	125.1(4)

Tableau 27 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés pour C32

III.3. Réactivités du ligand diazine $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2$ (**64**) sur les complexes $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$ et $\text{ReCl}(\text{CO})_5$

Des études préalables de Calderazzo et coll.¹⁵⁰ ont montré qu'il était possible d'obtenir des composés $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{E}_2\text{R}_{2n})]$ ($n = 1, \text{E} = \text{S}; n = 2, \text{E} = \text{P}$) en faisant réagir le dimère $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$ avec le ligand $\text{R}_n\text{E}-\text{ER}_n$ dans le toluène. Dans le but de synthétiser des complexes homobimétalliques $[\text{Re}_2\text{X}_2(\text{CO})_6(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2)]$ (**C28a**: $\text{X} = \text{Br}$ et **C28b**: $\text{X} = \text{Cl}$), nous avons fait réagir le dimère de rhénium avec deux équivalents de **64** dans le dichlorométhane à température ambiante ou deux équivalents du monomère $\text{ReCl}(\text{CO})_5$ avec un équivalent de **64** dans le chloroforme à 50°C (Schéma 59). Les complexes **C28a-b** de couleur jaune stables à l'air ont été isolés après recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2 /heptane ou CHCl_3 /heptane avec des rendements de 81%.

Les complexes métalliques avec la benzophénone azine comme ligand sont assez rares dans la littérature.¹⁵¹ Un exemple est le complexe *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\eta^1\text{-Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2)(\text{CO})]$, avec la diazine agissant comme ligand monodentate.¹⁵² Ce mode de coordination a été également confirmé par une structure du complexe $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}(\eta^1\text{-Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2)]$.¹⁵³

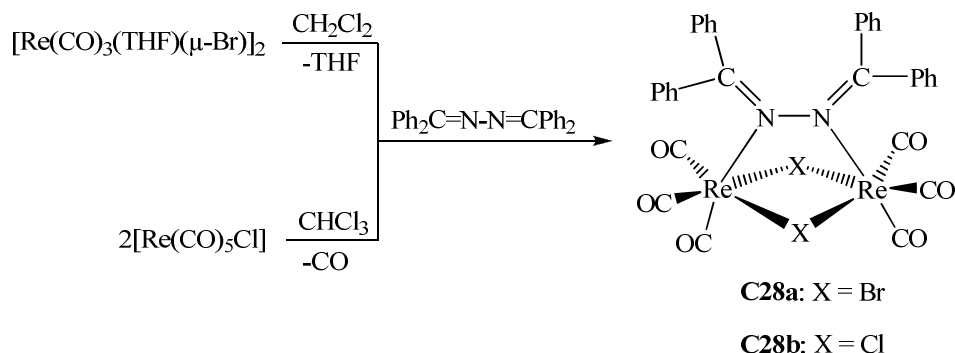


Schéma 59

Le suivi par spectroscopie IR de la formation de **C28a** et **b** montre la disparition des bandes de vibrations $\nu_{(\text{CO})}$ associées aux complexes initiaux $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$ et $\text{ReCl}(\text{CO})_5$. Les deux bandes du précurseur à 2032 et 1922 ou 2046 et 1985 cm^{-1} sont remplacées 2h après par quatre nouvelles bandes (tableau 28).

¹⁵⁰ Korp J., Bernal I., Atwood L. J., Calderazzo F., Vitali D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1492

¹⁵¹ Stapfer C. H., D'Andrea R. W., *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1224

¹⁵² Fornies J., Menjon B., Cassani M. M., Gomez N., Tomas M., *Organometallics* **1992**, 11, 1187

¹⁵³ Bordoni S., Busetto L., Cassani M. M., Albano V. G., Sabatino P., *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 222, 267

Composés	V(CO)			
	$[(OC)_3Re(\mu-Ph_2C=N-N=CPh_2)(\mu-Br)_2Re(CO)_3]$	2043	2030	1936
$[(OC)_3Re(\mu-Ph_2C=N-N=CPh_2)(\mu-Cl)_2Re(CO)_3]$	2044	2031	1936	1913

Tableau 28

III.3.1. Etude structurale de C28a et C28b

L'étude de la structure des composés **C28a** et **C28b** révèle que ces derniers cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/c$. Comme l'indique la figure 76, le motif de base du complexe dinucléaire de départ est aussi présent dans la structure du solide **C28**. L'unité asymétrique du treillis monoclinique contient une molécule du complexe dinucléaire et une molécule du solvant CH_2Cl_2 . La structure moléculaire de **C28b** (Figure 77) est tout à fait semblable à une série de complexes de type $[(CO)_3Re(\mu-E-E)(\mu-Br)_2Re(CO)_3]$ ($E = SePh$,¹⁵³ SPh ,^{154a} SMe ,^{154b} $TePh$,^{154c} PPh_2 ,^{154d} $SbPh_2$ ^{154e}). La structure se compose de deux centres métalliques Re(I) pseudo-octaédriques qui sont reliés par un pont $Br \cdots Br$ et azine N-N. Les trois derniers sites de chaque atome de Re sont occupés par des ligands CO terminaux de géométrie faciale. L'angle dièdre entre $Re(1)-N(1)-N(2)-Re(2)$ est de $32.9(4)^\circ$. Dans le noyau semblable aux papillons formés par deux $ReBr(CO)_2$ en équatorial, sept atomes partagent les environnements de $Br1/Br2$, l'angle dièdre est égale à $37.0(1)^\circ$. Quand on limite le plan aux quatre gros atomes (Re, Br), cet angle atteint $40.12(2)^\circ$. C'est le plus grand angle de pliage observé dans cette famille dinucléaire basé sur le motif $[(OC)_3Re(\mu-Br)_2Re(CO)_3]$. La distance $Re \cdots Re$ de $3.6958(3)$ est la plus courte signalée pour cette famille de composé. En fait, l'angle d'inclinaison et la distance $Re \cdots Re$ dépendent à la longueur de la liaison $E \cdots E$, qui est la plus courte [$1.447(6)$ et 1.451 \AA] dans le pont azine de **C28a** et **b**. Les données structurales montrent l'évolution suivante de la liaison (\AA) $E \cdots E$, $Re \cdots Re$ et les angles d'inclinaison en degré: S_2Ph_2 $2.140(9)$, $3.782(2)$, 33.0 ;^{154a} P_2Ph_4 $2.308(6)$, $3.890(1)$, 23.4 ;^{154d} Te_2Ph_2 $2.794(5)$, $3.945(2)$, 12.1 ;^{154c} Sb_2Ph_4 $2.826(4)$, $3.970(2)$, 10.7 .^{154e} On note que, apparemment, cette corrélation n'est pas valable pour le complexe $\mu-Se_2Ph_2$, mais la structure

¹⁵⁴ a) Calderazzo F., Bernal I., Atwood I. J., Calderazzo F., Vitali D., *Gazz. Chim. Italy* **1976**, 106, 971

b) Calderazzo F., Bernal I., Atwood I. J., Calderazzo F., Vitali D., *Israel J. Chim.* **1977**, 15, 153

c) Calderazzo F., Vitali D., Poli R., Atwood I. J., Rogers R. D., Cummings J. M., Bernal I., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1004

d) Atwood I. J., Newell J. K., Hunter W. E., Bernal I., Calderazzo F., Mavani I. P., Vitali D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1189

e) Bernal I., Korp J., Calderazzo F., Poli R., Vitali D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1945

RX de mauvaise qualité.¹⁵¹ En comparant la distance N-N de la benzophénone azine coordonnée et non coordonnée, celles des figures 75 et 76 (1.447(6) et 1.451 Å) sont un peu plus grandes que dans le ligand seul. En revanche la liaison C=N (1.302 (7) et 1.308(6) Å vs 1.287(9) Å) reste identique.¹⁵⁵

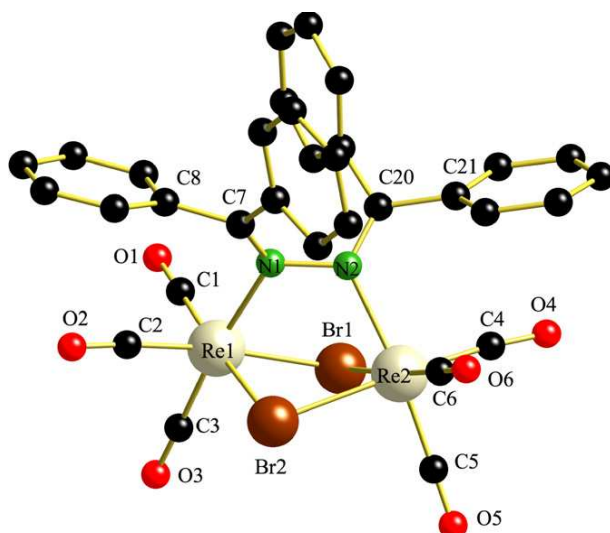


Figure 76: Structure moléculaire de **C28a**. La molécule CH_2Cl_2 a été omise pour des raisons de clarté

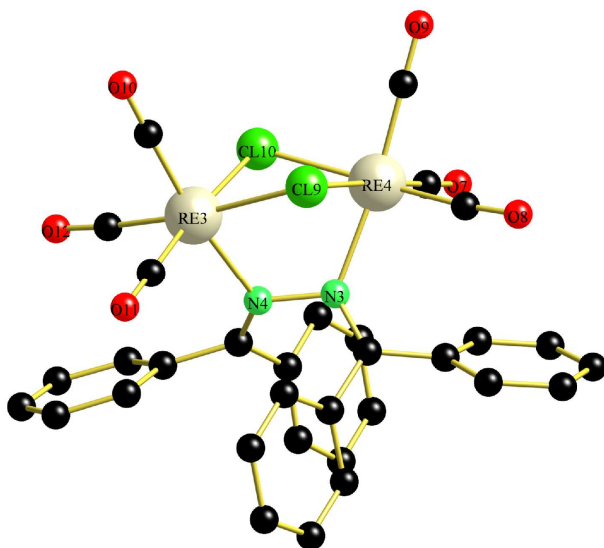


Figure 77: Structure moléculaire de **C28b**. La molécule CH_2Cl_2 a été omise pour des raisons de clarté

¹⁵⁵ a) Saha A. K., Hosain M. M., Grubisha D. S., Bennett D. W., *J. Chem. Cryst.* 1995, 25, 383
 b) Wolstenholme D. J., Cameron T. S., *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 8970

	C28a ; X = Br	C28b ; X = Cl
Re(1)-X(1)	2.6089(6)	2.5090(12)
Re(1)-X(2)	2.6382(6)	2.4946(11)
Re(1)-C(1)	1.901(6)	1.916(5)
Re(1)-C(2)	1.906(6)	1.902(5)
Re(1)-C(3)	1.908(6)	1.904(5)
Re(1)-N(1)	2.253(4)	2.244(4)
Re(2)-X(1)	2.6349(6)	2.5092(11)
Re(2)-X(2)	2.6414(6)	2.5110(11)
Re(2)-C(4)	1.909(6)	1.916(5)
Re(2)-C(5)	1.925(6)	1.905(5)
Re(2)-C(6)	1.924(6)	1.910(5)
Re(2)-N(2)	1.839(3)	2.250(4)
N(1)-N(2)	1.446(6)	1.451(5)
X(1)-Re(1)-X(2)	83.485(18)	81.16(4)
X(1)-Re(1)-N(1)	85.91(11)	77.30(10)
N(1)-Re(1)-X(2)	78.41(11)	85.50(10)
Re(1)-N(1)-N(2)	117.1(3)	115.7(3)
X(1)-Re(2)-X(2)	82.921(18)	80.83(4)
X(1)-Re(2)-N(2)	77.58(11)	77.14(10)
N(2)-Re(2)-X(2)	85.52(11)	84.77(9)
Re(2)-N(2)-N(1)	117.3(3)	116.4(2)
Re(1)-X(1)-Re(2)	89.626(18)	92.20(4)
Re(1)-X(2)-Re(2)	88.858(18)	92.50(4)

Tableau 29 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de **C28a** et **C28b**

III.3.2. Propriétés photophysiques

III.3.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible de **C28a** et **C28b**

Les spectres d'absorption UV-visible normalisées du ligand azine **64** et de leurs complexes **C28a** et **C28b** mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante sont représentés sur la figure 78. Celui du ligand présente deux bandes d'absorption à 282 et 317 nm, attribuées à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ respectivement. Les complexes **C28a** et **C28b** présentent une bande d'absorption à 267 nm et un épaulement vers 360 nm.

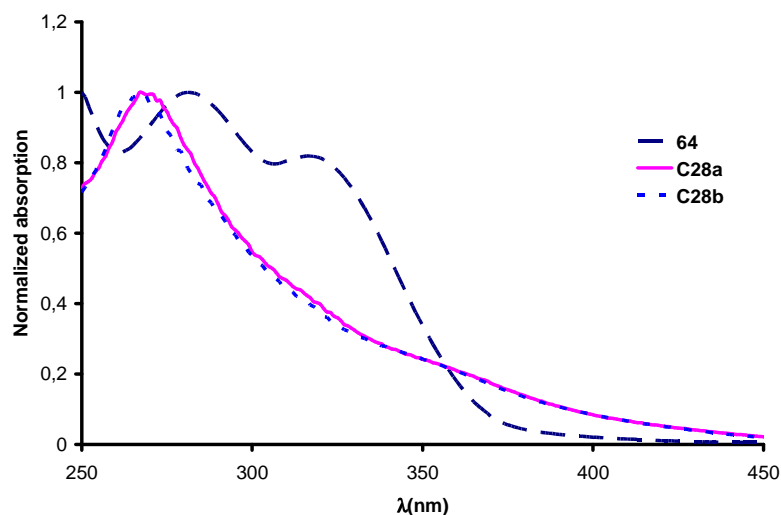


Figure 78: Spectres d'absorption UV-visible normalisée dans CH_2Cl_2 à 298°K de **64**, **C28a** et **C28b**

III.3.2.2. Spectroscopie d'émission de C28a et C28b

Après excitation des deux complexes à 460 nm, deux maxima d'émission sont observés à 508 et 535 nm. Ces bandes d'émission dépendent légèrement de la longueur d'onde d'excitation et sont comparables à celles rapportées pour les autres types de complexes de rhénium dimériques.¹⁵⁶ Ces bandes d'émission sont attribuées à des transitions de transfert de charges du métal vers le ligand (MLCT). Dans le cas du ligand seul, aucune émission n'est observée après excitation à des longueurs d'ondes supérieures à 270 nm.

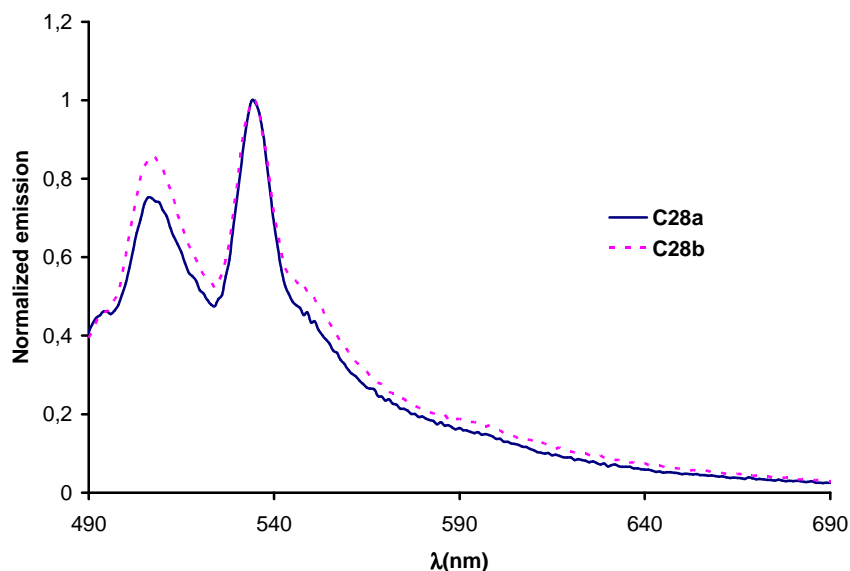


Figure 79: Spectres d'émission normalisée dans CH_2Cl_2 des complexes **C28a** et **C28b**

¹⁵⁶ a) Yam V. W.-W., Lau V. C.-Y., Wu L.-X., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1461
 b) Sun S.-S., Lees A., *organometallics* **2001**, 20, 2353

III.4. Synthèse et caractérisation d'un complexe de Ruthénium(II) avec le ligand **69a**

Le complexe dimérique $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_3]_2$ se scinde assez facilement en présence de différents nucléophiles tels que les phosphines, le DMSO ou les thioéthers pour donner des complexes du type $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3\text{L}]$ (L = ligands nucléophiles) ou la paire d'ion $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^- [\text{RuL}(\text{CO})_3\text{Cl}]^+$.¹⁵⁷ La réaction d'un équivalent de $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_3]_2$ avec deux équivalents du ligand $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{p-Tol})_2$ (**69a**) dans le CCl_4 à température ambiante conduit à la paire d'ions $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^- [\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{p-Tol})_2)]^+$ (Schéma 60).

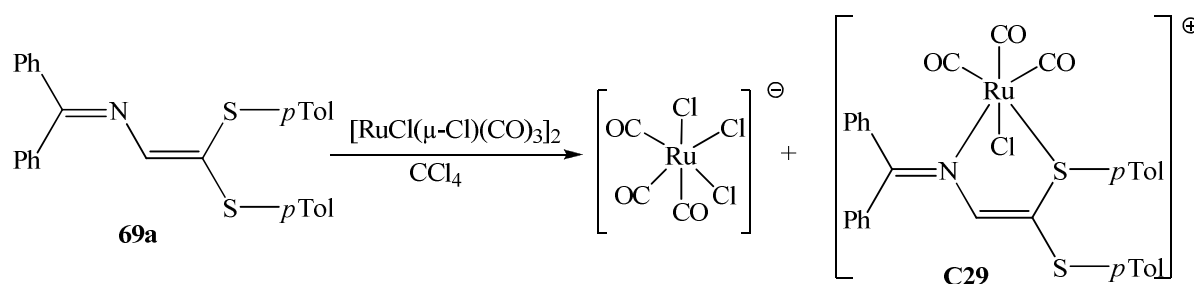
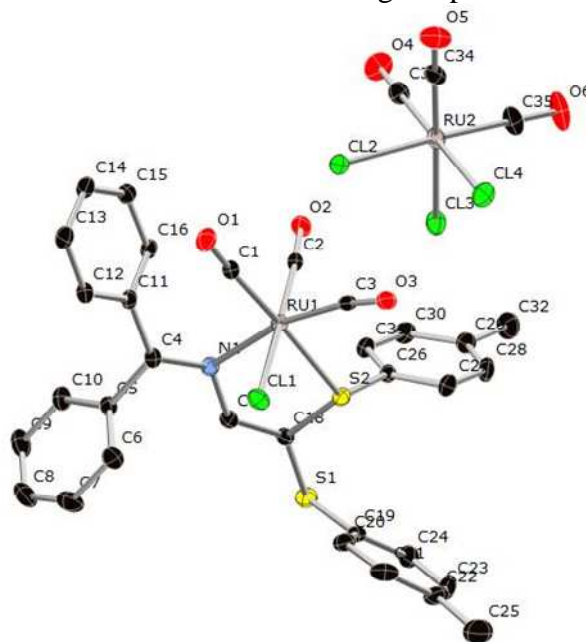


Schéma 60

Le suivi par spectroscopie IR de l'avancement de la réaction montre la disparition des bandes de vibration $\nu(\text{CO})$ du dimère de départ, à 2139, 2081 et 2075 cm^{-1} et l'apparition de cinq bandes à 2050, 2075, 2093, 2125 et 2145 cm^{-1} . Ces valeurs sont similaires à celles trouvées pour les complexes $[\text{Ru}(\text{N-N})_1(\text{CO})_3\text{Cl}]^+ [\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^-$ [(N-N)1 = 1,10'-phénanthroline].¹⁵⁷

La structure du complexe **C26** a été établie sans ambiguïté par diffraction des RX (Figure 80).

Figure 80: Structure du composé **C29**

¹⁵⁷ Moreno A. M., Haukka M., Kallinen M., Pakkanen T., A., *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, 20, 51

Comme le montre la figure 80, le complexe $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_3]_2$ est coordonné au ligand **69a** en formant une paire d'ions : un cation $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(p\text{-Tol})_2)]^+$ et l'anion $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^-$. Le centre Ru a une géométrie octaédrique déformée avec un arrangement facial des trois ligands CO. Dans l'unité cationique, le métal est lié au ligand *via* les atomes de soufre et d'azote. La longueur de la liaison Ru(1)-N(1) [2.166(2) Å] est légèrement plus grande que celle du complexe $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3][\text{RuL}(\text{CO})_3\text{Cl}]^+$ (L = 2,2'-bipyrimidine) [Ru-N = 2.093(7) à 2.111(7) Å].¹⁴² Par contre la distance Ru(1)-S(2) [2.3783(7)] est plus petite que celle trouvée dans les complexes thioéther de Ru(II)¹⁵⁸ connus dans la littérature, à l'exemple du complexe *trans* (Cl,Cl')- $[\text{RuCl}_2(\text{ptdmp})_2]$ (Ru-S = 2.416(2) Å) qui est chélaté par le système mixte phosphine-thioéther $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$.¹⁵⁹ Les angles N(1)-Ru-S(2), S(2)-Ru(1)-Cl(1) et N(1)-Ru(1)-Cl(1) sont de 83.64(6)°, 83.44(2)° et 82.68(6)° respectivement.

Distances (Å)		Angles (°)	
Ru(1)-C(1)	1.947(3)	N(1)-Ru(1)-S(2)	83.64(6)
Ru(1)-C(2)	1.919(3)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	82.68(6)
Ru(1)-C(3)	1.935(3)	N(1)-Ru(1)-C(1)	98.89(9)
Ru(1)-S(2)	2.3783(7)	N(1)-Ru(1)-C2(1)	95.98(9)
Ru(1)-N(1)	2.166(2)	S(2)-Ru(1)-Cl(1)	83.44(2)
Ru(1)-Cl(1)	2.3996(7)	S(2)-Ru(1)-C(1)	170.77(8)
Ru(2)-Cl(2)	2.4093(7)	S(2)-Ru(1)-C(2)	96.69(8)
Ru(2)-Cl(3)	2.4202(8)	C(18)-S(2)-Ru(1)	97.93(9)
Ru(2)-Cl(4)	2.4157(7)	C(62)-S(2)-Ru(1)	116.73(8)
C(26)-S(2)	1.782(3)	N(1)-C(4)-C(11)	120.6(2)
N(1)-C(4)	1.313(3)	N(1)-C(4)-C(5)	122.6(2)
N(1)-C(17)	1.414(3)	C(11)-C(4)-C(5)	116.8(2)
S(1)-C(18)	1.749(3)	C(17)-N(1)-Ru(1)	113.56(16)
S(2)-C(18)	1.773(3)	C(34)-Ru(1)-C(35)	93.88(15)
C(17)-C(18)	1.326(4)	Cl(2)-Ru(1)-Cl(3)	91.23(3)

Tableau 30: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de **C29**

¹⁵⁸ Grapperhaus C. A., Poturovic S., Mashuta M. S., *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4390

¹⁵⁹ Taguchi N., Kashiwabara K., Nakajima K., Kawaguchi H., Tatsumi K., *J. Organomet. Chem.* **1999**, 597, 290

III.5. Conclusion

Dans un premier temps, nous avons préparés les complexes de rhénium et de manganèse carbonylés à partir des ligands bidentates $\text{Ar}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SR})_2$. Ces composés ont été structuralement caractérisés. Cette étude a permis de mettre en évidence un comportement similaire aux exemples du même type rencontrés dans la littérature.

Ensuite nous avons démontré que la benzophénone azine peut agir comme ligand pontant. La préparation des complexes $[(\text{CO})_3\text{Re}(\mu-\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2)(\mu-\text{X})_2\text{Re}(\text{CO})_3]$ complète la série connue dans la littérature des complexes dinucléaires $[(\text{CO})_3\text{Re}(\mu-\text{Ph}_n\text{EPh}_n)(\mu-\text{X})_2\text{Re}(\text{CO})_3]$ (E = S, Se, Te, P, As, Sb).

L'examen des spectres de luminescence des complexes de rhénium ont montré des émissions entre 450 et 620 nm. Ces émissions ont été attribuées à des transferts de charge du métal vers le ligand (MLCT).

L'extension de ce travail serait de continuer ces études avec des mesures approfondies (temps de vie, rendement quantique...) des propriétés photophysiques et d'étudier les propriétés électrochimiques des complexes obtenus.

III.6. Experimental section

Synthesis of complexes C23, C24a-b, d et C25: general procedure

To a solution of $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3\text{THF}]_2$ (211 mg, 0.25mmol) in 8 mL of dichloromethane, ligand (0.5mmol) was added in several portions. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1h and then concentrated to *ca* 4 mL under reduced pressure. Layering with petroleum ether gave after several days at 5°C red needles.

Synthesis of $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})(\text{SPh})\}]$ (C23). Yield: 84%, Anal. Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{BrClINO}_3\text{ReS}$ (700.02): C, 41.18; H, 2.30; N, 2.00; Found: C, 40.98; H, 2.16; N, 2.03. IR(CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 2036vs, 1945s, 1907s cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.18\text{-}7.94$ ppm (m, 16H, phenyl + Hviny).l).

Synthesis of $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S-}i\text{Pr})\}]$ (C24a). Yield: 70%. IR(CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 2031vs, 1937s, 1898s cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.7$ ppm (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.57 ppm (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.41-3.54 ppm (sept, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.77-3.86 ppm (sept, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.43-7.55 ppm (m, 11H, phenyl + Hviny).l). UV-vis (CH_2Cl_2) [λ_{max} nm (ϵ): 264 (18400 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), 380 (10300 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Synthesis of $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SPh})\}]$ (C24b). Yield: 80%. IR(CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 2033vs, 1938s, 1905s cm^{-1} . UV-vis (CH_2Cl_2) [λ_{max} nm (ϵ): 268 (14500 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), 387 (6800 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

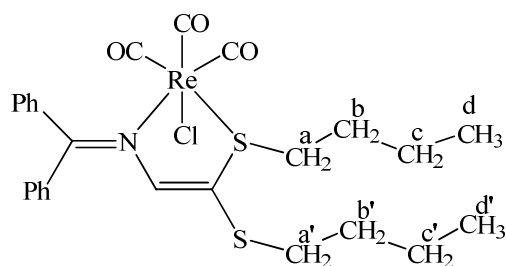
Synthesis of $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S-}p\text{Tol})\}]$ (C24d). Yield: 65%. IR(CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 2031vs, 1937s, 1904s cm^{-1} . UV-vis (CH_2Cl_2) [λ_{max} nm (ϵ): 270 (23000 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), 386 (10500 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). $m/z = 802.1$ (calculé: 801).

Synthesis of complexes C24c et e-f: general procedure

$\text{ReCl}(\text{CO})_5$ (361mg, 1 mmol) and ligand **13b**, **13c**, **69a**, **69d**, **70** or **71b** (1.1mmol) in chloroforme (8 mL) were heated at 50°C for 3h. After cooling of the reaction mixture to room temperature and then concentrated to *ca* 4 mL under reduced pressure, layering with petroleum ether gave after several days at 5°C red needles.

Synthesis of [ReCl(CO)₃{(Ph₂C=N-CH=C(SPh))}] (C24c). Yield: 75%. IR(CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 2034vs, 1940s, 1903s cm⁻¹. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 264 (18400 M⁻¹ cm⁻¹), 380 (10300 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [ReCl(CO)₃{(Ph₂C=N-CH=C(S-*n*Bu))}] (C24e). Yield: 75%. IR(CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 2032vs, 1939s, 1899s cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 0.91-0.96 ppm (t, 3H, -CH₂CH₃^d), 0.99-1.04 ppm (t, 3H, -CH₂CH₃^{d'}), 1.36-1.91 ppm (tt, 4H, 2H^b+2H^{b'}), 2.63-3.19 ppm (qt, 4H, 2H^c+2H^{c'}), 3.54 ppm (t, 2H, 2H^a), 4.05 ppm (t, 2H, 2H^{a'}), 7.43-7.60 ppm (m, 11H, phenyl + Hvinyl); ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 13.49 ppm (C^d), 13.53 ppm (C^{d'}), 21.35 ppm (C^c), 21.82 ppm (C^{c'}), 29.79 ppm (C^b), 31.18 ppm (C^{b'}), 34.32 ppm (C^a), 42.53 ppm (C^{a'}), 128 ppm (1C, CH=C), 128.86-137.63 ppm (10 C_{Ar}), 142.49 ppm (1C, CH=C), 151.08 ppm (1C, C=N), 209.41-213-74 ppm (3C, C≡O). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 267 (19100 M⁻¹ cm⁻¹), 377 (11000 M⁻¹ cm⁻¹).



Synthesis of [ReCl(CO)₃{(Ph₂C=N-CH=C(S-*p*Tol))}] (C24f). Yield: 82%. IR(CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 2033vs, 1942s, 1904s cm⁻¹. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 267 (19100 M⁻¹ cm⁻¹), 377 (11000 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [ReBr(CO)₃{(Ph₂C=N-C(S-*t*Bu)=CH(S-*t*Bu))}] (C25). Yield: 75%. IR(CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 2031vs, 1936s, 1899s cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.49 ppm (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.66 ppm (s, 9H, -C(CH₃)₃), 6.90 ppm (s, 1H, C=CH), 7.28-7.64 ppm (m, 10H, Ar-H); ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 128.61-31.35 ppm (6C, C(CH₃)₃), 49.64 ppm (1C, C(CH₃)₃), 55.73 ppm (1C, C(CH₃)₃), 128.35-142.16 ppm (CH=C + C_{Ar}), 145.25 ppm (C, N-C), 153.93 ppm (C, C=N), 189.66-193-19 ppm (3C, C≡O). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 257 (21700 M⁻¹ cm⁻¹), 389 (8300 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of complexes C26a-c: general procedure

To a degassed solution of MnBr(CO)₅ (361mg, 1mmol) in CHCl₃ (8 mL), was added ligand **13b**, **13c** or **69a** (1.1mmol). The resulting mixture was gently refluxed for 36h and the

reaction was followed by IR spectroscopy. The solvent volume was reduced to *ca* 4 mL in vacuum to give a red solution. Layering with hexane gave after several days at 5°C red needles.

Synthesis of [ReBr(CO)₃{(Ph₂C=N-CH=C(S-*i*Pr)₂}] (C26a). Yield: 55%. IR(CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 2032vs, 1956s, 1916 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.32-1.61 ppm (m, 12H, 2CH(CH₃)₂), 3.47 ppm (signal elargi, 1H, CH(CH₃)₂), 3.88 ppm (signal elargi, 1H, CH(CH₃)₂), 7.28-7.60 ppm (m, 11H, phenyl + Hvinyl). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{max} nm (ϵ): 264 (18400 M⁻¹ cm⁻¹), 380 (10300 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [ReBr(CO)₃{(Ph₂C=N-CH=C(SPh)₂}] (C26b). Yield: 45%. IR(CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 2031vs, 1952s, 1923s cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.28-7.83 ppm (m, 21H, phenyl + Hvinyl).

Synthesis of [ReBr(CO)₃{(Ph₂C=N-CH=C(S-*p*-Tol)₂}] (C26c). Yield: 48%. IR(CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 2033vs, 1956s, 1922s cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.33-2.36 ppm (d, 2H, Ar-CH₃), 7.01-7.84 ppm (m, 19H, phenyl + Hvinyl).

Synthesis of [ReOTf(CO)₃{(Ph₂C=N-CH=C(SPh)₂}] (C27). [ReCl(CO)₃{(Ph₂C=N-CH=C(SPh))}] (C24c) (300 mg, 0,38 mmol) and AgOTf (100mg, 0,389mmol) were stirred in 20 mL in CH₂Cl₂ at room temperature overnight. After filtration, the solvent volume was reduced to *ca* 4 mL in vacuo to give an orange solution. Layering with hexane gave after one day at -20°C orange needles. Yield: 87%. IR(KBr): $\nu(\text{SO})$: 1327s, 1232m, 1191m, 1073w, 1000m cm⁻¹

Synthesis of complexe C28a: To a solution of [Re(μ -Br)(CO)₃THF]₂ (211 mg, 0.25mmol) in 8 mL of dichloromethane, Ph₂C=N-N=CPh₂ (0.25mmol) was added in several portions. The reaction mixture was stirred at room temperature for 2h and then concentrated to *ca* 4 mL under reduced pressure. Layering with heptane gave after several days at 5°C yellow needles. Yield: 81%. IR(CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 2043m, 2030s, 1936vs, 1914s cm⁻¹

Synthesis of complex C28b: ReCl(CO)₅ (361mg, 1mmol) and ligand Ph₂C=N-N=CPh₂ (0.5mmol) in chloroforme (8 mL) were heated at 50°C for 3h. After cooling of the reaction mixture to room temperature and then concentrated to *ca* 4 mL under reduced pressure.

Layering with heptane gave after several days at -20°C yellow needles. Yield: 81%. IR(CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 2044m, 2031s, 1936vs, 1913s cm^{-1} . Anal. Calc. for $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Re}_2$ CHCl_3 : C, 36.32; H, 1.94; N, 2.57; Found: C, 36.40; H, 1.95; N, 2.66.

Synthesis of $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3][\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{p-Tol})_2)]^+$ (C29). A solution of $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_3]_2$ (51 mg, 0.1 mmol) in dry CCl_4 (7mL), was added $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{S-pTol})_2$ (92 mg, 0.23mmol). The mixture was stirred at room temperature 4h and then the solvent removed in vacuum. Yellow single crystals were grown from CH_2Cl_2 /hexane. Yield 55%. IR(CCl_4) $\nu(\text{CO})$: 2050, 2075, 2093, 2145 cm^{-1} .

Annexe 1: Données cristallographiques pour les composés C23, C24a, C24b, C24c

	C23	C24a	C24b	C24c
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₆ O ₃ NSClBrRe	C ₂₄ H ₂₅ BrNO ₃ ReS ₂	C ₃₃ H ₂₈ BrNO ₃ ReS ₂	C ₃₂ H ₂₃ Cl ₇ NO ₃ ReS ₂
Formula weight	700.00	705.68	822.84	967.98
Temperature	120(2)K	173(2) K	115(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic		triclinic	
Space group	P2 ₁ /n		P-1	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 14.2621(3)Å, b = 9.4314(2)Å, c = 18.3687(3) Å, α = 90° β = 110.369(2)° γ = 90°	a = 13.812(3) Å, b = 18.927(3) Å, c = 19.852(3) Å, α = 90° β = 90° γ = 90°	a = 10.7007(4) Å, b = 10.9549(4) Å, c = 12.8192(6) Å, α = 83.524(2)° β = 80.524(2)° γ = 87.817(2)°	a = 16.739(8) Å, b = 9.579(5) Å, c = 22.898(9) Å, α = 90° β = 94.956(11)° γ = 90°
Volume	2316.30(8) Å ³	5189.5(15) Å ³	1472.48(10) Å ³	3658(3) Å ³
Z	4	8	2	4
Density (calculated)	2.007 Mg/m ³	1.806 Mg/m ³	1.856 Mg/m ³	1.758 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.203 mm ⁻¹	6.409 mm ⁻¹	5.662 mm ⁻¹	3.982 mm ⁻¹
F(000)	1336	2736	804	1888
Crystal size (mm ³)	0.20 x 0.10 x 0.07	0.30 x 0.30 x 0.20	0.15 x 0.12 x 0.1	0.40 x 0.40 x 0.40
Theta range for data collection	1.57 to 30.51°	2.05 to 27.00°	2.66 to 27.58°	1.45 to 25.00°
Index ranges	-20<=h<=20, -12<=k<=12, -26<=l<=25	-17<=h<=17, -24<=k<=24, -25<=l<=25	-13<=h<=12, -14<=k<=12, -16<=l<=15	-19<=h<=19, -11<=k<=6, -24<=l<=20
Reflections collected	11336	42399	9335	11875
Independent reflections	6357[R(int)=0.0356]	5655[R(int)=0.0337]	6679[R(int)=0.0357]	6010[R(int)=0.0297]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6357 / 0 / 290	5655/0/293	6679/0/343	6010/0/415
Goodness-of-fit on F ²	1.146	1.039	0.948	1.025
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0967	R1 = 0.0189, wR2 = 0.0458	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0922	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0925
R indices (all data)	R1 = 0.0697, wR2 = 0.1295	R1 = 0.0239, wR2 = 0.0474	R1 = 0.0483, wR2 = 0.0985	R1 = 0.0488, wR2 = 0.1039
Largest diff. peak and hole	2.620 and -2.360 e.Å ⁻³	0.763 and -0.548 e.Å ⁻³	0.955 and -1.212 e.Å ⁻³	1.120 and -0.771 e.Å ⁻³

Annexe 2: Données cristallographiques pour les composés C24e, C24f, C25, C26a

	C24e	C24f	C25	C26a
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₉ ClNO ₃ ReS ₂	C ₃₂ H ₂₃ Cl ₃ NO ₃ ReS ₂	C ₂₆ H ₂₉ BrNO ₃ ReS ₂	C ₂₄ H ₂₅ BrMnNO ₃ S ₂
Formula weight	689.27	826.18	733.77	574.44
Temperature	115(2) K	115(2) K	120(2) K	120(2) K
Wavelength	0.71069 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
Space group	P21/n	P21/n	P21/c	Pbca
Unit cell dimensions	a = 10.4796(2) Å, b = 10.1519(2) Å, c = 25.1136(5) Å, α = 90° β = 93.7940(10)° γ = 90°	a = 18.0038(5) Å, b = 9.5728(3) Å, c = 18.2867(6) Å, α = 90° β = 95.357(2)° γ = 90°	a = 9.6675(2) Å, b = 23.3392(4) Å, c = 12.9169(2) Å, α = 90° β = 111.1467(9)° γ = 90°	a = 13.6907(3) Å, b = 18.7839(4) Å, c = 19.6170(4) Å, α = 90° β = 90° γ = 90°
Volume	2665.93(9) Å ³	3137.89(17) Å ³	2718.20(8) Å ³	5044.80(19) Å ³
Z	4	4	4	8
Density (calculated)	1.717 Mg/m ³	1.749 Mg/m ³	1.793 Mg/m ³	1.513 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.843 mm ⁻¹	4.296 mm ⁻¹	6.121 mm ⁻¹	2.298 mm ⁻¹
F(000)	1360	1616	1432	2336
Crystal size (mm ³)	0.25 x 0.20 x 0.10	0.15 x 0.07 x 0.04	0.2 x 0.1 x 0.1	0.20 x 0.10 x 0.07
Theta range for data collection	2.58 to 27.48°	1.52 to 27.48	1.75 to 27.49°	2.08 to 27.47°
Index ranges	-13<=h<=13, -13<=k<=9, -32<=l<=22	-22<=h<=231, -11<=k<=12, -23<=l<=23	-12<=h<=12, -28<=k<=30, -16<=l<=16	-17<=h<=17, -24<=k<=24, -25<=l<=25
Reflections collected	16297	24635	11126	10808
Independent reflections	6065[R(int)=0.0627]	7192[R(int)=0.0723]	6195[R(int)=0.0326]	5750[R(int)=0.0596]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6065/0/307	7192/0/381	6195/0/311	5750/0/349
Goodness-of-fit on F ²	1.041	1.103	1.056	1.005
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0814	R1 = 0.0465, wR2 = 0.0844	R1 = 0.0312 wR2 = 0.0653	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0772
R indices (all data)	R1 = 0.0519, wR2 = 0.0870	R1 = 0.0644, wR2 = 0.0920	R1 = 0.0442, wR2 = 0.0694	R1 = 0.0819, wR2 = 0.0889
Largest diff. peak and hole	0.867 and -3.493 e.Å ⁻³	1.084 and -1.214 e.Å ⁻³	0.817 and -1.372 e.Å ⁻³	0.432 and -0.566 e.Å ⁻³

Annexe 3: Données cristallographiques pour les composés **C26b**, **C26c**, **C27**, **C28a**

	C26b	C26c	C27	C28a
Empirical formula	C ₃₁ H ₂₃ BrCl ₂ MnNO ₃ S ₂	C ₃₂ H ₂₅ BrMnNO ₃ S ₂	C ₆₅ H ₄₈ Cl ₆ F ₆ N ₂ O ₁₂ Re ₂ S ₆	C ₃₃ H ₂₂ Br ₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ Re ₂
Formula weight	727.37	670.50	1940.51	1145.65
Temperature	115(2) K	115(2) K	115(2) K	115(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 11.7945(3) Å, b = 14.1405(4) Å, c = 18.6642(5) Å, α = 90° β = 90° γ = 90°	a = 10.7043(3) Å, b = 10.7338(4) Å, c = 13.4189(4) Å, α = 80.9070(10)° β = 77.926(2)° γ = 85.699(2)°	a = 11.9898(3) Å, b = 14.9435(4) Å, c = 22.7467(5) Å, α = 90° β = 110.2660(10)° γ = 90°	a = 17.5465(3) Å, b = 11.1189(2) Å, c = 18.9674(4) Å, α = 90.00° β = 112.6082(6)° γ = 90.00°
Volume	3112.82(14) Å ³	1487.34(8) Å ³	1206.3(4) Å ³	3416.13(11) Å ³
Z	4	2	2	4
Density (calculated)	1.552 Mg/m ³	1.497 Mg/m ³	1.686 Mg/m ³	2.228 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.047 mm ⁻¹	1.961 mm ⁻¹	3.608 mm ⁻¹	9.623 mm ⁻¹
F(000)	1464	680	1900	2144
Crystal size (mm ³)	0.30 x 0.20 x 0.17	0.20 x 0.10 x 0.10	0.15 x 0.15 x 0.10	0.3 x 0.25 x 0.15
Theta range for data collection	1.81 to 27.47°	1.57 to 27.46°	1.91 to 27.48°	2.69 to 27.47°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 24	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17	-13 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -29 ≤ l ≤ 27	-22 ≤ h ≤ 22, -14 ≤ k ≤ 10, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	6761	12170	27486	13645
Independent reflections	6761 [R(int)=0.0000]	6742 [R(int)=0.0200]	8745 [R(int)=0.0750]	7774 [R(int)=0.0301]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6761/0/372	6742/0/388	8745 / 0 / 473	7774 / 0 / 424
Goodness-of-fit on F ²	1.138	1.103	1.071	0.991
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0580	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0613	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1124	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0843
R indices (all data)	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0603	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0654	R1 = 0.0730, wR2 = 0.1230	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0904
Largest diff. peak and hole	0.293 and -0.306 e.Å ⁻³	0.399 and -0.345 e.Å ⁻³	1.976 and -0.877 e.Å ⁻³	1.376 and -1.544 e.Å ⁻³

Annexe 4: Données cristallographiques pour les composés C28b, C29

	C28b	C29
Empirical formula	C ₃₃ H ₂₁ Cl ₅ N ₂ O ₆ Re ₂	C ₁₈ H _{13.5} Cl ₃ N _{0.5} O ₃ RuS
Formula weight	1091.19	524.27
Temperature	115(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	
Space group	P21/c	P-1
Unit cell dimensions	a = 18.98740(10) Å, b = 11.05960(10) Å, c = 33.3405(2) Å, α = 90° β = 107.70° γ = 90°	a 9.7543(10) Å, b = 13.1576(13) Å, c = 16.5392(16) Å, α = 92.002(2)° β = 99.517(2)° γ = 91.424(2)°
Volume	6855.81(8) Å ³	2091.2(4) Å ³
Z	8	4
Density (calculated)	2.114 Mg/m ³	1.665 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.493 mm ⁻¹	1.249 mm ⁻¹
F(000)	4128	1040
Crystal size (mm ³)	0.27 x 0.25 x 0.22	0.40 x 0.40 x 0.20
Theta range for data collection	1.48 to 27.54°	1.25 to 26.00°
Index ranges	-24<=h<=24, -13<=k<=14, -43<=l<=43	-12<=h<=12, -16<=k<=16, -20<=l<=20
Reflections collected	29308	37027
Independent reflections	15611[R(int)=0.0262]	8210[R(int)=0.0268]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15611/0/865	8210/0/480
Goodness-of-fit on F ²	1.033	1.038
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0742	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0799
R indices (all data)	R1 = 0.0458, wR2 = 0.0742	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0861
Largest diff. peak and hole	2.774 and -1.765 e.Å ⁻³	1.925 and -1.161 e.Å ⁻³

***Chapitre IV:
Réactivité de 2-azabuta-1,3-diènes vis-à-vis des
complexes du Pt(0) et du Pt(II)***

IV.1. Réactivité de l'azabutadiène $Cl_2C=CH-N=C(C_6H_4-Cl)_2$ (62a) avec le complexe $Pt(H_2C=CH_2)_2(PPh_3)_2$

L'une des classes de réaction les plus importantes en chimie organométallique est appelée "Addition Oxydante". Dans cette réaction, un complexe ayant un degré d'oxydation relativement peu élevé (0, I, II) subit une oxydation formelle de deux unités (perte de deux électrons) et accroît en même temps sa coordinence de deux unités (Schéma 61). A et B désignent des ligands homo- ou hétéroatomiques et [M] un complexe, possédant souvent une géométrie carré plan et 16 électrons de valence.

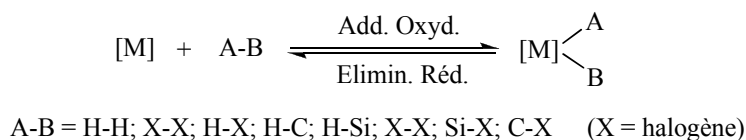


Schéma 61

Comme cela a été préalablement souligné dans le chapitre I, le 2-azabutadiène $Cl_2C=CH-N=CPh_2$ (9) réagit avec le $Pd(PPh_3)_4$ ou $Pt(C_2H_4)_2(PPh_3)_2$ par une réaction d'addition oxydante en activant la liaison chlore-vinyle dans le toluène à chaud pour donner les complexes *trans*- $[MCl\{[C(Cl)=CH-N=CPh_2]\}(PPh_3)_2]$ (M = Pd ou Pt) ou $[(PPh_3)(Cl)Pd\{\mu-[C=C(H)-N=CPh_2]\}PdCl(PPh_3)_2]$. D'autres équipes^{160,161,162,163} ont montré dans le passé qu'on pouvait même activer la liaison halogène-aryle par $M(PPh_3)_4$ via une addition oxydante pour former un complexe carré plan du type M-aryl. Les résultats de ces réactions sont présentés dans le Schéma 62.

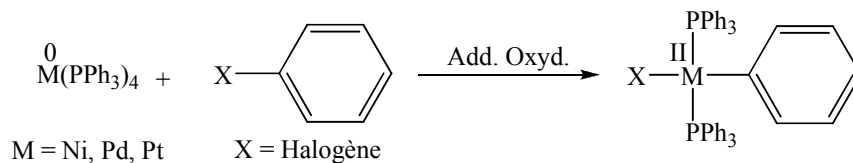


Schéma 62

¹⁶⁰ Kawata N., Mizoroki T., Ozaki A., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1974**, 47(7), 1807

¹⁶¹ Parshall G. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2360

¹⁶² Zeller A., Herdtweck E., Strassner Th., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1802

¹⁶³ Herrmann W. A., Brobmer C., Priermeier Th., Öfele K., *J. Org. Chem.* **1994**, 481, 97

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence le site réactionnel du ligand $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_2$ (**62a**), à savoir la liaison halogène-vinyle ou halogène-aryle où se ferait l'addition oxydante. Les différentes possibilités envisagées sont représentées dans le Schéma 63.

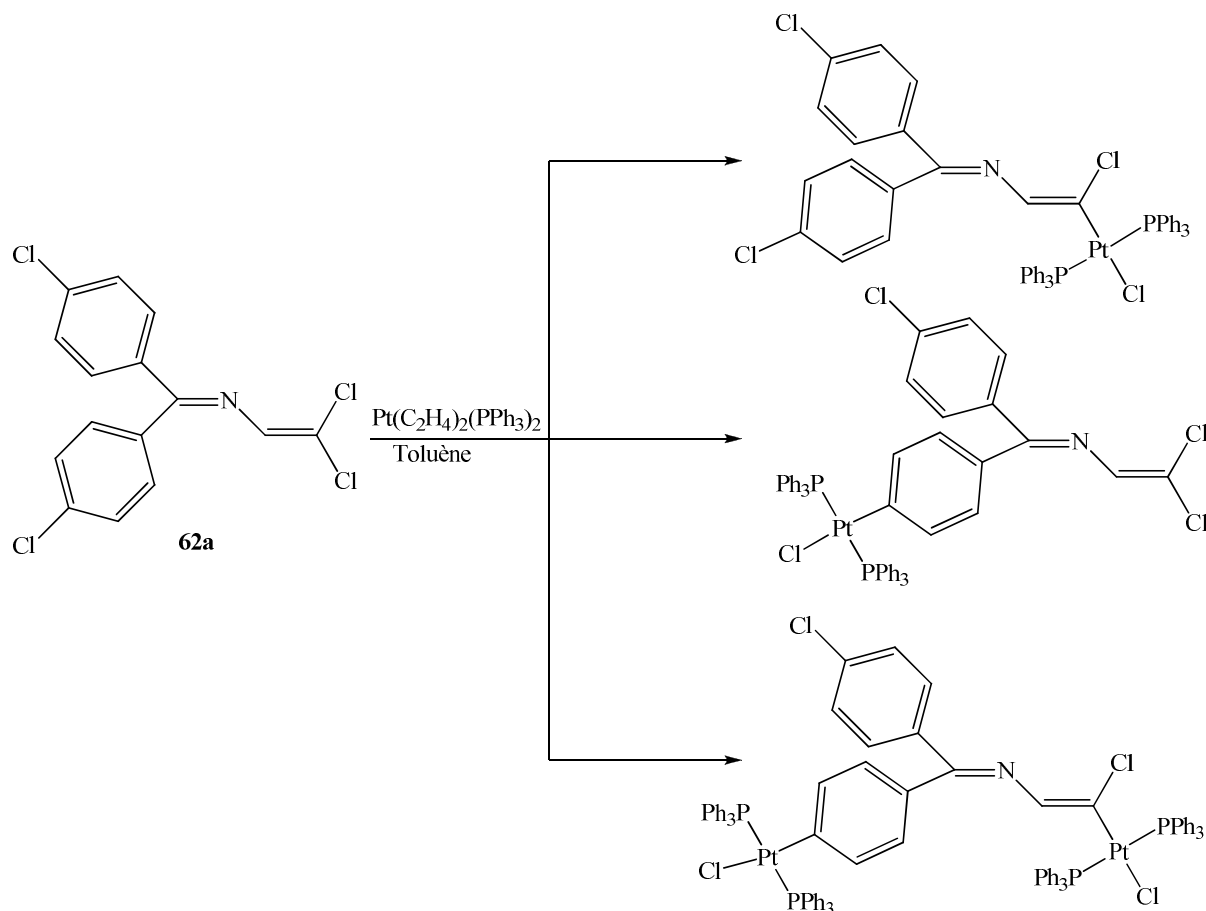


Schéma 63

Plusieurs études ont montré que la réaction de $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ avec des halogéno-oléfines donne des complexes $\text{Pt}(\text{oléfine})(\text{PPh}_3)_2$ par substitution du ligand $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ volatil.¹⁶⁴ Par exemple, le traitement de $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ avec le $(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ conduit au complexe $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2[(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{C}=\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)]$, coordonné selon une étude radiocristallographique par l'oléfine $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{C}=\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ de manière "side-on".¹⁶⁵ En utilisant le $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$, le complexe $\text{Pt}(\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2)(\text{PPh}_3)_2$ a été isolé.¹⁶⁶

Pour détecter des espèces de ce genre, nous avons fait réagir le $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)_2$ avec **62a** dans le toluène à température ambiante. Le suivi de la réaction par RMN a révélé la formation du complexe π **C30**, comme espèce majoritaire dans le milieu réactionnel.

¹⁶⁴ Bland W. J., Kemmitt R. D. W., *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2062

¹⁶⁵ Caruso F., Camalli M., Pellizer G., Asaro F., Lenarda M., *Inorg. Chimica Acta* **1991**, 181, 167

¹⁶⁶ Francis J. N., McAdam A., Ibers J. A., *J. Organomet. Chem.* **1971**, 29, 131

Le spectre de RMN ^1H du mélange réactionnel dans l'acétone à température ambiante (Figure 81) présente un doublet dédoublé du proton vinyllique mal résolu qui apparaît à 4.58 ppm. Cette espèce est fortement couplée avec le platine. Les constantes de couplage de **C30** $^2J_{\text{Pt-H}}$, $^3J_{\text{P-H}}$ et $^3J_{\text{P*H}}$ sont respectivement de 68.9, 5.9 et 6.6 Hz.

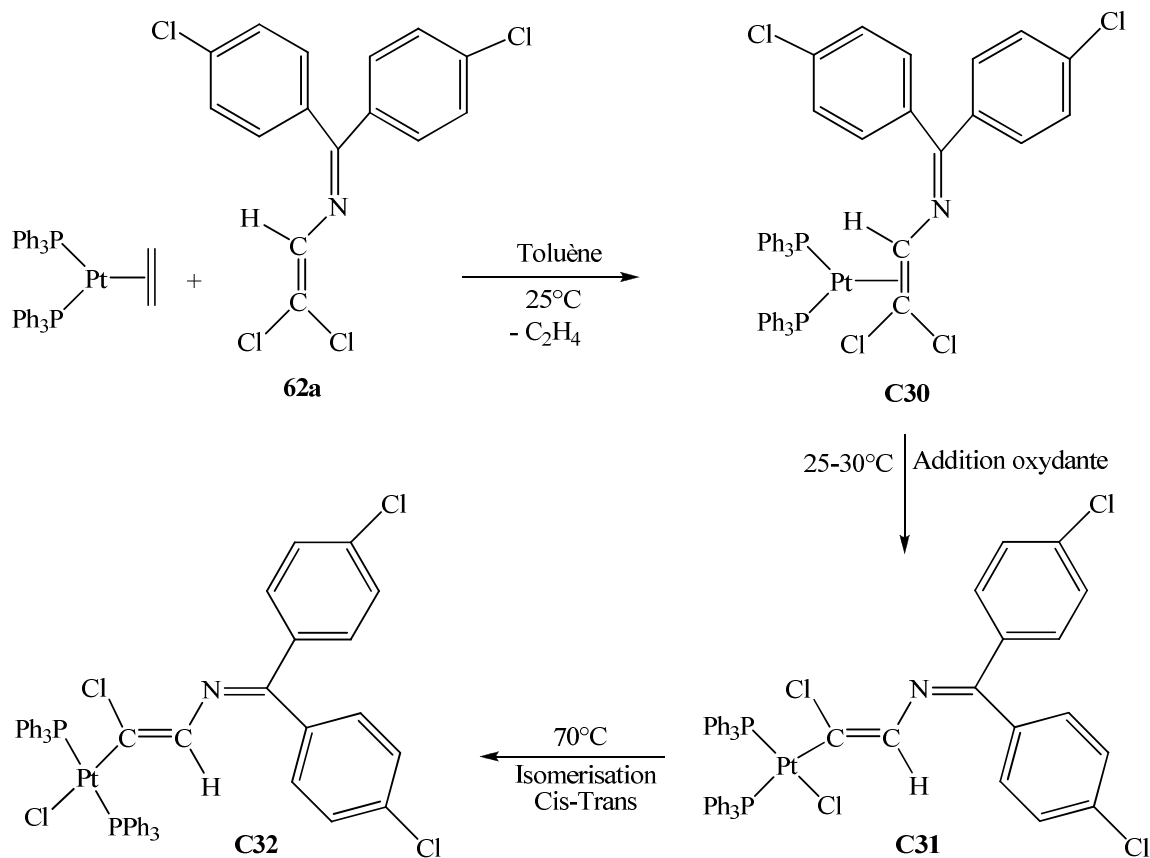
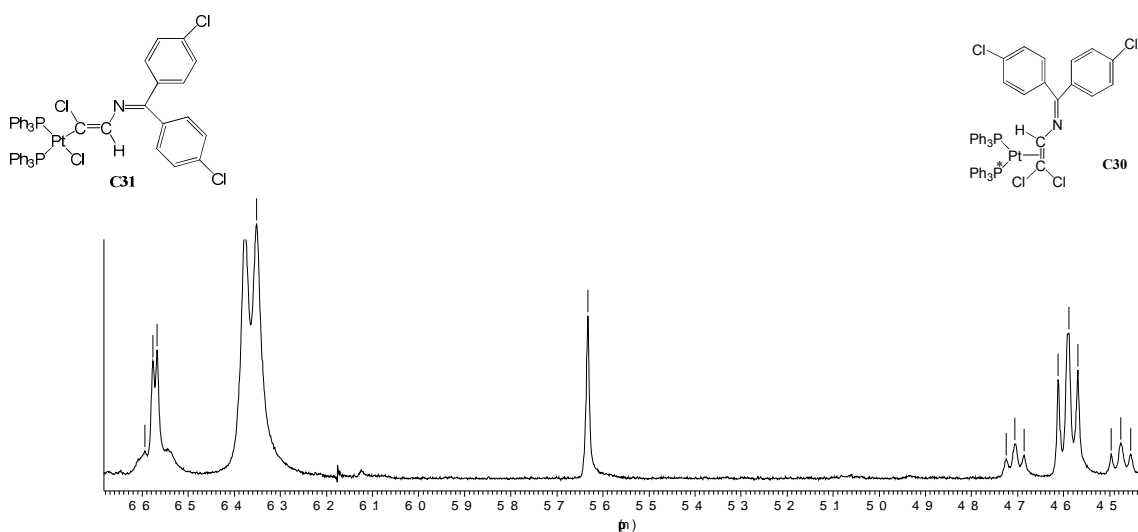


Schéma 64


 Figure 81 : Spectre de RMN ^1H de **C30** et **C31** dans l'acétone- d_6 à 298 K

La figure 82 révèle dans le spectre ^{31}P la présence d'un doublet dédoublé centré à 28 ppm, qui présente également des satellites du platine comme espèce majoritaire. La constante de couplage $^1J_{\text{Pt-P}}$ de **C30** est de 3074 Hz.

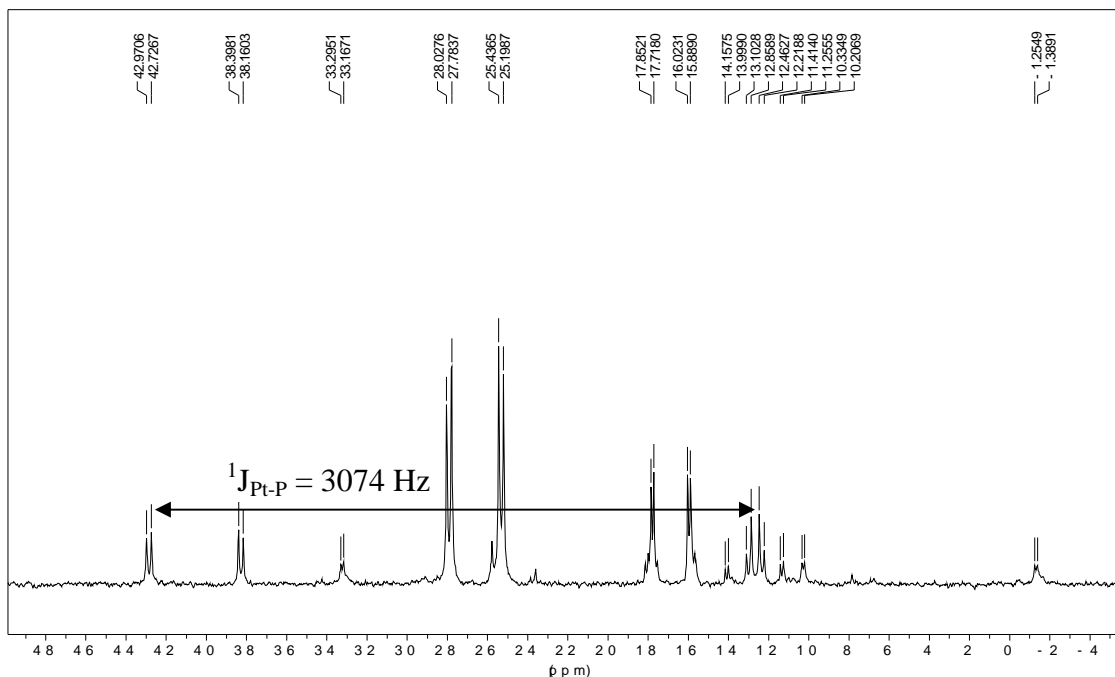


Figure 82 : Spectre RMN ^{31}P de **C30** et **C31** dans l'acétone- d_6 à 298 K

Dans les deux spectres on peut déjà observer la présence d'une espèce minoritaire **C31** (Schéma 64) en forme d'un doublet dédoublé centré à 6.57 ppm pour le spectre du proton et à 16.86 pour celui du phosphore. Les constantes de couplage $^3J_{\text{Pt-H}}$, $^4J_{\text{P-H}}$ et $^1J_{\text{Pt-P}}$ sont respectivement de 15, 3 et 3074 Hz.

Après quelques jours, le suivi RMN de l'échantillon montre que cette espèce (**C31**) est le seul composé présent dans le milieu réactionnel. Le spectre de RMN ^{31}P (Figure 83) illustre la présence d'un doublet dédoublé centré à 18.8 ppm avec des constantes de couplage $^2J_{\text{p-p}}$ de 15.55 et 16.3 Hz. Ces valeurs sont proches de celles trouvées au sein de notre équipe pour le complexe *cis*-[PtBr{C(Br)=C(H)-PCP}(PPh) $_2$].¹⁶⁷

¹⁶⁷ Clément S., Guyard L., Knorr M., Dilsky S., Strohmman C., Arroyo M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 839

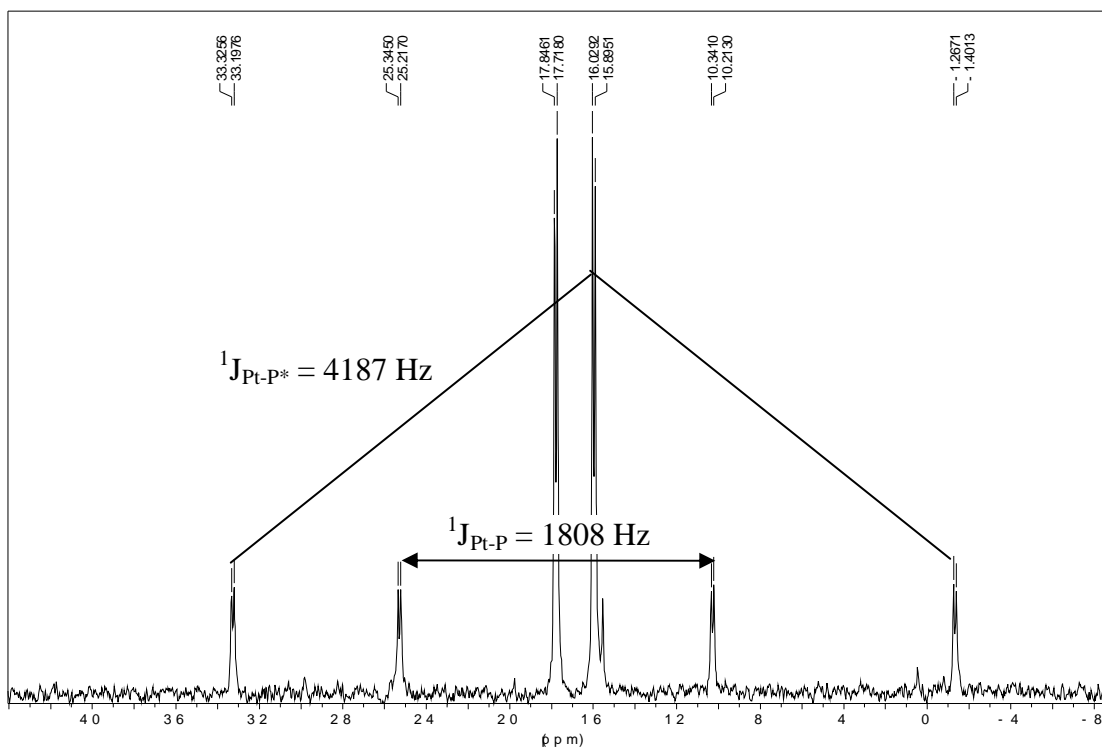


Figure 83 : Spectre de RMN ^{31}P de **C31** dans l'acétone- d_6 à 298 K

En chauffant à 50°C, on peut observer la présence d'une nouvelle espèce grâce à un singulet à 24 ppm, avec des satellites de platine. Cette espèce n'est que le *cis-trans*-[PtCl{[C(Cl)=CH-N=C(*p*-Cl-C₆H₄)₂]}(PPh₃)₂] **C32**, formée par isomérisation des ligands PPh₃, conforme aux résultats décrits sur schéma 64. Dans cette molécule, qui représente l'isomère thermodynamique le plus stable, l'orientation *cis* est définie par rapport à la position de l'hydrogène et du platine autour de la double liaison et *trans* par rapport aux ligands triphenylphosphine sur le platine. L'orientation *trans* de deux ligands PPh₃ est confirmée dans le spectre RMN ^{31}P de **C32** par l'apparition d'un singulet à $\delta = 24$ ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{Pt-P}} = 3021$ Hz. Ces valeurs sont très similaires à celles observée par Knorr et coll.⁴⁷ pour *trans*-[PtCl{[C(Cl)=CH-N=CPh₂]}(PPh₃)₂] ($\delta = 24$ ppm et $^1J_{\text{Pt-P}} = 3015$ Hz).

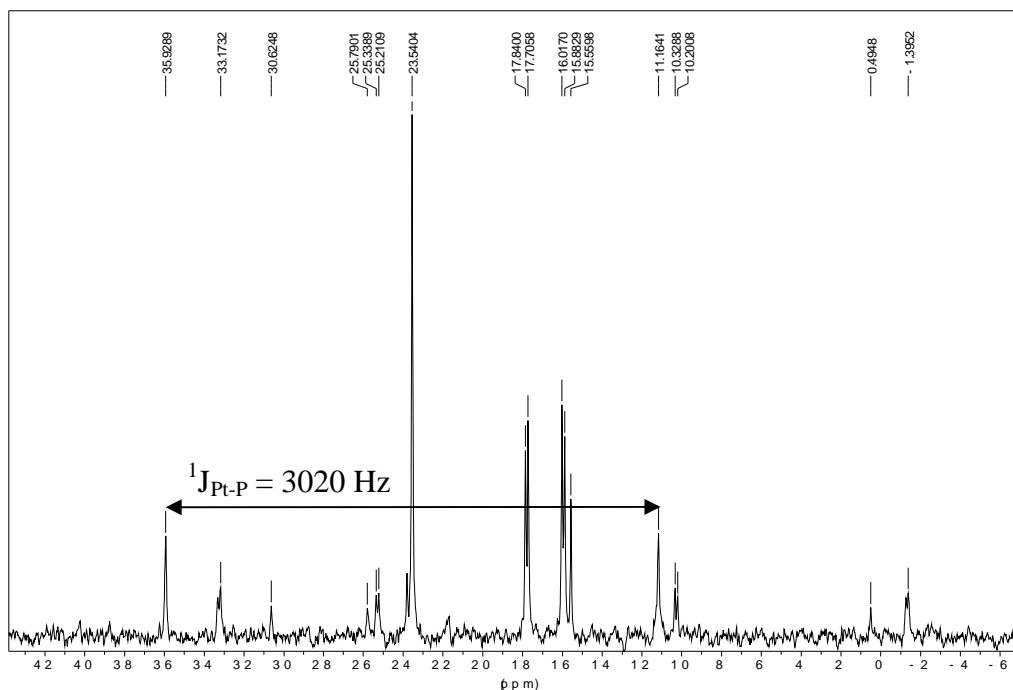


Figure 84 : Spectre de RMN ^{31}P montrant la formation de **C32** dans l'acétone- d_6 à 298 K

Le spectre de RMN ^1H de **C32** indique le déplacement chimique de l'hydrogène vinylique à 6.56 ppm avec une constante de couplage $^3J_{\text{Pt-H}} = 17$ Hz.

Les analyses RMN réalisées ont donc montré que le site possédant la liaison chlore-vinyle est plus réactif que celui de chlore-aryle, ce qui était prévisible. Ils ont également mis en évidence que la réaction est initiée par une substitution d'éthylène du produit de départ, et que l'addition oxydante démarre déjà à température ambiante en donnant d'abord l'isomère cinétique **C31** ayant les deux ligands PPh_3 arrangé en "cis". Une séquence réactionnelle comparable a été décrite par Gassaman et coll.¹⁶⁸ en faisant réagir le $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ avec le dibromonorbonène (**A**). Cette réaction donne d'abord le complexe oléfinique **B**, qui subit en chauffant une réaction d'addition oxydante donnant un mélange d'isomères alcényle *cis* (**D**) et *trans* (**C**) (Schéma 65). L'isomère *cis* évolue ensuite pour donner l'isomère *trans* **C** thermodynamiquement plus stable.

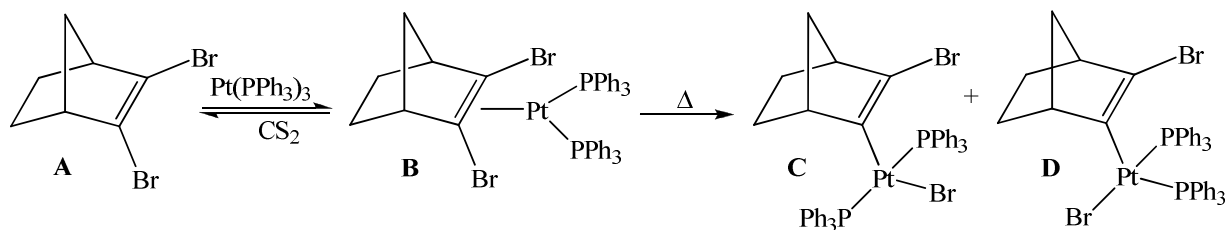


Schéma 65

¹⁶⁸ Gassman Paul. G. and Cesa Gennick Irene, *Organometallics* **1984**, 3, 119-128

IV.1.1. Etude cristallographique du composé C31

La conformation "cis" observée en solution pour **C31** a été aussi confirmée à l'état solide par une étude radiocristallographique. Des cristaux jaunes appropriés pour la DRX ont été obtenus par diffusion lente d'une couche d'heptane dans une solution concentrée de **C31** à 2° C. Le produit cristallise avec une molécule de CH₂Cl₂ dans le groupe d'espace P-1 dans le système cristallin triclinique. L'unité asymétrique ayant des paramètres métriques très proches. Une sélection des distances et angles pertinents d'une molécule est présentée dans le tableau 31. La sphère de coordination autour du centre métallique est carré plan, mais légèrement déformée. Par exemple, l'angle P(2)-Pt(1)-C(37) de 168.73(11) Å est dévié de la linéarité. L'angle P(2)-Pt(1)-P(1) de 97.51(3) Å dépasse le 90°, probablement à cause d'une répulsion stérique des deux ligands PPh₃ en cis. La déviation du meilleur plan P(1)-P(2)-Pt(1)-Cl-C(37) est de 1.25Å. Le plan de l'unité azabutadiénique est à peu près orthogonal au plan formé par les atomes P(1)-P(2)-Pt(1)-Cl-C(37). La distance Pt-C de 2.029(4) Å correspond à celle observée pour *trans*-[PtCl{C(H)=CH₂}(PEt₂Ph)₂] (2.032(23) Å).¹⁶⁹ Notons que dans le cas des ligands σ-alcényle portant des substituants stériquement encombrants sur le carbone en alpha, la liaison Pt-C peut être considérablement plus longue. Par exemple, pour le *trans*-[PtBr{C(C₁₀H₁₅)=CH₂}(PEt₃)₂], la liaison Pt-C est allongée à 2.14(2) Å à cause de la répulsion stérique entre un ligand PEt₃ et le substituant adamantyle.¹⁷⁰ Par rapport à l'azabutadiène libre (**62a**) on constate que les longueurs des liaisons C=C et N-C de 1.342(2) à 1.335(5) et 1.392(2) à 1.1.401(5) Å dans le complexe (**C31**) varient très peu.

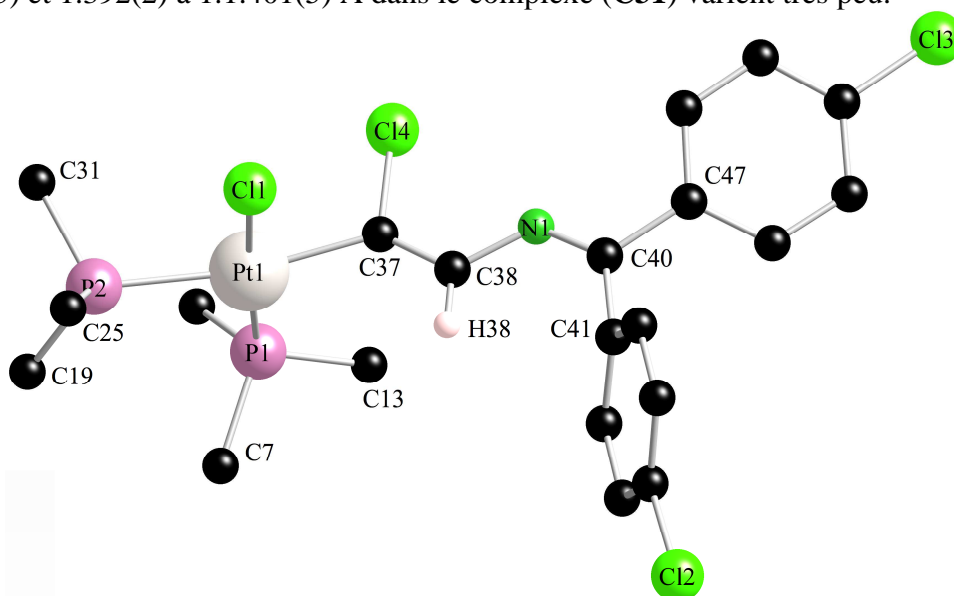


Figure 85: Structure moléculaire du complexe σ-alcényle **C31**. Pour des raisons de clarté, seulement les carbones en ipso des groupements P-Aryle sont montrés. La deuxième molécule indépendante n'est pas illustrée.

¹⁶⁹ Cardin C. J., Cardin D. J., Lappert M. F., Muir K. W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 46.

¹⁷⁰ Cardin C. J., Cardin D. J., Parge H. E., Sullivan A. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2315.

Distances (Å)		Angles (°)	
Pt(1)-C(37)	2.029(4)	P(1)-Pt(1)-P2(2)	97.51(3)
Pt(1)-Cl(1)	2.3516(9)	Cl(1)-Pt(1)-P(1)	176.09(3)
Pt(1)-P(1)	2.2351(9)	Cl(1)-Pt(1)-P(2)	86.00(3)
Pt(1)-P(2)	2.3496(10)	Cl(1)-Pt(1)-C(37)	84.17(10)
C(37)-C(38)	1.335(5)	P(1)-Pt(1)-C(37)	92.49(11)
C(38)-N(1)	1.401(5)	P(2)-Pt(1)-C(37)	168.73(11)
N(1)-C(40)	1.289(5)	Pt(1)-C(37)-C(38)	130.6(3)
C(37)-Cl(4)	1.770(4)	C(37)-C(38)-N(1)	122.2(4)
C(44)-Cl(2)	1.743(5)	C(38)-N(1)-C(40)	122.9(4)
C(50)-Cl(3)	1.744(4)	N(1)-C(40)-C(47)	115.74(4)
C(38)-H(38)	0.9500	N(1)-C(40)-C(41)	129.1(4)
	(calculé)	Cl(4)-C(37)-Pt(1)	96.89(14)

Tableau 31: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés pour **C31**

IV.1.2. Etude du spectre UV-visible de **C31**

Les spectres d'absorption UV-visible du ligand $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_2$ (**62a**) et de son composé **C31** enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 86) présentent un épaulement à 260 nm et une bande large à 311 nm pour le ligand **62a** et 355 nm pour le complexe. Les coefficients d'extinction molaires déterminés de $\varepsilon = 43300$ et $7400 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le ligand, et $\varepsilon = 43300 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le complexe.

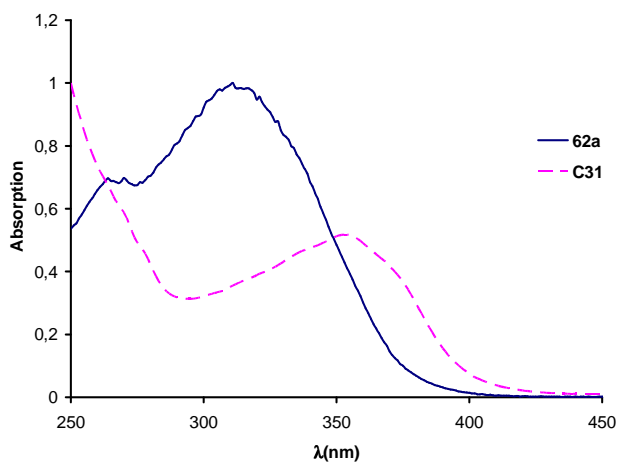


Figure 86 : Spectres UV-visible de **62a** et **C31** mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante

IV.1.3. Etude des spectres de luminescence de C31

Suite à une excitation à 260 nm, le ligand **62a** présente une émission à 373 nm (Figure 87). Cette émission est une fluorescence due à la désactivation radiative ($S_1 \rightarrow S_0$). En excitation à la même longueur d'onde du complexe **C31**, une émission centrée à 566 nm est observée et l'on voit une émission à 566 nm. Une émission similaire a été observée pour les complexes de platine ($[Pt(L^1)Cl]$ avec $L^1 = 6\text{-phényl-}2,2'\text{-bipyridine}$; $\lambda_{em} = 565 \text{ nm}$) et a été attribuée à un transfert de charge du métal vers le ligand.¹⁷¹ Pour élucider la nature de cette émission, des calculs DFT sont en cours.

A l'état solide et à température ambiante, l'excitation à 450 nm du complexe **C31** se traduit par une émission à 516 nm (Figure 88).

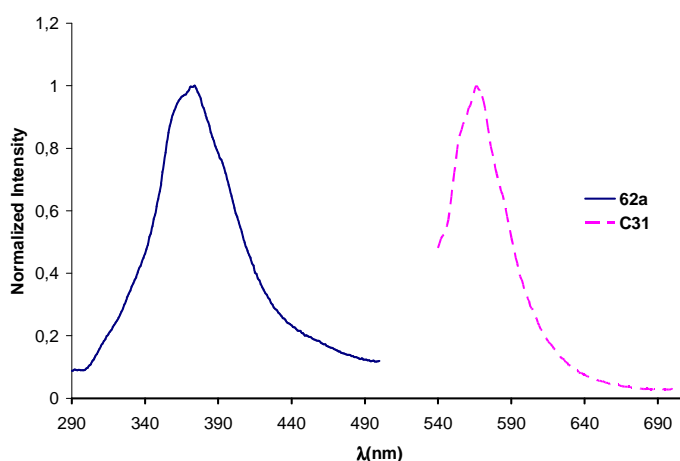


Figure 87 : Spectre d'émission de **62a** et **C31** mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante

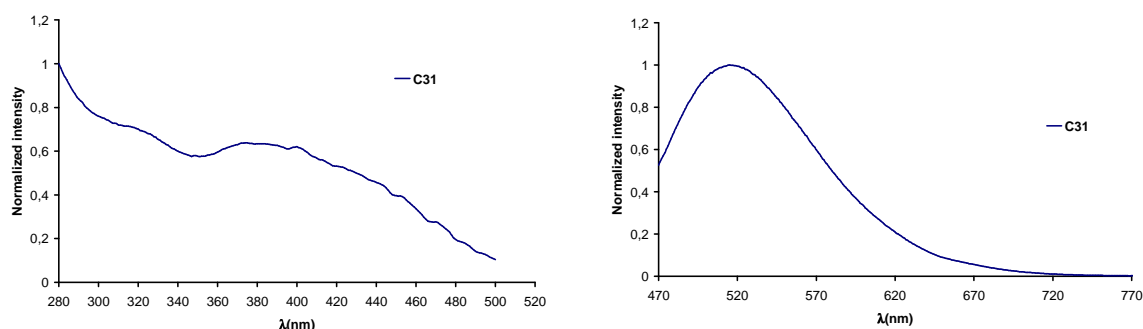


Figure 88: Spectres normalisés d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de **C31** en phase solide à 298 K

¹⁷¹ Lai S.-W., Chan M. C.-W., Cheung T.-C., Peng S.-M., Che C.-M. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4046

IV.2. Réactivité de 2-azabutadiènes vis-à-vis du complexe *cis*-[PtCl₂(NCPH)₂]

L'étude des complexes cyclométallés a suscité un grand intérêt au cours de la dernière décennie, principalement en raison de leurs applications dans plusieurs secteurs (tel que le couplage de Heck).¹⁷² Parmi la large variété de complexes cyclométallés présentés jusqu'ici, ceux contenant le platine et le palladium ont attiré plus d'attention car certains d'entre eux ont présenté d'exceptionnelles propriétés photochimiques, photophysiques et électrochimiques.¹⁷³ Une grande variété de complexes de cycloplatination (aussi appelés « pincer complexes ») contenant des ligands bidentates [C, N]^{174,175,176} et tridentate [C, N, N'] ou [N, C, N']¹⁷⁷ ont été décrits. Cependant, la littérature mentionne peu d'articles sur des complexes résultant d'une cycloplatination avec des ligands tridentates [C, N, S].^{178,179,180} Trois d'entre eux résultent de l'activation de la liaison $\sigma(\text{Csp}^2\text{-H})$ du cycle benzénique ou benzosulfinyle ou azobenzènes substitués (Figure 89a) ou thiophène (Figure 89b). La sphère de coordination autour de ces complexes plans carrés est complétée par des liaisons datives venant des ligands azotés ou soufrés.

¹⁷² a) Omae I. *Applications of Organometallic Compounds*; John Wiley: Chichester, U. K., 1998; Chapter 20; b) Klaus, A. J. *Modern colorants: Synthesis and Structure*; London, U. K., 1995; Vol. 3, pp 1; c) Wild S. B. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 166, 291, and references therein ; d) Pfeffer M. *Red. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, 109, 567, and references therein ; e) Ryabov, A. D. *Synthesis* **1985**, 233, and references therein ; f) Sokolov, V. I. *Chirality and Optical Activity in Organometallic Chemistry*; Gordon and Beach: London, United Kingdom, 1991 ; g) Buey, J.; Espinet, P.; Kitzrow, H. S.; Shours, J. *Chem. Commun.* **1999**, 441, and references therein.

¹⁷³ a) Jolliet, P.; Gianini, M.; von Zelewsky A.; Bernardinelli G.; Stoeckli-Evans H., *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4883 ; b) Von Zelewsky, A.; Suckling, A. D.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4889 ; c) Braterman, P. S.; Song, J. I.; Wimmer, F. M.; Wimmer, S.; Kain, W.; Klein, A.; Peacock, R. D. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5084 ; d) Maestri, M.; Deuschel-Cornioley, C.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 117 ; e) Oshawa, Y.; Sprouse, S.; King, K. A.; DeArmond, M. K.; Hanck, K. W.; Watts, R. J. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 1047 ; f) King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1431.

¹⁷⁴ a) Headford, C. E. L.; Mason, R.; Ranatunge-Bandarage, P. R.; Robinson, B. H.; Simpson, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 601 ; b) Mdeleleni, M. M.; Bridgewater, J. S.; Watts, R. J.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2334.

¹⁷⁵ Crespo, M.; Martí'nez, M.; Sales, J.; Solans, X.; Font-Bardi'a, M. *Organometallics* **1992**, 11, 1288.

¹⁷⁶ a) Ranatunge-Bandarage, P. R.; Robinson, B. H.; Simpson, J. *Organometallics* **1994**, 13, 500 ; b) Ranatunge-Bandarage, P. R.; Duffy, N. W.; Johnston, S. M.; Robinson, B. H.; Simpson, J. *Organometallics*, **1994**, 13, 511. c) Wu, Y. J.; Ding, L.; Wang, H. X.; Liu, Y. H.; Yuan, H. Z.; Mao, X. A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 49.

¹⁷⁷ a) Anderson, C. M.; Crespo, M.; Jennings, M. C.; Lough, A. J.; Ferguson, G.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1991**, 10, 2672 ; b) Anderson, C. M.; Crespo, M.; Ferguson, G.; Lough, A. J.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1992**, 11, 1177 ; c) Crespo, M.; Grande, C.; Klein, A.; Font-Bardi'a, M.; Solans, X. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 563, 179 ; d) Lo'pez, O.; Crespo, M.; Solans, X.; Font-Bardi'a, M. *Organometallics* **1997**, 16, 1233 ; e) Minghetti, G.; Cinellu, M. A.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Manassero, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 777.

¹⁷⁸ Chattopadhyay, S.; Sinha, C.; Basu, P.; Chakravorty, A. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 421.

¹⁷⁹ Chattopadhyay, S.; Sinha, C.; Basu, P.; Chakravorty, A. *Organometallics* **1991**, 10, 1135.

¹⁸⁰ Constable, E. C.; Henney, R. P. G.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2467.

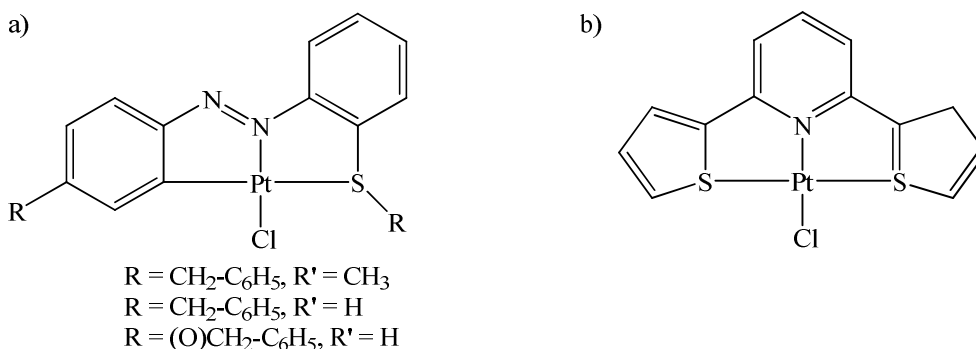


Figure 89: Vue schématique des composés de platine (II) contenant des ligands tridentates [C, N, S]

Les études menées au sein de notre équipe sur la réactivité de $(i\text{-PrS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-N}=\text{C}(\text{Ph})_2$ avec les composés $[\text{MCl}_2(\text{NCPH})_2]$ ont conduit à la formation des complexes cyclométallés $[(i\text{-PrS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-N}=\text{C}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4]\text{MCl}$ (M = Pd ou Pt).¹⁸¹ Dans la continuité de ces travaux, notre objectif était d'élargir cette étude aux ligands 2-azabutadiènes présentés dans le chapitre I pour étudier leurs réactivités chimiques et leurs propriétés de luminescence.

IV.2.1. Synthèse des complexes de platine chélatés par les ligands

Les complexes $[(\text{RS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-N}=\text{C}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PtCl}]$ (**C33** : R = Ph et **C34** : R = *p*-Tol) ont été préparés en faisant réagir le dichlorobis(benzonitrile)platine(II) (*cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NCPH})_2]$) avec 1.1 équivalent des ligands **13c** et **69a** à reflux dans le chloroforme pendant une nuit. La formation de **C33** et **C34** se fait par des liaisons datives des atomes de soufre et d'azote et d'une liaison covalente $\sigma\text{-Pt-carbone}$ entre le centre métallique et le groupement phényle. Cette réaction d'orthoméallation avec élimination concomitante de HCl conduit à une coordination du ligand 2-azabutadiène par le C, N, S.^{182,183,184} Les complexes sont obtenus, après recristallisation dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{heptane}$, sous la forme de solides rouge (**C33**) ou jaune (**C34**) (Schéma 66).

¹⁸¹ Jacquot-Rousseau S., Khatyr A., Schmitt G., Knorr M., Kubicki M. M., Blacque O., *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, 8, 610

¹⁸² (a) C. Anderson, M. Crespo, M. Font-Bardia, A. Klein, X. Solans, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 601,22;
 (b) A. Amoedo, M. Grana, J. Martinez, T. Pereira, M. Lopez-Torres, A. Fernandez, J.J. Fernandez, J.M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 613;

(c) A. Caubet, C. Lopez, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 669, 164.

¹⁸³ M.D.Meijer, B. Mulder, G.P.M. van Klink, G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 352, 247.

¹⁸⁴ A. Caubet, C. Lopez, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 669 164;

(b) A.J. Canty, M.C. Denney, G. van Koten, B.W. Skelton, A.H. White, *Organometallics* **2004**, 23 5432;

(c) S. Kořcher, G.P.M. Van Klink, G. van Koten, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684 230.

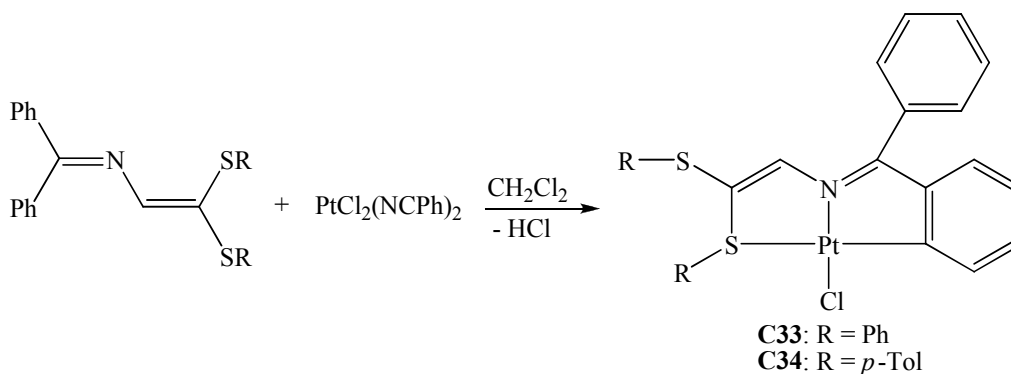
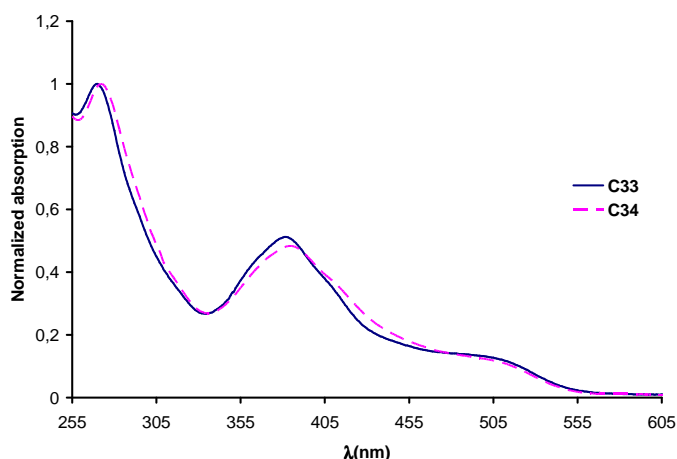


Schéma 66

La caractérisation de ces complexes par spectroscopie d'absorption UV-visible est illustrée dans la figure 90. Les valeurs des maxima d'absorption et leurs coefficients d'extinction molaires sont reportés dans le tableau 32. Les spectres électroniques de ces composés sont dominés par deux bandes intenses 270 et 385 nm (également observées dans les spectres des ligands libres) attribuées à des transitions intraligand. Une troisième bande de transfert de charge moins intense est observée autour de 510 nm. Cette bande est attribuée en se référant aux données de la littérature sur les complexes plans carrés de Pt (II).^{185,186}

Figure 90: Spectres UV-visible normalisés des composés **C33** et **C34** mesurés dans le dichlorométhane.

	C33	C34
$\lambda(\text{nm})[\epsilon(\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1})]$	270[18900]; 382[9700], 510[2300]	272[20300]; 385[9800]; 510[2300]

Tableau 32: Longueur d'ondes des maxima d'absorption et coefficients d'extinction molaire de **C33** et **C34**¹⁸⁵ Sutton D., *Electronic spectra of transition metal complexes*, in McGraw-Hill ed. 1968¹⁸⁶ Knorr M., Peiny N. H., Guyon F., Sachdev, Strohmam C., *Z. Anorg Allg. Chem.* **2004**, 630, 1955

IV.2.2. Etudes cristallographiques du composé C34

La structure moléculaire de **C34** et la numérotation sont indiqués sur la figure 91. Les valeurs des longueurs de liaison et les angles sont présentés dans le tableau 33. La structure montre le centre métallique platine (II) avec une géométrie plane quasi-carré (légèrement déformé de la symétrie de type D_{2d}) qui se compose de deux cycles à cinq chaînons. Dans cette molécule le platine est coordonné à un atome de chlore, un soufre, un azote et un carbone du cycle benzénique. Les longueurs des liaisons Pt-C [1.988(5) Å] et Pt-N [1.991(4) Å] sont compatibles avec celles rapportées pour une grande variété des composés de cycloplatination avec des ligands bidentate [C, N], tridentate [C, N, N'] ou [N, C, N']¹⁸⁷ ou [C, N, S],¹⁸⁸ mais la longueur Pt-S [2.3495(12)] est nettement supérieure à la valeur habituelle de la liaison Pt(II)-S(thioéther) [2.25 Å]¹⁸⁹ et identique à celle des complexes de platine (II) avec les ligands tridentates [C, N, S]. La variation ci-dessus peut être expliquée en terme de forte influence trans du carbone métallé¹⁹⁰. La séparation entre l'atome de Cl et le H(33) est de 2.876 Å, légèrement inférieure à la somme des rayons de van der Waals (Cl = 1.75 Å et H = 1.20 Å)¹⁹¹ de ces atomes, ce qui suggère une interaction Cl...H(33)...C(33) intramoléculaire. Ce type d'interaction a également été décrit pour une grande variété de complexes cyclopalladium et cycloplatine contenant des ligands (C, N) ou (C,N,N') et un atome de chlore lié au métal.¹⁹²

¹⁸⁷ Allen T. H., Kennard O., Chem. Des. Automat. News 8, **1993**, 146

¹⁸⁸ Jacquot-Rousseau S., Kathyr A., Schmitt G., Knorr M., Kubicki M. M., Blacque O., *inog. Chem.. Com.* **2005**, 8, 610

¹⁸⁹ a) Wehman E., Van K. G., Knaap C. T., Oссор H., Pfrffer M., Spek A. L., *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4409

b) Orpen A. G., Brammer L., Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Taylor R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1

¹⁹⁰ a) Appleton T. G., Clark H. C., Manzer L. E., *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 10, 335

b) Elder R. C., Curea R.D. P., Morrison R. F., *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1623

¹⁹¹ a) Bondi A., *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 44

b) Kitaigorodskii A. I., *Molecular Crystals and Molecules, Academic press, London, UK*, **1973**

¹⁹² a) Langfredi A. M., Tiripiccio A., Natile G., Gasparrini F., Galli B., *Cryst. Struct. Commun.* **1975**, 6, 611

b) Constable A. G., Mc Donald W. S., Shaw B. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975** 1109

c) Natile G., Gasparrini F., Misti D. M., Perego G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997** 1747

d) Katti K. V., Ge Y. W., Sing P. R., Date L., Barnes S. V., *Organometallics* **1994**, 13, 541

e) Pérez S., Bosque R., Lopez C., Solans X., Font-Brdia M., *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 67

f) Codina G., Caubet A., Lopez C., Moreno V., Molins E., *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 1025

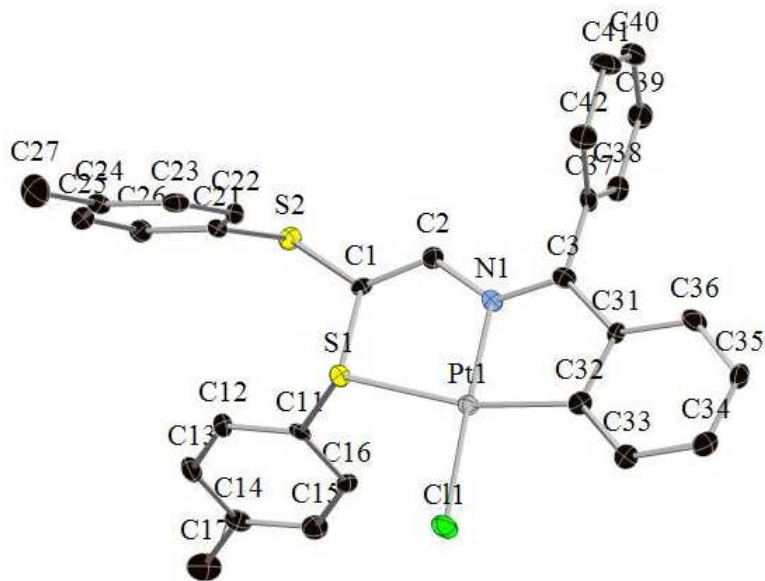


Figure 91: Structure moléculaire de **C34** à l'état solide

Distances (Å)		Angles (°)	
Pt(1)-N(1)	1.991(4)	N(1)-Pt(1)-C(32)	81.61(17)
Pt(1)-Cl(1)	2.2892(13)	Cl(1)-Pt(1)-S(1)	95.99(3)
Pt(1)-S(1)	2.3495(12)	Pt(1)-C(32)-C(31)	112.3(3)
Pt(1)-C(32)	1.988(5)	Pt(1)-S(1)-C(1)	95.06(15)
C(1)-S(1)	1.792(5)	Pt(1)-N(1)-C(2)	118.4(3)
C(1)-S(2)	1.745(5)	Pt(1)-N(1)-C(3)	116.9(3)
C(11)-S(1)	1.782(5)	N(1)-Pt(1)-Cl(1)	177.77(11)
C(21)-S(2)	1.775(5)	N(1)-C(2)-C(1)	120.7(4)
C(3)-N(1)	1.318(6)	N(1)-C(3)-C(31)	114.9(4)
C(2)-N(1)	1.389(6)	S(1)-Pt(1)-C(32)	166.58(14)
C(1)-C(2)	1.342(6)	Cl(1)-Pt(1)-C(32)	96.89(14)
		S(2)-C(1)-S(1)	119.9(3)

Tableau 33: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés pour **C34**

IV.2.3. Réactivité des ligands isonitriles CNR avec le complexe de platine [(PhS)₂C=C(H)-N=C(Ph)(C₆H₄)PtCl]

Le groupement NR est isoélectronique de l'atome d'oxygène, mais moins électroégatif. Les ligands CNR sont des ligands neutres L à deux électrons, isoélectriques de CO conduisant à des complexes binaires neutres, comme dans le cas des métaux carbonyles, tels que [M(CNR)₆] (M = Cr, Mo, W), [M(CNR)₅] (M = Fe, Ru) ou [M(CNR)₄] (M = Ni). Contrairement à CO, les isonitriles ne donnent guère de complexes anioniques, mais beaucoup de complexes mono- et dicationiques qui, tels que [M(CNR)₄]⁺ (m = Cu, Ag, Au) et [Pt(CNR)₄]²⁺, n'ont pas d'équivalent dans les métaux carbonyles. L'aptitude des isonitriles à ponter deux métaux est plus grande qu'avec le CO.

Le doublet non liant du carbone est anti-liant pour la liaison C-N. Lors de la coordination, il est donné par liaison σ au métal. Le caractère anti-liant est alors supprimé, ce qui conduit au renforcement de la liaison C-N (dans CO, ce doublet n'est pas anti-liant pour la liaison C=O). La rétrodonation existe comme dans les métaux carbonyles et diminue la force de la liaison C-N. Ces deux effets σ et π sont opposés. La liaison C-N est donc tantôt plus forte, tantôt plus faible que dans CNR non coordonné selon l'effet (σ ou π) dominant, alors que la liaison C-O est toujours plus faible dans les métaux carbonyles que dans CO libre. La fréquence d'absorption CN en infrarouge se trouve donc tantôt plus basse tantôt plus élevée que celle de l'isonitrile libre.¹⁹³

L'enchaînement M-C-N-R est généralement linéaire, ce qui montre bien la délocalisation du doublet non liant de l'azote et le poids essentiel de la formation mésomère zwitterionique (Figure 92a). Cependant, quand la rétrodonation π est très prononcée avec un métal très basique, on peut trouver un ligand isonitrile coudé, c'est-à-dire pour lequel le doublet de l'azote n'est pas délocalisé (Figure 92b) comme dans le [NbCl(CO)(CNR)(dmpe)₂].¹⁹⁴



Figure 92: Types de géométries rencontrés pour la coordination du ligand isonitrile sur un centre métallique

¹⁹³ Clément S., Thèse de doctorat, U.F.R. Sciences et Techniques, Besaçon, 2006

¹⁹⁴ Aharonian G., Hubert-Pfalzgraf L. G., Zaki A., Le Borgne G., *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3105

Dans le contexte des travaux réalisés dans notre équipe sur la réactivité d'alcynes et d'isonitriles vis-à-vis des complexes cycloplatine et cyclopalladium contenant un atome d'halogénure hétérobimétaboliques Fe-Pt,¹⁹⁵ nous avons fait réagir le complexe $(\text{PhS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PtCl}$ avec un équivalent de ${}^t\text{BuNC}$ en présence de TIPF_6 pour arracher l'halogénure selon le Schéma 67.

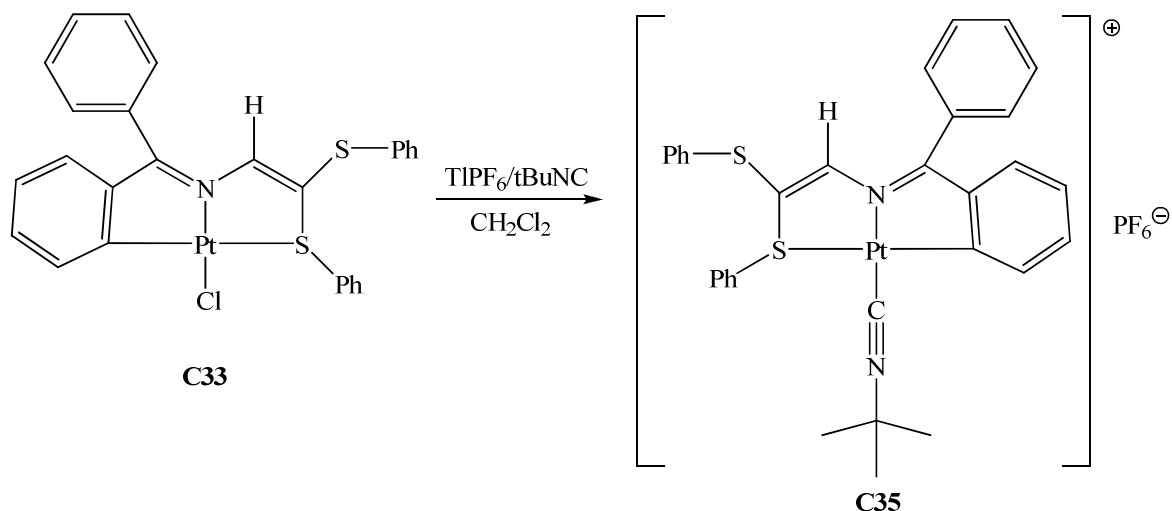


Schéma 67

Le complexe $[(\text{PhS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Pt}({}^t\text{BuNC})][\text{PF}_6]$ (**C35**) a été isolé sous forme d'un solide orange stable à l'air avec un rendement quantitatif. L'analyse des spectres IR et RMN ${}^{31}\text{P}$ permettent de confirmer la présence de l'ion PF_6^- . Ainsi la bande d'absorption ν_{PF_6} est observée à 840 cm^{-1} . De plus, en IR une vibration intense $\nu_{(\text{C}\equiv\text{N})}$ à 2209 cm^{-1} est observée. La coordination en position terminale du ligand isonitrile sur le platine est ainsi confirmée. En RMN ${}^{31}\text{P}$ la présence d'un heptuplet centré à -154.79 ppm confirme la présence du contre ion PF_6^- .

Les spectres d'absorption UV-visible des complexes **C33** et **C35** montrent que les deux complexes possèdent une bande d'absorption autour de 390 nm . Le composé **C35** présente une bande de transfert de charge autour de 470 nm . Cette bande observée dans **C33** (510 nm) subit un effet hypsochrome.

¹⁹⁵ a) Knorr M., Strohmman C., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 241

b) Knorr M., Jourdain I., Crini G., Frank K., Sachdev H., Strohmman C., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2419

c) Knorr M., Jourdain I., Villafane F., Strohmman C., *J. Organomet. Chem.* **2004**, 690, 1456

d) Jourdain I., Vieille-Petit L., Clément S., Knorr M., Villafane F., Strohmman C., *Inorg. Chem. Comm.* **2006**, 9, 127

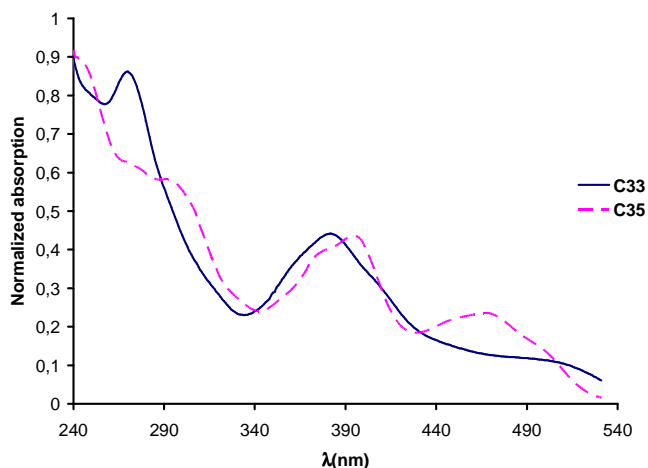


Figure 93: Spectres UV-visible normalisés des composés **C33** et **C35** mesurés dans le dichlorométhane

Après excitation à 470 nm, **C35** présente, en solution dans le dichlorométhane et à température ambiante, une émission à 558 nm (Figure 94). Dans le cas du ligand seul, une émission est observée à 433 nm après une excitation à 280 nm (Figure 27 chap. I). L'émission de **C35** est attribuée à une transition de transfert de charge : des émissions dans une gamme spectrale semblable ont été observées pour les complexes cycloplatinés et attribuées à des MLCT.¹⁹⁶

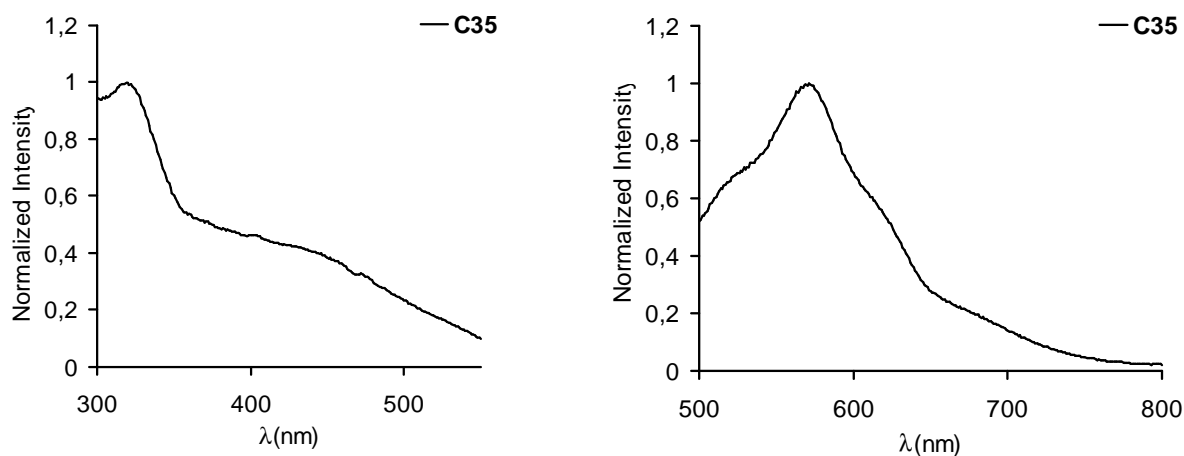


Figure 94: Spectres normalisés d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de **C35** dans CH_2Cl_2 à 298 K

¹⁹⁶ Chang, S.-Y., Cheng Y.-M., Chi, Y., Lin Y.-C., Jiang, C.-M., Lee, G.-H., Chou, P.-T., *Dalton Trans.*, **2008**, 6901-6911.

A l'état solide et à température ambiante, l'excitation à 470 nm de **C35** se traduit par une émission à 572 nm, qui pourrait être attribuée également à une bande de transfert de charge (MLCT).

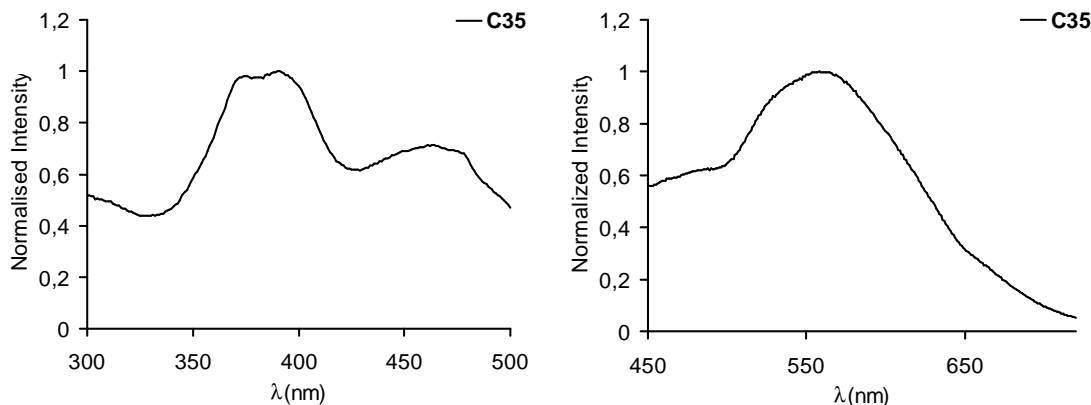


Figure 95: Spectres normalisés d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de **C35** en phase solide à 298 K

IV.2.3.1. Etude Structurale du complexe **C35**

Le composé **C35** cristallise dans le groupe d'espace P-1. L'étude de sa structure révèle la présence du cation $[(\text{PhS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Pt}(t\text{BuNC})]^+$, de l'anion PF_6^- et d'une molécule de dichlorométhane.

Comme le complexe **C34**, dans **C35** le centre métallique Pt(II) a une géométrie quasi carrée qui se compose de deux cycles à cinq chaînons. Le platine est coordonné à un atome d'azote, de soufre, et deux atomes de carbone du ligand azabutadiène et de l'isonitrile. Les distances Pt-N(1) [2.015(2) Å], Pt-S(2) [2.3643(7) Å] et Pt-C(7) [2.013(3) Å] sont légèrement plus longues que dans le complexe $[(p\text{Tol-S})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PtCl}]$ (**C34**) où elles sont de 1.981(4), 2.3495(12) et 1.988(5) Å respectivement. La distance entre le Pt et le ligand terminal *t*BuNC [Pt-C(2) = 1.925(3) Å] est sensiblement égale à celle rencontrée dans $[\text{IPt}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C}=\text{N}\text{-o-anisyl})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{NBut})]\text{I}$ (1.983(19) Å)¹³⁶. Les angles et les longueurs sélectionnés pour **C35** sont présentés dans le tableau 34 ci-dessous.

IV.3. Conclusion

Dans le but de mettre en évidence le site réactionnel du ligand $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_2$ (**62a**) lors d'une addition oxydante avec des complexes possédant souvent une géométrie carré-plane et 16 électrons de valence, nous l'avons fait réagir avec le complexe $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)_2$. Les résultats obtenus ont montré que l'addition oxydante se fait préférentiellement sur le chlore-vinyle. Le complexe **C32** isolé est l'isomère thermodynamique le plus stable.

Nous nous sommes également intéressés dans un deuxième temps à la synthèse des complexes cyclométallés. Ainsi nous avons montré que les ligands synthétisés au chapitre I agissent comme ligands polydentates par des réactions d'orthometallation avec le Pt(II). L'un des complexes a pu être coordonné par un ligand isonitrile.

L'analyse des spectres de luminescence de ces complexes a présenté des résultats intéressants: présence d'une bande de transfert de charge (MLCT). Ces émissions sont similaires avec d'autres exemples de la littérature.

Une extension de ce travail serait de faire réagir les ligands **62a**, **62b** et **67** avec deux équivalents de $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)_2$ ou $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, ce qui permettrait d'examiner la réactivité de tous les sites réactionnels.

IV.4. Experimental section

Synthesis of trans-[PtCl{[C(Cl)=C(H)-N=C(*p*-Cl-C₆H₄)₂]}(PPh₃)₂] (C31): A mixture of [Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂] (750 mg, 1 mmol) and **62a** (380 mg, 1.1 mmol) in toluene (20 mL) was heated to 60°C for 4h. The resulting clear yellowish solution was concentrated to ca. 10 mL and layered with heptane. After keeping at -25°C, **C31** precipitated as a yellow air stable powder. Yield: 82%. UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{\max} nm (ϵ): 355 (43300 M⁻¹ cm⁻¹)

Synthesis of [PtCl{Ph₂C=N-CH=C(SPh)₂}₂] (C33): To a solution of PtCl₂(NCe_t)₂ (376 mg, 1 mmol) in 10 mL of chloroforme was added Ph₂C=N-CH=C(SPh)₂ (466 mg, 1.1 mmol). The solution was stirred at 50° for 24h. The solvent then was removed under reduced pressure and the residue rinsed with hexane. Recrystallisation from chloroforme/hexane gave red crystals, which were filtered off and dried under vacuum. 542 mg, 83% yield, ¹H NMR (298k): δ = 6.89-7.99 ppm (m, 20H phenyl + Hvinyl). UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{\max} nm (ϵ): 270 (18900 M⁻¹ cm⁻¹), 382 (9700 M⁻¹ cm⁻¹), 510 (2300 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [PtCl{Ph₂C=N-CH=C(S-*p*Tol)₂}₂] (C34): To a solution of PtCl₂(NCPh)₂ (472 mg, 1 mmol) in 10 mL of chloroforme was added Ph₂C=N-CH=C(S-*p*Tol)₂ (466 mg, 1.1 mmol). The solution was stirred at 50° for 24h. The solvent then was removed under reduced pressure and the residue rinsed with hexane. Recrystallisation from chloroforme/hexane gave yellow crystals, which were filtered off and dried under vacuum. Yield 80%, UV-vis (CH₂Cl₂) [λ_{\max} nm (ϵ): 272 (20300 M⁻¹ cm⁻¹), 385 (9800 M⁻¹ cm⁻¹), 510 (2300 M⁻¹ cm⁻¹).

Synthesis of [(PhS)₂C=C(H)-N=C(Ph)(C₆H₄)Pt(^tBuNC)][PF₆] (C35): Tert- butylisocyanide dissolved in 1mL of CH₂Cl₂ was added to a stirred solution of **C33** in 3 ml of CH₂Cl₂ over a period of 30 mn. The orange solution was stirred for 1h. Its volume was reduced under vacuum and layer with Et₂O to afford X-ray suitable orange crystals. Yield 85%.

Annexe 1 : Données cristallographiques pour les composés C21, C34, C35

Composé	C31	C34	C35
Empirical formula	C ₁₀₅ H ₈₄ Cl ₁₄ N ₂ P ₄ Pt ₂	C ₃₄ H ₂₄ ClNPtS ₂	C ₃₃ H ₃₁ Cl ₂ F ₆ N ₂ PPtS ₂
Formula weight	2384.10	681.15	930.68
Temperature	115(2)K	115(2) K	115(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	monoclinic	Triclinic
Space group	P-1		P-1
Unit cell dimensions	$a = 12.7164(2) \text{ \AA}$, $b = 19.0510(3) \text{ \AA}$, $c = 20.4968(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.0030(10)^\circ$, $\beta = 91.1460(10)^\circ$, $\gamma = 97.8280(10)^\circ$.	$a = 21.298(6) \text{ \AA}$, $b = 10.905(2) \text{ \AA}$, $c = 22.306(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.000(5)^\circ$, $\beta = 101.4070(10)^\circ$, $\gamma = 90.000(5)^\circ$.	$a = 10.5293(3) \text{ \AA}$, $b = 12.4151(4) \text{ \AA}$, $c = 14.8251(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 107.602(2)^\circ$, $\beta = 105.9610(10)^\circ$, $\gamma = 97.6140(10)^\circ$
Volume	4867.53(13) Å ³	5078(2) Å ³	1726.15(9) Å ³
Z	2	8	2
Density (calculated)	1.627 Mg/m ³	1.782 Mg/m ³	1.791 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.371 mm ⁻¹	5.815 mm ⁻¹	4.447 mm ⁻¹
F(000)	2364	2656	912
Crystal size (mm ³)	0.25 x 0.22 x 0.20	0.17 X 0.15 X 0.12	0.27 x 0.25 x 0.09
Theta range for data collection	1.37 to 27.49°	1.86 to 27.47°	1.53 to 27.47°
Index ranges	-16<=h<=16, -24<=k<=24, -26<=l<=26	-27<=h<=27, -14<=k<=14, -28<=l<=28	-13<=h<=13, -15<=k<=16, -19<=l<=19
Reflections collected	77525	10417	26362
Independent reflections	22267[R(int)=0.0459]	5778[R(int)=0.0323]	7897[R(int)=0.0546]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	22267 / 0 / 1138	5778 / 0 / 309	7897/0/411
Goodness-of-fit on F ²	1.060	1.113	1.055
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0679	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0691	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0580
R indices (all data)	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0724	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0691	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0589
Largest diff. peak and hole	1.564 and -2.014 e.Å ⁻³	0.811 and -0.857 e.Å ⁻³	0.869 and -1.909 e.Å ⁻³

Chapitre V:
Elaboration de monocouches monomoléculaires
auto-assemblées (SAMs)

V.1. Introduction

L'utilité de concevoir des capteurs chimiques fiables et sensibles pour surveiller la concentration de composés toxiques, ou pour la détection de métabolites lors des diagnostics cliniques n'est plus à démontrer. De tels dispositifs sont déjà utilisés dans l'industrie chimique et dans certains laboratoires pour protéger les salariés d'une exposition à des dérivés dangereux de part leur toxicité (phosgène, monoxyde de carbone, benzène...).¹⁹⁷

Certes, en raison de leurs développements plus récents, les capteurs des grandeurs chimiques restent moins nombreux que les capteurs des grandeurs physiques. Néanmoins, les phénomènes extérieurs pouvant être décelés et évalués par les capteurs se sont multipliés, et on exige aujourd'hui des informations exactes du capteur : une acquisition rapide, une bonne sélectivité et une grande sensibilité.¹⁹⁸

Le terme « capteur » découle directement du latin « *captor* », c'est-à-dire « celui qui prend ». Certes, il porte une légère ambiguïté dans le langage courant, mais on pourrait définir un capteur comme un dispositif qui prend une grandeur physique dans un but d'utilisation.

On distingue habituellement deux grandes familles de capteurs :

- Les *capteurs physiques* sont destinés à évaluer des grandeurs physiques, dites *mesurandes* : force, accélération, température, pression, rayonnements... Leurs principes de fonctionnement de base sont assez variés : effets piézo-électrique, photoélectrique ou grandeurs électrique (résistance, capacité) corrélées au déplacement...
- Les *capteurs chimiques* sont utilisés pour mesurer des mesurandes relevant de la chimie : concentration et pression partielle, soit de façon plus générale l'activité.

Le principe d'un capteur chimique repose sur un matériau sensible présentant une propriété physique exploitable (Figure 97). Ce matériau peut être de différentes natures (organique, inorganique, oxyde métallique...) et présente une ou plusieurs propriétés physiques (conductivité, fluorescence...). Pour que ce matériau soit utilisable, il convient de le disposer en couche mince sur un substrat adapté aux mesures à effectuer.

¹⁹⁷ Asch G. et coll., *Les capteurs en instrumentation industrielle*, 5^e édition, Dunod, **1998**

¹⁹⁸ Ichinose N. et Kobayashi T., *Guide pratique des capteurs*, Masson, **1990**.

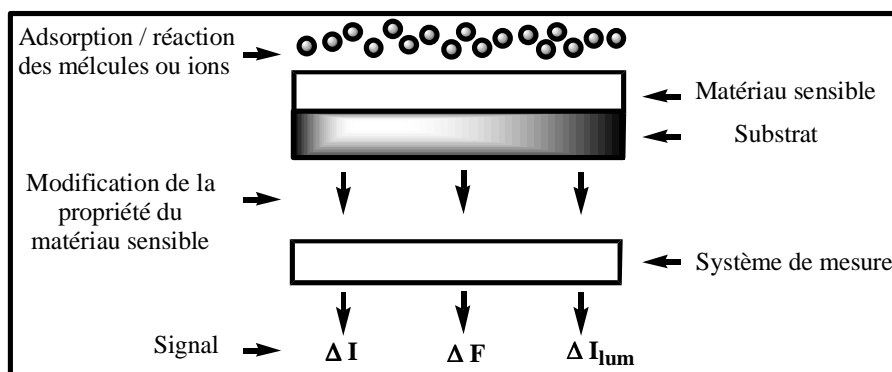


Figure 97: Principe de fonctionnement d'un capteur chimique

Il existe aujourd'hui encore peu de capteurs chimiques commerciaux, mais quelques-uns sont d'ores et déjà à l'état de prototypes reposant sur divers systèmes de transduction. Il est possible de les regrouper en trois grandes classes : capteurs résistifs (variation de conductance : ΔI), gravimétriques (variation de la fréquence de quartz : ΔF) et optiques (variation de la luminescence : ΔI_{lum}). Cette dernière classe de capteurs repose sur une détection optique induite par le matériau sensible. Celui-ci, en contact avec une molécule ou des ions à détecter, peut changer de couleur, voire sa fluorescence, sa luminescence ou son absorbance. Les capteurs basés sur la fluorescence sont ceux qui permettent d'atteindre les niveaux de sensibilités les plus bas (\leq ppb).¹⁹⁹

Dans le présent chapitre, nous présenterons dans une première partie quelques généralités sur les SAMs, ensuite nous aborderons les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude. Dans la seconde partie, motivé par le fait d'utiliser l'information optique ou électrochimique comme méthodes analytiques, nous exposerons la synthèse de dispositifs moléculaires photosensibles capables d'interagir avec des anions en solution. Ceux-ci se composent d'une entité luminescente, naphthalène ou fluorénone et d'une entité détectrice (fonction urée) d'ions halogénures portant des groupements triéthoxysilanes permettant leur greffage sur des surfaces de verre. Dans la même optique, nous discuterons la synthèse de ligands contenant un pont disulfure pour leur greffage sur des surfaces d'or. Ces derniers sont connectés par l'intermédiaire d'une chaîne alkyle à des noyaux pyridinique ou isoquinoléinique comme centres chélatants pour la complexation des cations métalliques ou organométalliques.

¹⁹⁹ Hairault L., Pasquinet E., Lebret B., *L'Act. Chim.*, **2004**, 274, 16

V.2. Généralité sur les SAMs

Selon Scheiber,²⁰⁰ les monocouches auto-assemblées (SAMs) sont des arrangements moléculaires ordonnés qui sont formés spontanément par adsorption d'un surfactant possédant un groupement présentant une affinité spécifique avec le substrat. Les premières monocouches auto-assemblées ont été rapportées il y a vingt ans, et depuis lors, ces structures sont devenues des composants importants dans le domaine de la science des matériaux.²⁰¹ Vu les grandes perspectives d'applications, les monocouches auto-assemblées ancrées par lien chimique sur le support font actuellement l'objet d'intenses recherches.

Couramment, l'élaboration de SAMs est réalisée principalement au moyen de deux classes de molécules, les organosilanes²⁰² et les organosoufrés.²⁰³ Les premiers forment des monocouches sur des substrats comme le verre ou les oxydes métalliques, en particulier l'oxyde d'aluminium. Les seconds ont plutôt tendance à s'auto-assembler sur les métaux : or, argent et cuivre, ainsi que sur du platine²⁰⁴ et du mercure.²⁰⁵ Les molécules utilisées pour former les SAMs par adsorption ont une propriété commune qui réside dans leur caractère amphiphile. Elles sont généralement constituées d'un groupement hydrophile (tête polaire) et d'un groupement hydrophobe (une chaîne alkyle $-(CH_2)_n-$ ou chaîne fluorés $-(CF_2)_n-$). Comme le montre la figure 98, les molécules ont tendance à s'arranger perpendiculairement à la surface, formant une structure dense et organisée principalement grâce à des interactions de type Van der Waals entre les chaînes hydrophobes.

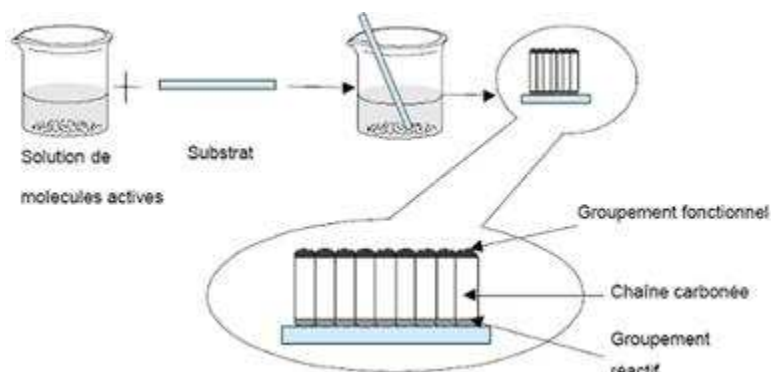


Figure 98: Schéma présentant l'élaboration des SAMs

²⁰⁰ Schreiber, F., *Progress in Surface Science*, 65, **2000**, 151.

²⁰¹ (a) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, **1991**; (b) J.J. Gooding, F. Mearns, W. Yang and J. Liu, *Electroanalysis*, 2003, 15, 81; (c) G. Cooke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 4860; (d) J. C. Love, L. A. Estroff, J.K. Kniebel, R. G. Nuzzo and G. M Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103

²⁰² Van der Veen N. J., Flink S., Deji M. A., Egberrink R. J. M., Van Veggel F. C. J. M., Reinhoudt D. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6112

²⁰³ Stora T., Hovius R., Dienes Z., Pachoud M., Vogel H., *Langmuir* **1997**, 13, 5211-5214

²⁰⁴ S. Sortino ; S. Petralia ; S. Conoci ; S. Di Bella; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**; 125(5); 1122

²⁰⁵ I. Turyan and D. Mandler, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 58

Cette manière de fonctionnaliser les surfaces par adsorption a été largement explorée pour la réalisation de films minces à haut degré d'organisation,²⁰⁶ ce qui s'avère parfois doublement efficace, sur le plan cinétique et thermodynamique.

V.3. Techniques de caractérisation des monocouches auto-assemblées

Beaucoup des techniques existent et sont utilisées pour caractériser les monocouches auto-assemblées. Elles sont très souvent complémentaires, certaines ne donnent que des informations locales, d'autres décrivent la distribution spatiale des molécules.

Dans le cadre du présent travail, nous avons utilisé les techniques ci-dessous pour caractériser nos surfaces fonctionnalisées

- les microscopies : microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM), à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM).
- La spectroscopie : Infrarouge (IR) en mode ATR.
- L'angle de contact.

V.3.1. Mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle θ de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide et de différencier la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface en mesurant simplement l'angle de mouillage de la goutte sur la surface (Figure 99).

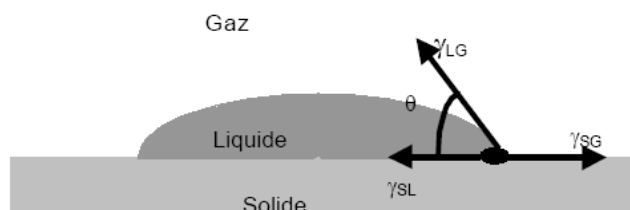


Figure 99 : Principe de mesure de l'angle de contact

²⁰⁶ C. G. F. Cooper, J. C. MacDonald, E. Soto, W. G. McGimpsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1032

La ligne d'ancrage d'une goutte déposée sur un substrat est soumise à trois forces correspondant aux trois interfaces : solide-liquide (sl), liquide-gaz (lg) et solide-gaz (sg). A l'équilibre, leur résultante est nulle, ce qui donne une valeur de θ bien déterminée.

Dans le cas d'une goutte d'eau, la surface est dite hydrophobe si l'angle θ est supérieur à 90° et hydrophile pour une valeur inférieure. Afin d'évaluer la reproductibilité, plusieurs mesures sont répétées puis moyennées. De plus, le dépôt de la goutte se fait toujours avec la même quantité de liquide.

V.3.2. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM: Atomic Force Microscopy) a été introduite en 1986 par G. Binnig, C.F. Quate et C. Gerber, comme une application du concept de microscope à effet tunnel (STM: Scanning Tunneling Microscope) permettant l'étude de surfaces de matériaux isolants à l'échelle atomique.²⁰⁷ L'AFM est basée sur la mesure des forces entre une pointe, portée par un microlevier extrêmement souple, et l'échantillon placé sur une cale piézoélectrique. Celle-ci permet le déplacement de l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace. Les forces d'interaction pointe-surface modifient la déflexion du levier. La mesure de ces déformations s'effectue grâce à la déviation d'un faisceau lumineux (diode laser) réfléchi par l'extrémité du microlevier vers une diode photodéetectrice (Figure 100).

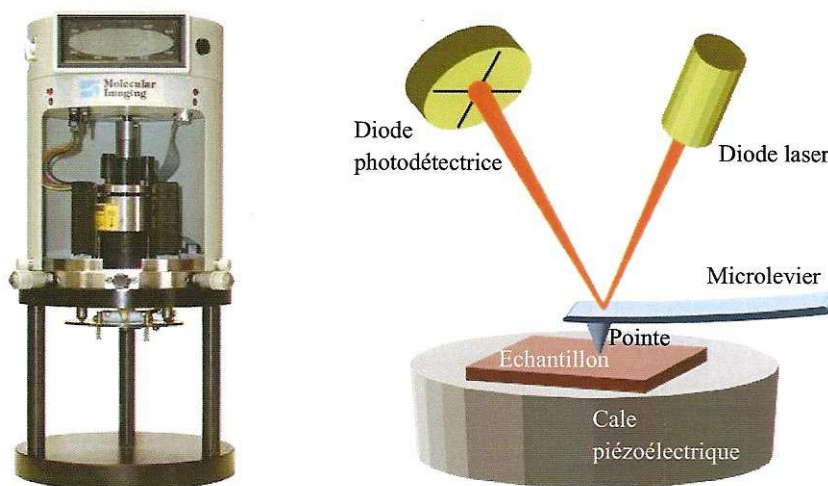


Figure 100 : Microscopie à force atomique et principe du microscope

²⁰⁷ Nysten B., *Les Microscopies à Sonde Locale: de l'Imagerie des Atomes aux Spectroscopies à l'Echelle Atomique*, Université Catholique de Louvain

Il existe plusieurs modes d'utilisation de l'AFM, les plus utilisés étant le mode contact et le mode contact intermittent.

En mode contact, la pointe est placée en contact avec la surface de l'échantillon. Au cours du balayage horizontal de l'échantillon, le signal sur la photodiode est mesuré et est comparé à un signal de référence. Une boucle de rétroaction modifie en continu la position verticale de l'échantillon afin de maintenir la déflexion du levier et donc la force d'interaction pointe-surface constante. Une image de la topographie est alors obtenue en traitant les déplacements latéraux et verticaux de l'échantillon.

Le mode contact intermittent (ou mode tapping) évite la dégradation des échantillons. Le levier vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. L'amplitude de vibration est mesurée grâce au photodétecteur. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude de vibration est limitée par l'interaction répulsive pointe-surface. Au cours du balayage, la boucle de rétroaction ajuste la hauteur de l'échantillon pour maintenir l'amplitude de vibration constante. Une image topographique est ainsi créée.

L'AFM permet donc d'obtenir une image de la morphologie de la surface. Il est également possible de déterminer la rugosité ainsi que l'épaisseur des films auto-assemblés.

V.3.3. Spectroscopie infrarouge en mode ATR (Réflexion Totale Atténuée)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet *via* la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. Elle permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $<10 \mu\text{m}$), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Poudres (dispersées dans une pastille de KBr) : montage en transmission.

L'ATR est une des techniques qui a subi la plus forte évolution ces dernières années. Le principe consiste à mettre en contact un cristal avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR circule dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal. En ATR la profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm . Cela rend donc l'ATR particulièrement intéressant pour l'analyse des échantillons purs, puisque le risque de voir les pics saturer est très faible. L'ATR fournit donc une information de surface.

V.4. Elaboration d'un système pour la reconnaissance d'anions halogénures

La synthèse de dispositifs moléculaires pour la détection des cations a fait l'objet d'une panoplie de travaux publiés dans la littérature.^{208,209} Toutefois, le nombre de molécules élaborées pour capter des anions reste restreint. En effet, les anions jouent un rôle fondamental dans les processus biologiques et chimiques.²¹⁰ De plus, beaucoup d'anions agissent comme des nucléophiles, des bases, des agents rédox et des catalyseurs de transfert de phase. Ceci justifie amplement l'intérêt de concevoir des molécules capables de détecter par exemple certains polluants anioniques (comme les nitrates, phosphates, ...).

Les molécules hôtes contenant des sites capables de former des liaisons hydrogène sont le plus souvent utilisées pour complexer des espèces anioniques. On peut citer les travaux de Bing-guang Zhang et coll.²¹¹ et Guoxian Xu et coll.²¹² (Schéma 68), dans lesquels les auteurs ont synthétisés respectivement le 1,1'-diacetylferrocenyl-3-hydroxyl-2-naphthoylhydrazone et 1,8-bis(phénylureido)naphthalène capables de complexer sélectivement des anions distincts grâce aux hydrogènes des fonctions alcools et hydrazones. La complexation d'anions dans ce cas peut être mise en évidence, soit par voie électrochimique pour la molécule contenant l'unité ferrocène, soit par les méthodes spectroscopiques pour la seconde à base de naphthalène.

²⁰⁸ Ji H.-F., Finot E., Dabestani R., Thundat T., Brown G. M., Britt P. F., *Chem. Commun.* **2000**, 457

²⁰⁹ Zhang S., Cardona C. M., Echegoyen L., *Chem. Commun.* **2006**, 4461

²¹⁰ (a) *Supramolecular chemistry of anions*, Eds. : Bianchi, A. Bowman-James, K.; Garcia-Espana, E. Wiley-VCH, New York, **1997**.

(b) Beer, P. D.; Gale, P. A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 486.

(c) Martinez-Manez, R.; Sancenon, F. *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 4419

²¹¹ Bing-guang Zhang, Jian Xu, Yong-gang Zhao, Chun-ying Duan, Xin Cao and Qing-jin Meng ; *Dalton Trans.* **2006**, 1271

²¹² Guoxiang Xu and Matthew A. Tarr, *Chem. Com.*, **2004**, 1050

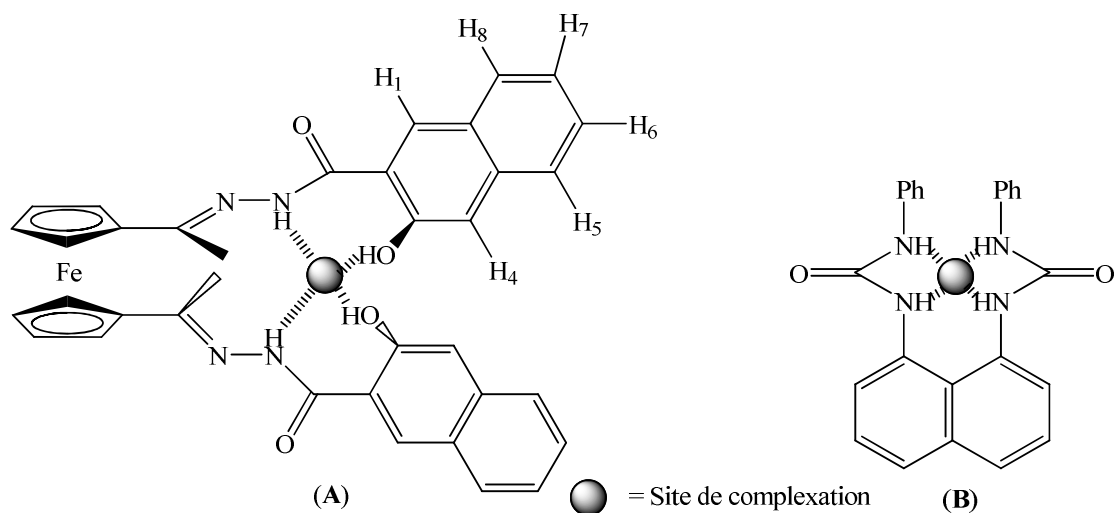


Schéma 68 : Capteurs d'anions : (A) le 1,1'-diacetylferrocenyl-3-hydroxyl-2-naphthoylhydrazone, (B) 1,8-bis(phénylureido)naphthalène.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse de molécules photosensibles à base de fluorenone (**74**) et de naphthalène (**75**) fonctionnalisées d'une part par des fonctions urées capables d'interagir avec des anions halogénures en solution et d'autre part par des groupements triéthoxysilanes permettant leur greffage sur des surfaces de verre (Schéma 69). La capacité de ces systèmes à complexer des anions halogénures en solution a été étudiée par spectroscopies d'absorption UV-visible et d'émission en régime stationnaire.

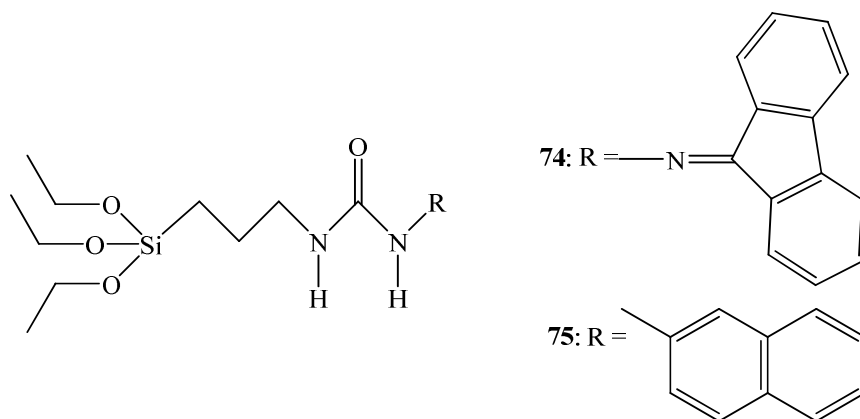


Schéma 69: Molécules photosensibles à base de fluorénone (**74**) et de naphthalène (**75**).

V. 4.1. Synthèse et caractérisation

V.4.1.1. Synthèse

La molécule **74** a été synthétisée en deux étapes. La première étape consiste en la transformation de la 9-fluorénone en 9-fluorénone hydrazone selon la procédure décrite dans

la littérature.²¹³ La réaction est réalisée en portant à reflux la 9-fluorénone avec un excès d'hydrazine dans l'éthanol pendant 3h, le composé jaune formé est purifié avec un rendement de 71%. La deuxième étape consiste en l'addition du 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane sur le 9-fluorénone hydrazone dans le THF anhydre à la température ambiante pendant 4h (schéma 70). Après évaporation du solvant, le produit **74** pur de couleur jaune a été obtenu par recristallisation dans le dichlorométhane / hexane avec un rendement de 95%. La molécule **75** a été préparée en une seule étape par addition du 2-aminonaphtalène sur le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane ; après purification dans les conditions décrites précédemment pour **74**, le composé **75** est obtenu avec un rendement de 91%.

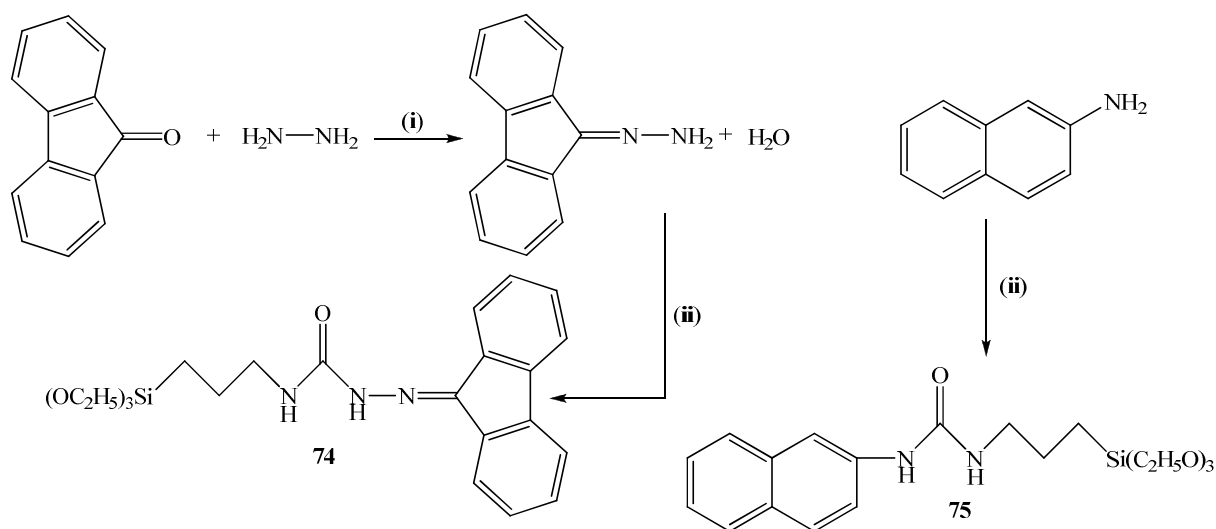


Schéma 70: (i) EtOH, reflux, 3h ; (ii) 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (1 équiv.), THF, T° amb., 2h

V.4.1.2. Caractérisation

Les composés **74** et **75** ont fait l'objet de caractérisation par spectroscopies IR, RMN ¹H et d'analyse élémentaire. Le spectre IR dans KBr de **74** présente des bandes caractéristiques à 1658 cm⁻¹ (ν_{C=O}), 1567 cm⁻¹ et 3289 cm⁻¹ (ν_{N-H}). Dans le Spectre IR enregistré pour le composé **75**, les bandes caractéristiques sont observées à 1644 cm⁻¹ (ν_{C=O}), 1570 cm⁻¹ et 3330 cm⁻¹ (ν_{N-H}). L'analyse élémentaire ainsi que les spectres RMN ¹H mesurés dans CDCl₃ sont en parfait accord avec les structures des composés **74** et **75** (voir partie expérimentale).

²¹³ Newkome, C. R. ; Fisherl, D.L. ; J. Org. Chem.,**1966**, 31, 667

V.4.2. Etude par spectroscopies d'absorption UV-visible et d'émission

Après la caractérisation structurale des molécules **74** et **75**, nous nous sommes intéressés ensuite à l'étude de leurs comportements par spectroscopies d'absorption UV-visible et d'émission en présence d'anions halogénures en solution.

V.4.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du composé **74**

La superposition des spectres d'absorption UV-Visible mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante et normalisés par rapport à la bande intense autour de 250 nm (Figure 101), de la molécule **74** seule et en présence de 20 équivalents d'un sel de tétrabutylammonium chlorure (**Cl⁻**), bromure (**Br⁻**) et iodure (**I⁻**) présente globalement une allure similaire. Toutefois, nous pouvons noter l'absorption de la solution contenant les anions chlorure qui s'étend jusqu'à environ 420 nm. Ce comportement a été déjà souligné dans des études de dérivés urées publiés par Eun Jin Chio et *coll.*,²¹⁴ dans lesquels les anions fluorure et chlorure sont complexés de manière sélective par deux fonctions urées portées en position 1 et 8 par une unité naphthalène.

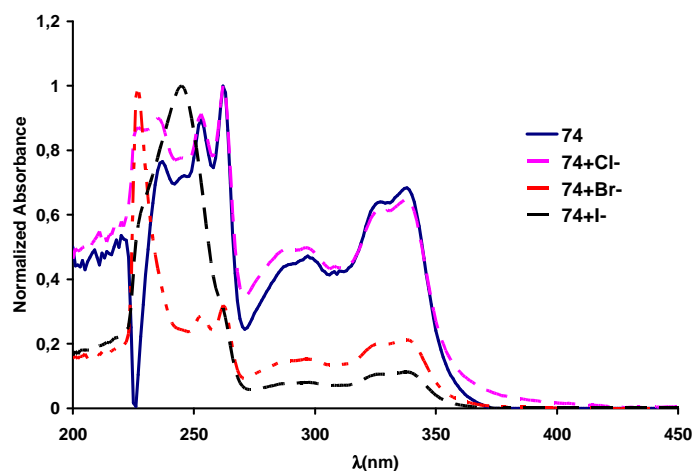


Figure 101: Spectres d'absorption UV-Visible normalisés

V.4.2.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du composé **75**

La superposition des spectres d'absorption UV-visible mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante et normalisés, de la molécule **75** seule (Figure 102), puis en présence de 20 équivalents d'un sel d'halogénure de tétrabutylammonium chlorure

²¹⁴ Cho, E., J.; Moon, J. W.; Ko, S. W.; Lee, J. Y.; Kim, S. K.; Yoon, Nam, K.C.; J; Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 12376

(**Cl⁻**), bromure (**Br⁻**) et iodure (**I⁻**), présente globalement une allure similaire avec un léger effet bathochrome en présence d'anions chlorures. Ceci laisse présumer la complexation en solution des anions chlorures par les fonctions urées de deux molécules de **75**.

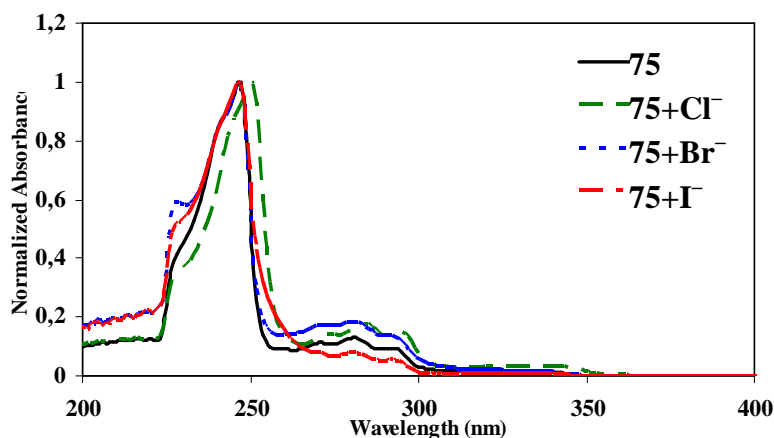


Figure 102: Spectres d'absorption UV-visible normalisés

V.4.2.3. Spectroscopie d'émission du composé **74**

La superposition des spectres d'émission mesurés en régime stationnaire de la molécule **74** seule, puis en présence de 20 équivalents d'un sel d'halogénure de tétrabutylammonium chlorure (**Cl⁻**), bromure (**Br⁻**) et iodure (**I⁻**), enregistrés à température dans le dichlorométhane avec des concentrations d'environ $1,1 \cdot 10^{-6}$ M est reportée dans la figure 103.

Après excitation de ces solutions à une longueur d'onde de 310 nm, les maxima d'émission sont observés à 474 nm avec un épaulement à 503 nm. Sauf pour la solution contenant l'ion chlorure, l'émission observée est intense par rapport aux solutions contenant les anions bromure et iodure.

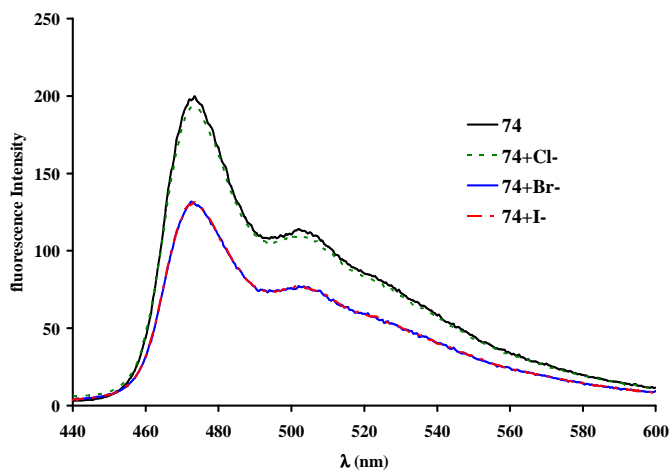


Figure 103: Spectres d'émission enregistrés dans CH_2Cl_2 .

V.4.2.4. Spectroscopie d'émission du composé 75

La superposition des spectres d'émission de la molécule **74** seule, puis en présence de 25 équivalents d'un sel d'halogénure de tétrabutylammonium chlorure (**Cl⁻**), bromure (**Br⁻**), iodure (**I⁻**), enregistrés à température ambiante dans le dichlorométhane avec des concentrations de $1,2 \cdot 10^{-6}$ M est reportée dans la figure 104.

Après excitation avec une longueur d'onde de 300 nm, les maxima d'émission sont observés à 358 nm pour les solutions contenant la molécule **75**, **75+Br⁻** et **75+I⁻**. En effet, ces bandes d'émission sont attribuées à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$, où seule la transition **S₁→S₀** est responsable de la fluorescence observée. Dans le cas des deux solutions contenant **75** en présence d'anions chlorures, l'émission est observée à 369 nm. Ce déplacement du maximum d'émission vers les grandes longueurs d'ondes confirme la complexation des anions chlorures par les fonctions urées.

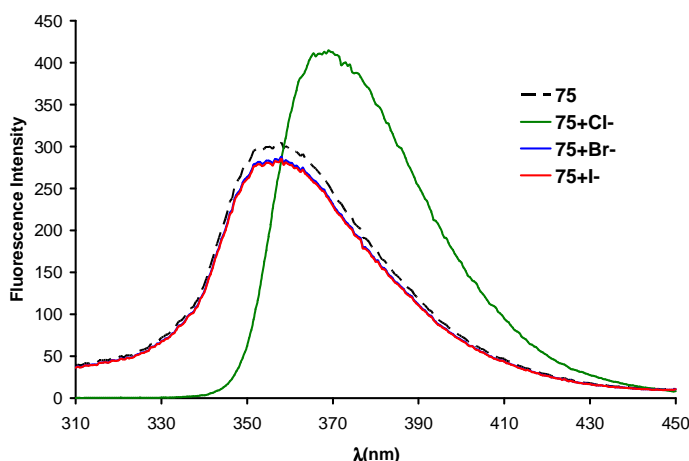


Figure 104: Spectres d'émission enregistrés dans CH₂Cl₂ à 298°K

V.5. Préparation et caractérisation des produits de polycondensation

V.5.1. Condensation des molécules 74 et 75

Les deux produits de polycondensation **P1** et **P2** sont synthétisés selon des conditions réactionnelles publiées par J. J. E. Moreau et coll.²¹⁵ (Schéma 71), mais avec des temps de réaction plus longs. Dans un tube de Schlenk, 0,225 g ($0,51 \cdot 10^{-3}$ mol) du monomère **74** est

²¹⁵(a) Moreau J. J. E., Pichon B. P., Man M. W. C., Bield C., H., J-L Bantignies, P. Dieudonné, J-L. Sauvajol, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 203

(b)) Moreau J. J. E., Velluntini L., Wong Chi Man M., Bield C., Bantignies, Dieudonné P., Sauvajol J.-L., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7957

dissout dans un mélange THF / H₂O (3,4/3,4 mL). Ensuite, deux gouttes d'une solution à 35% d'acide chlorhydrique sont ajoutées et le mélange est porté à reflux pendant 3 heures. Après deux jours à température ambiante, le précipité formé **P1** est récupéré par filtration, puis séché sous vide. Le produit de polycondensation **P2** est préparé selon le protocole ci-dessus, en partant de 0,200 g (0,53.10⁻³ mol) du composé **75** dans un mélange THF/H₂O (3/3 mL). Les solides **P1** et **P2** obtenus sont respectivement de couleur jaune foncé et rose pale.

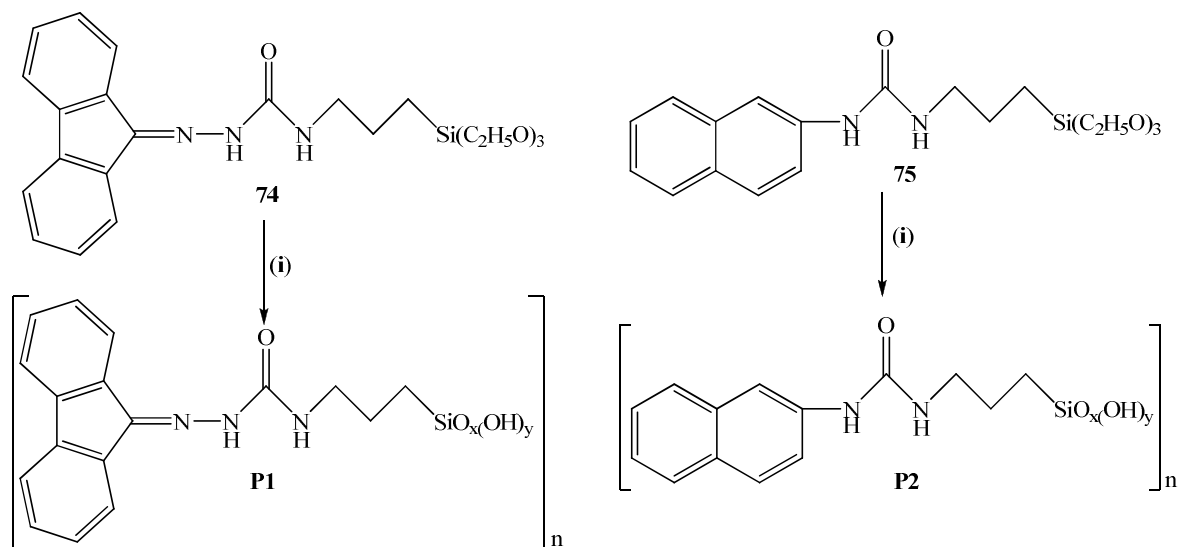
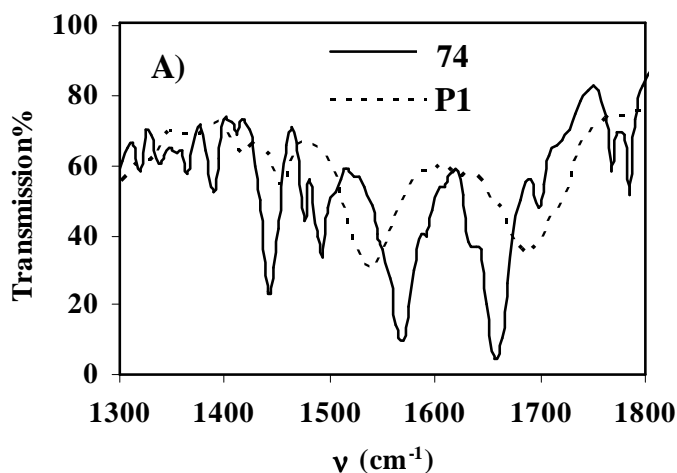


Schéma 71: (i) THF/H₂O (1 : 1), HCl ; reflux, 2h

V.5.2. Caractérisation par IRTF

Pour faire une étude comparative, le spectre infra-rouge de **P1** est superposé avec celui du monomère de départ **74** (Figure 105). Les deux spectres sont dominés par les modes de vibration de la fonction urée qui est sensible à la liaison hydrogène intermoléculaire.²¹⁶ Les fréquences d'élongation $\nu_{C=O}$ pour **74** et **P1** sont centrées à 1658 cm⁻¹ et 1680 cm⁻¹, tandis que les bandes de déformation ν_{N-H} apparaissent à 1567 cm⁻¹ et 1533 cm⁻¹ respectivement. Cette légère variation d'absorption est due à la différence structurale entre les deux échantillons indiquant un auto-assemblage *via* un réseau de liaisons hydrogènes intermoléculaires des groupements urées dans **P1**.

²¹⁶ (a) Careri G., Buontempo U., Galluzzi F., Scott A. C., Gratton E., Shyamsunder E., Phys. Rev. B, **1984**, 30, 4689
 (b) Kim J. H., Shim H. S., Kim S. B., Hasegawa T., Langmuir, **2004**, 20, 1674

Figure 105: Spectres IR (KBr) de **74** et **P1**

V.6. Fonctionnalisation et caractérisation de surface de verre

V.6.1. Greffage de **74** et **75** sur les surfaces de verre.

La fonctionnalisation covalente des surfaces de verre par les composés **74** et **75** a été réalisée en se basant sur la procédure décrite par X. Yang et coll.²¹⁷ Les composés **74** et **75** ont été greffés sur une surface de verre en les portant à reflux dans le toluène à 110°C, en présence d'un excès d'hydroxyde de sodium (Schéma 72). Après 3h, les monocouches ont été lavées à l'eau, à l'acétone et au dichlorométhane sous ultrasons.

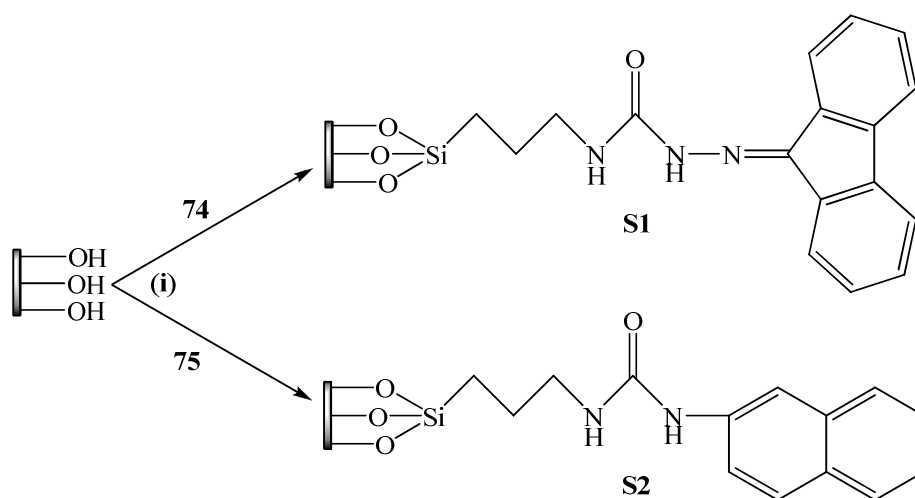


Schéma 72: (i) NaOH en excès, toluène, reflux, 3h.

²¹⁷ Yang X., McBranch, D.; Swanson, B. ; Li, D. Angew. Chem. Int. Ed., **1996**, 35, 538

V.6.2. Caractérisation des surfaces fonctionnalisées.

V.6.2.1. Mesure de l'angle de contact

Les mesures de l'angle de contact ont été effectuées de deux manières différentes (manuelle et semi-automatique) pour une meilleure objectivité des résultats. Nous avons relevé les angles de mouillage suivants (en degrés) :

Verre seul									Moyenne
Manuel	39,4	40,3	42,7	41,8	39,7	39,9	40,4	40,1	40,54
Semi-automatique	41,6	42,3	44,7	44,2	39,9	41	42,5	39,5	41,96
Moyenne totale									41,25

Verre greffé avec 74									Moyenne
Manuel	55,3	55,1	54	53,4	54	43,6	41,2	40,6	49,65
Semi-automatique	54,8	55,1	54,9	53,7	55,2	42,1	42,4	41,8	50
Moyenne totale									49,825

Verre greffé avec 75									Moyenne
Manuel	43,8	43,4	40,5	41	45,9	46,6	40,4	41,6	42,90
Semi-automatique	44	43,8	41,3	45	45,7	46,9	42	41,8	43,81
Moyenne totale									43,36

Tableau 35: valeurs des angles de contact

La moyenne totale de chacune des expériences indique un changement significatif de l'angle existant entre la plaque fonctionnalisée et le liquide déposé par rapport à celui obtenu sur la plaque de verre nue. Nous pouvons donc en conclure que cette déviation de l'angle de contact confirme la fonctionnalisation des plaques de verre. Toutefois, nous pouvons noter que selon les valeurs de l'angle de contact obtenues, le greffage de la molécule **74** est légèrement supérieur à celui de la molécule **75**.

V.6.2.2. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge

La surface **S1** fonctionnalisée par la molécule à base de fluorénone (**74**) a été caractérisée par spectroscopie FT-IR en mode réflexion totale atténuée (Figure 106). Les modes de vibrations des groupements sont centrés à 1682 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) et 1545 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$). Ces absorptions sont semblables à celles observées pour le produit de condensation **P1**.

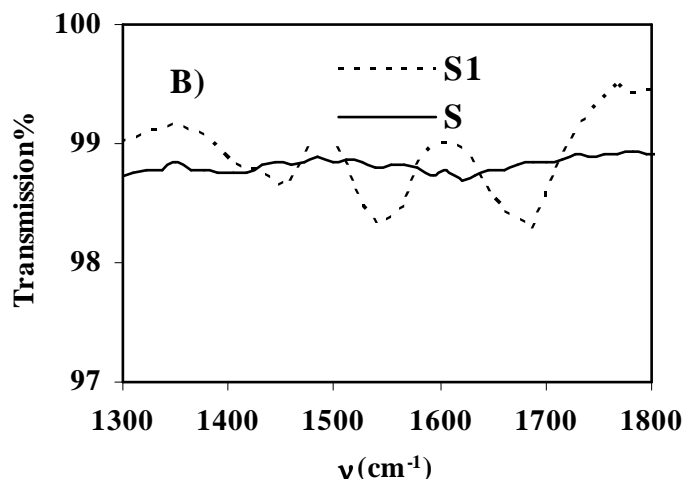


Figure 106: Spectre IR-ATR de **S1**

Un comportement similaire a été observé dans des études récentes,²¹⁸ où les auteurs ont pu mettre en évidence la formation d'un réseau de liaisons hydrogènes intermoléculaires sur la surface entre les fonctions amide, et de ce fait, ils ont montré que la formation de ces liaisons hydrogènes contribue à l'augmentation de la stabilité de la surface. La ressemblance de nos données par spectroscopie infrarouge avec celles rapportées dans la littérature laisse suggérer, comme l'illustre le Schéma 73, la formation de ce réseau de liaisons hydrogènes.

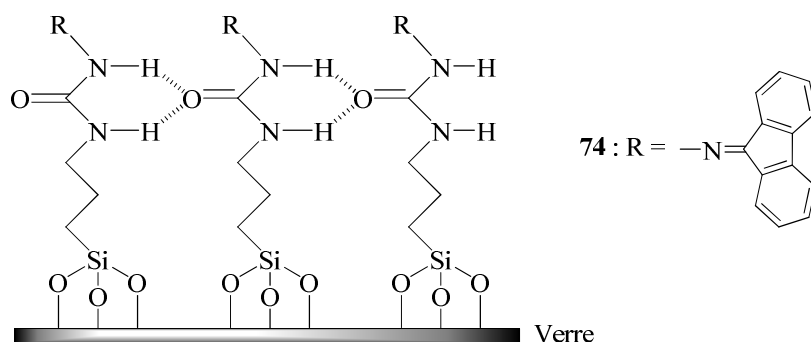


Schéma 73 : Illustration de la formation des liaisons hydrogènes *via* la fonction urée

²¹⁸ (a) T-Chang S-W. ; Biebuyck H. A. ; Whitesides G. M.; Nuzzo R. G.; Langmuir, **1995**, 11, 4371

(b) Clegg R. S.; Hutchison J. E.; Langmuir; **1996**; 12 5239

(c) Clegg R. S.; Reed S. M.; Hutchison J. E.; J. Am. Chem. Soc., **1998**, 120, 2486

(d) Clegg R. S.; M.; Hutchison J. E.; J. Am. Chem. Soc., **1999**, 121, 5319

(e) Lewis P. A.; Inman C. E.; Yao Y.; Tour J. M.; Hutchison J. E.; Weiss, P. S.; J. Am. Chem. Soc., **2004**, 126, 12215

Après cette étude de greffage covalent par voie chimique des surfaces de verre, nous sommes également intéressés à la fonctionnalisation d'autres surfaces de substrat par voie électrochimique. Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus à cet égard en collaboration avec le Dr. Guillaume Herlem.

V.7. Fonctionnalisation des surfaces d'or par voie électrochimique

Comme alternative prometteuse pour la fonctionnalisation des surfaces conductrices, l'électropolymérisation a été appliquée récemment avec succès par réduction cathodique d'alkyltrichlorosilane et d'alkylsilane.^{219,220,221,222} L'électrochimie offre plusieurs avantages comparés au spin-casting et au dip-coating, tels que l'épaisseur des films, le contrôle de la porosité et le bon degré de polymérisation comparé à titre d'exemple au couplage de Wurtz.^{223,224}

Il a été souligné que la formation d'ion hydroxyle sur la surface d'électrode lors de la réduction cathodique des alkylsilanes en présence d'électrolytes aqueux agit comme catalyseur pour l'hydrolyse et la condensation des alkylsilanes.^{225,226} De cette façon le dépôt électrolytique du triméthoxysilane (TMOS) a permis à Deepa et coll.²²⁷ l'obtention de films minces de silanes. Récemment, Herlem et coll.²²⁸ ont aussi démontré la possibilité de déposer directement la 3-aminopropyltriéthoxysilane (3-APTES) sur des surfaces d'électrodes pour former des couches ultra minces.

V.7.1. Etude électrochimique des composés 74 et 75 par voltamétrie cyclique

Avant l'électrodéposition, les comportements électrochimiques des composés **74** et **75** ont été examinés dans l'acétonitrile et le tétrahydrofurane (THF). Si ces molécules sont bien solubles tant dans l'acétonitrile que dans le THF, leurs propriétés électrochimiques réalisées par voltamétrie cyclique se révèlent différentes dans les deux solvants (Figure 107).

²¹⁹ Woo H.; Reucroft P.J.; Jacob J.; Adhes J, *Sci. Technol.* **1993**, 7, 681

²²⁰ Okano M., Takeda K. -I, Toriumi T. And Hamano H., *Electrochim. Acta* **1998**, 44, 659

²²¹ Vermeulen L. A., Smith K., Wang J., *Electrochim. Acta*, 1999, 45, 1007

²²² Okano M., Toriumi T., Hamano H., *Electrochim. Acta*, 1999, 44, 3475

²²³ Watanabe A., Ito O., Miwa T., *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, 34, L1164

²²⁴ Vermeulen L. A., Huang K., *Polymer* **2000**, 41, 441

²²⁵ Woo H., Reucroft P. J., Jacob R.J., Adhes J., *Sc. Technol.*, **1993**, 7, 681

²²⁶ Shaacham R., Avnir D., Mandler D., *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 384

²²⁷ Deepa P. N., Kanungo M., Claycomb G., Sherwood P. M. A. and Collison M. M., *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 5399

²²⁸ Herlem G., Ségut O., Antoniou A., Lakard S. and Dupont D., *Surf. & Coatings Technology* **2008**, 202, 1437

Les silanes **74** et **75** ont été dissous dans le THF anhydre ou dans l'acétonitrile en présence de NBu_4PF_6 comme sel de fond. Les concentrations des solutions utilisées sont autour de 10^{-3} M.

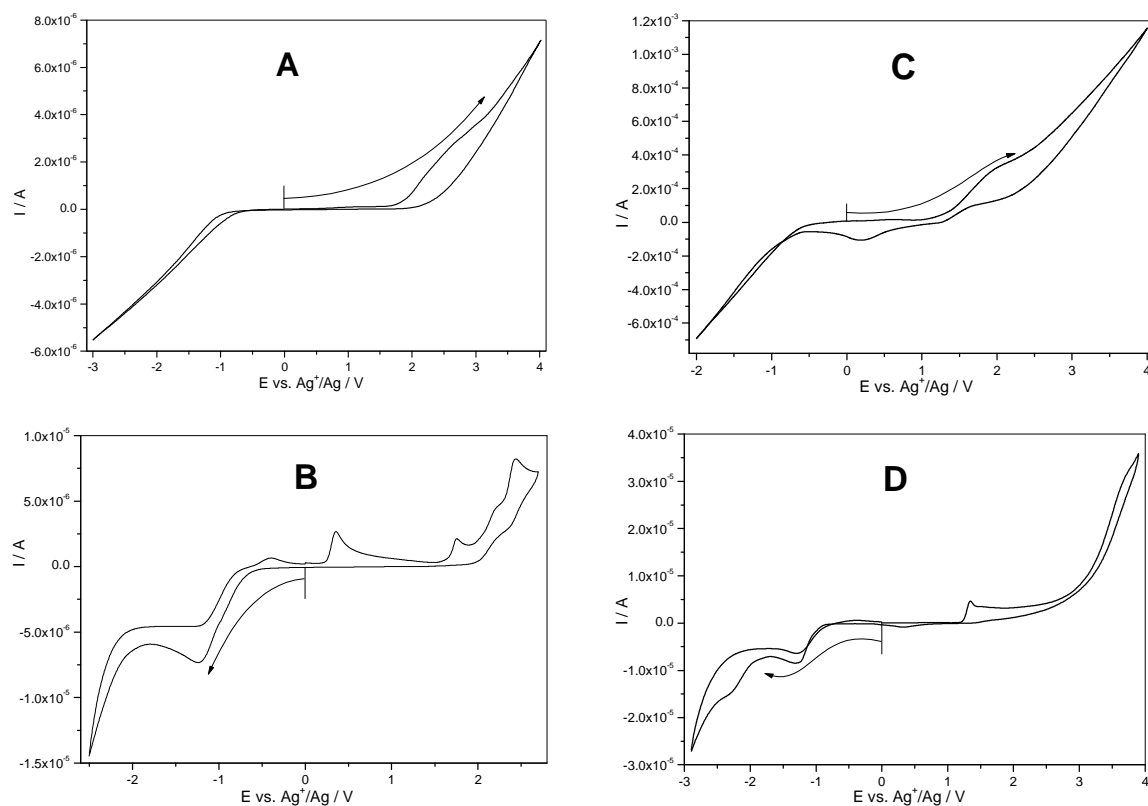


Figure 107: voltamétrie cyclique, A : composé **74** dans le THF plus NBu_4PF_6 , B : composé **74** dans CH_3CN plus NBu_4PF_6 , C : composé **75** dans le THF plus NBu_4PF_6 et D : composé **75** dans CH_3CN plus NBu_4PF_6

Malgré la présence de fragments aromatiques de fluorenimine ou de naphthyle, les composés **74** et **75** montrent une faible réversibilité électrochimique et les voltamogrammes résultants sont très différents dans l'acétonitrile, particulièrement lors de l'oxydation anodique (Figure 108).

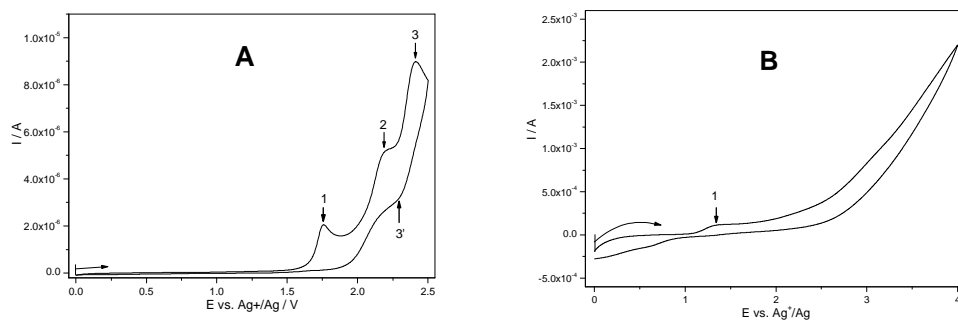


Figure 108: Voltamogramme cyclique de **74** (A) et **75** (B) dans CH_3CN sur une électrode lisse de Pt

L'étape d'oxydation est particulièrement stimulée par les multiples groupes fonctionnels en présence. Le composé **74** montre seulement un comportement réversible (flèches 3 à 2,40V et 3' à 2,30V) qui peut être attribué au groupe fluorénone ($\Delta E_{pp} = 0,10V$), tandis que les autres sommets sont irréversibles et peuvent être attribués à l'oxydation d'amines secondaires (flèche 1 à 1,76V) et de groupe imine (flèche 2 à 2,20V), comme l'indique la figure 108A.

Concernant le composé **75** (Figure 108B), curieusement, le voltamogramme cyclique ne montre pas des pics bien résolus par comparaison avec celui obtenu avec **74**. Suite à ces études préliminaires par voltamétrie cyclique et pour des raisons de solubilité, nous avons opté à l'utilisation du THF pour les mesures ultérieures.

V.7.2. Caractérisation du dépôt par microbalance à quartz

Comme évoqué précédemment, les silanes sont connus pour être électrocatalysés par des ions hydroxyles près de la surface d'électrode. La technique la plus appropriée pour contrôler la masse du dépôt électrolytique *in situ* est l'utilisation de la microbalance électrochimique à quartz (EQCM) couplée à la voltamétrie cyclique. La figure 109A montre le voltamogramme cyclique du composé **74** sur une électrode d'or lisse à cristal de quartz dans le THF, où aucun pic net n'est visible. Bien que pendant la réduction aucun pic n'est observé, même après cinq balayages, il y a une baisse de courant due à la nature isolante de la couche résultante. Quant au composé **75** (Figure 109B), la masse du dépôt électrolytique augmente immédiatement en dessous de -1.0 V, ressemble à une courbe sigmoïde négative : lente au début autour de -1.0 V et très rapide à la fin vers - 3.5 V). A la fin du cinquième balayage, la masse du dépôt sur la surface d'électrode d'or augmente immédiatement jusqu'à $0,118 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

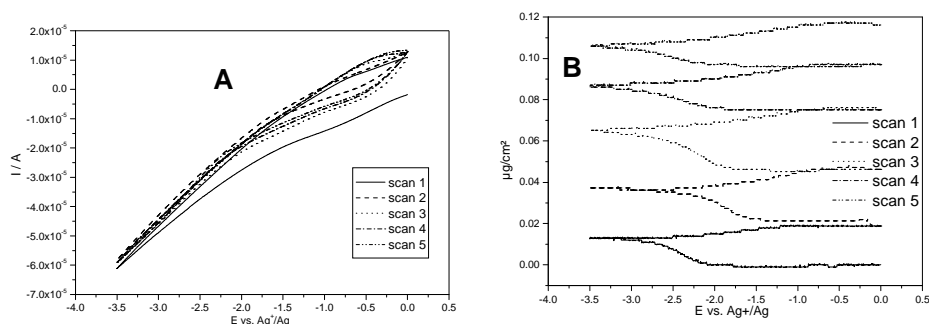


Figure 109: (A) Voltamétrie cyclique de **1** dans le THF plus NBu_4PF_6 , (B) EQCM de **2** dans le THF plus NBu_4PF_6 .

V.7.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance

Pour une étude comparative, le processus d'électrodéposition a été aussi contrôlé par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) avant et après la modification de la surface. Comme l'indique la figure 110, l'électrode d'or sans dépôt présente une ligne presque droite, qui est caractéristique d'une diffusion limitée par le processus électrochimique, alors que pour l'électrode modifiée, la couche mince déposée fonctionne comme une barrière au transfert électronique. Ceci est reflété par l'aspect de la partie semi-circulaire de la courbe. Le diamètre de la partie semi-circulaire correspond à la résistance au transfert électronique sur la surface d'électrode.

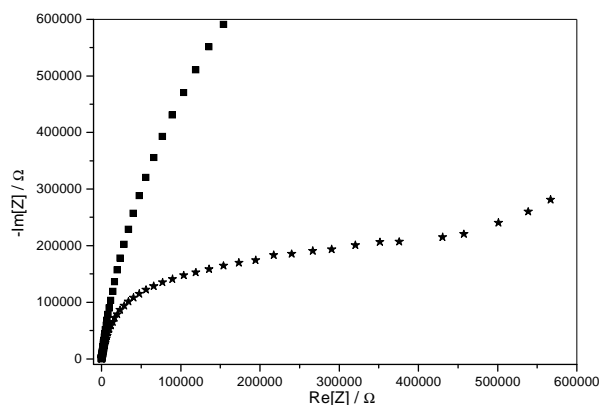


Figure 110 : (◆◆): Electrode d'or; (**): Electrode d'or modifiée par **75**

V.7.4. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge

La surface d'or électrochimiquement modifiée avec le composé **74** a été caractérisée par spectroscopie IR-ATR (Figure 111) et comparé avec les résultats obtenus par IR (KBr) en mode transmission pour le composé **74**. Les deux spectres obtenus sont dominés par les modes de vibration de la fonction urée qui est très sensible aux liaisons hydrogènes. Les fréquences $\nu_{C=O}$ de **74** et de **74** électrodéposé sont centrées à 1657 et 1685 cm^{-1} , tandis que les fréquences ν_{N-H} apparaissent à 1569 et 1532 cm^{-1} respectivement. Ce même comportement a été observé pour la surface de verre **S1** et le produit de condensation **P1**. De ce fait, cette différence peut être attribuée à la formation d'un réseau de liaisons hydrogènes intermoléculaires entre les fonctions urées.

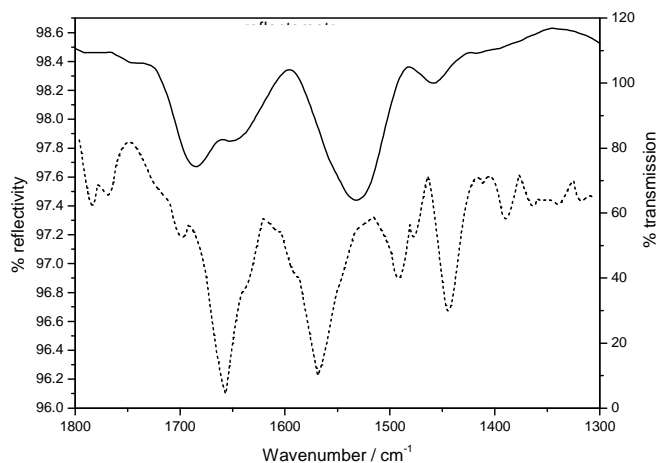


Figure 111 : (—) Spectre IR – ATR de **74** électrodéposé; (---) spectre IR (KBr) de **74**

V.7.5. Caractérisation par microscopie à effet tunnel

L'électrodéposition de **74** a été suivie par microscopie à effet tunnel *in situ* sur des surfaces d'or déposé epitaxialement sur des substrats de mica. Malgré la barrière électrique de la couche de film mince atteinte à la fin de cinq balayages par voltamétrie cyclique, il était possible de visualiser les trois premiers balayages lors de la réduction du composé **74**, comme l'illustre la figure 112. La figure 112A montre des plans d'atomes d'Au(111) déposés sur du mica sous forme de terrasse avec des dimensions avoisinant les centaines de nanomètres. A la fin du premier balayage entre [0 V ; -3.5 V], la figure 112B révèle des îlots couvrant la surface avec une épaisseur d'environ 15 nm. La figure 112C est un agrandissement qui permet de mettre en évidence la présence de crêtes sur la surface après le premier balayage. Suite au troisième balayage (Figure 112D), on peut noter la disparition des crêtes due à l'augmentation de l'épaisseur du film déposé.

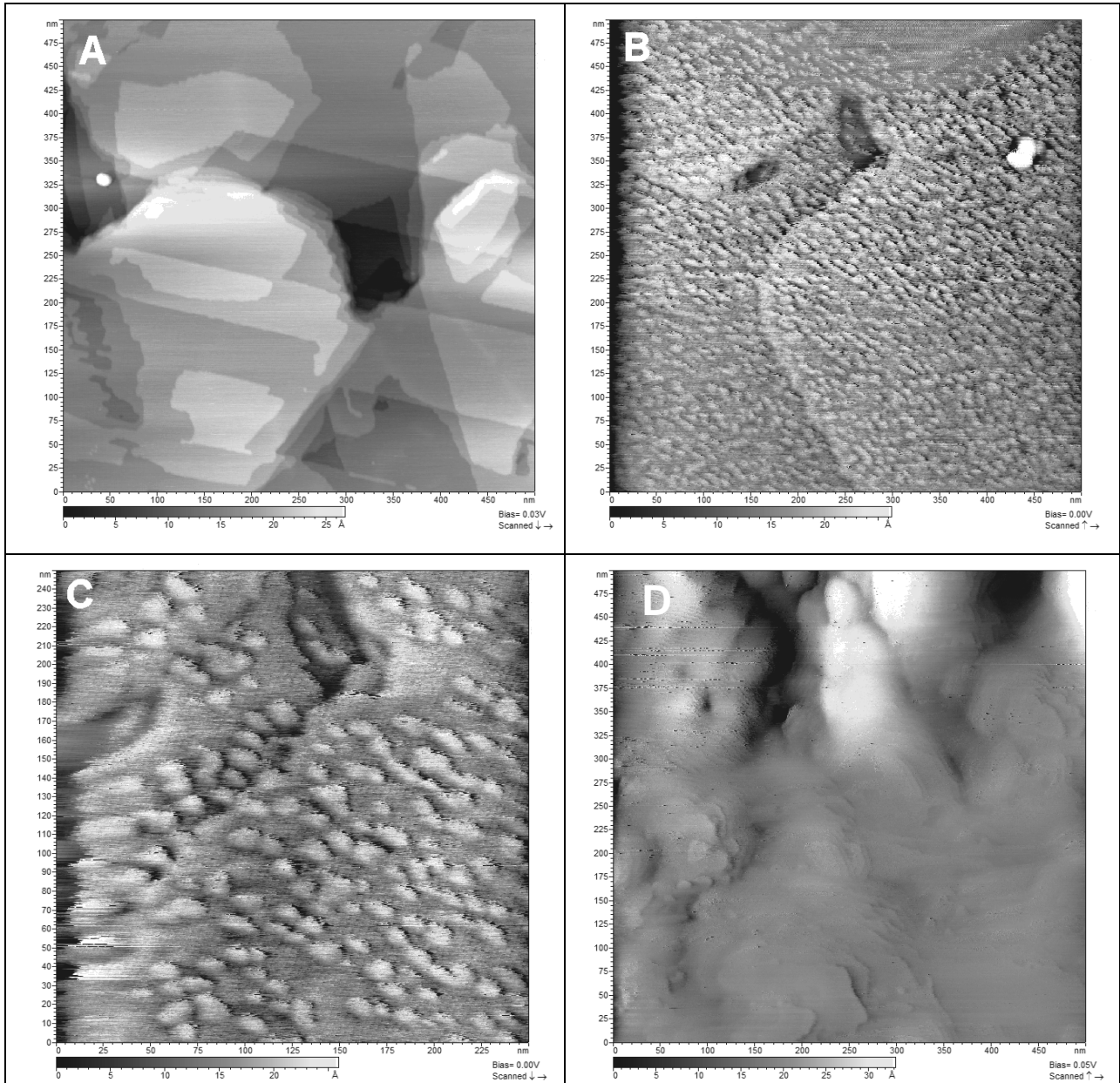


Figure 112: Images STM

V.8. Elaboration de SAMs à base de complexes organométalliques

Les métaux lourds sont fortement toxiques pour les organismes biologiques, même à des faibles concentrations. A ce titre, des taux très bas de contamination métallique peuvent demeurer pendant des années dans le sol et la nappe phréatique.²²⁹ Par conséquent, il y a besoin de développer des nouvelles méthodes de détection des ions métalliques ou espèces organométalliques en solution.

²²⁹ Stora T., Hovius R., Dienes Z., Pachoud M. And Vogel H., Langmuir, 1997, 13, 5211

Dans cette optique s'inscrivent les travaux de A. J. Moore et *coll.*²³⁰, qui ont fonctionnalisé un tétrathiafulvalène (TTF) par un éther couronne capable de complexer des cations alcalins de manière sélective et deux chaînes qui vont permettre de greffer l'ensemble sur une surface d'or *via* quatre liaisons thioéther (Schéma 74). Les auteurs ont pu mettre en évidence l'intérêt d'utiliser ce type de dispositif moléculaire en tant que capteur électrochimique. En effet, lors de la complexation d'un cation Na^+ ou Ba^{2+} par l'éther couronne, une augmentation du premier potentiel d'oxydation de l'unité TTF a été observée.

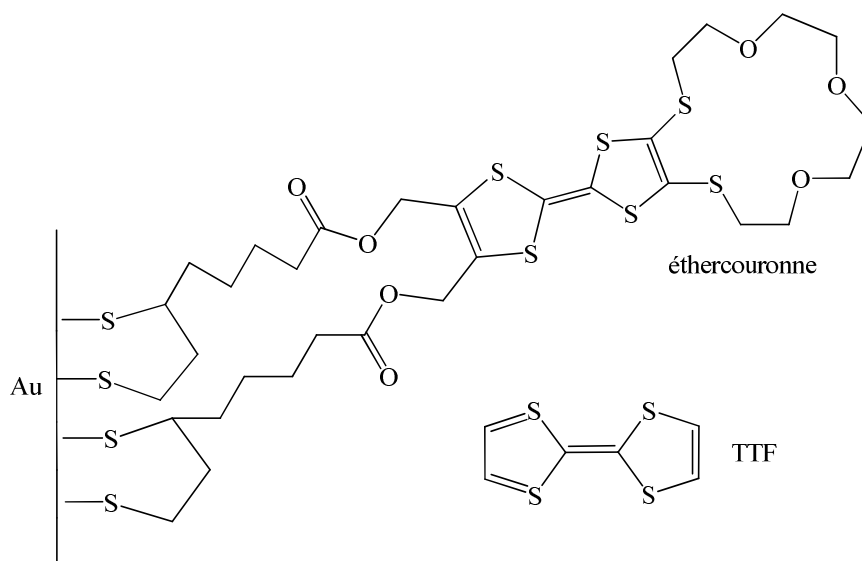


Schéma 74: Capteur électrochimique à base de TTF.

D'autres résultats intéressants ont été rapportés par C. Cooper et *coll.*²³¹ Ils ont montré qu'il est possible de fonctionnaliser une surface par des complexes organométalliques (Schéma 75). Dans ce système, deux couches de ligands organiques sont assemblées par une couche de cation métallique Cu^{2+} . L'irradiation à 300 nm, induit une isomérisation *cis-trans* du dipyridyléthylène. L'avantage de cette approche ne réside pas uniquement dans l'élaboration de la surface fonctionnalisée par des interrupteurs moléculaires photosensibles ou de moduler ses propriétés rédox, mais elle ouvre aussi le volet pour des applications dans le domaine de la catalyse hétérogène et la détection d'autres métaux.

²³⁰ (a) Moore A. J., Goldenberg L. M., Bryce M. R., Petty M. C., Monkman A. P., Marenco C., Yarwood J., Joyce M. J., Port S. N., *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 395

(b) Moore A. J., Goldenberg L. M., Bryce M. R., Moloney J., Howard J. A. K., Joyce M. J., Port S. N., *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 8269

²³¹ Cooper C. G. F., MacDonald J. C., Soto E., McGimpsey W. G., *J. Am. Soc.*, **2004**, 126, 1032

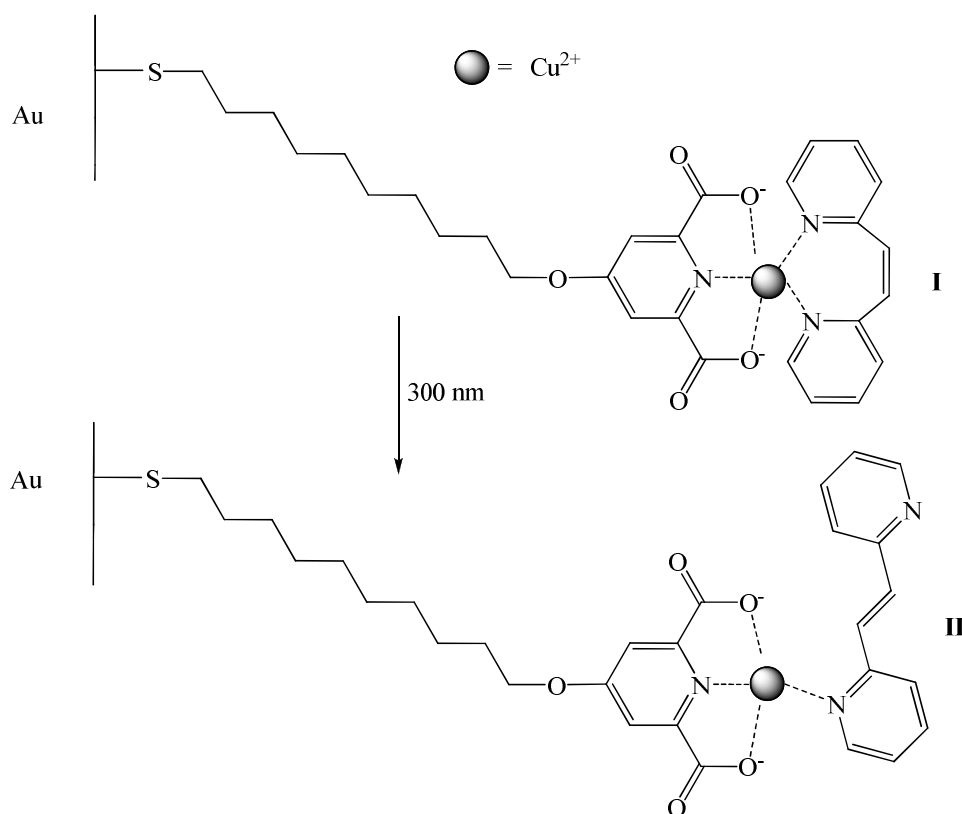


Schéma 75: Capteur photosensible à base de complexe de Cu^{2+}

Les exemples publiés dans la littérature au sujet des SAMs montrent que ces dispositifs sont constitués généralement d'un connecteur, d'un site de complexation et une sonde optique ou électrochimique. De ce fait, il nous a semblé intéressant d'élaborer de nouveaux matériaux moléculaires composés d'une chaîne alkyle fonctionnalisée d'une part par un hétérocycle pyridinique (**L1**) ou isoquinolinique (**L2**), dans le but d'exploiter leurs pouvoirs complexants vis-à-vis de certains précurseurs organométalliques, et d'autre part par un groupement cyclopenta-disulfure, permettant de greffer l'ensemble du dispositif sur une surface d'or (Schéma 76).

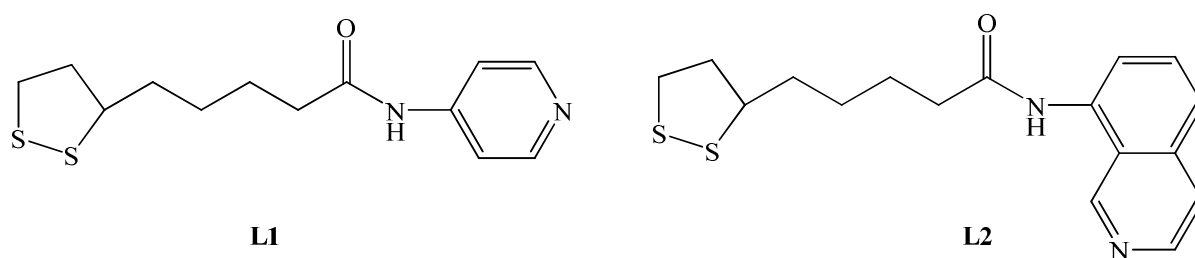


Schéma 76

V.8.1. Synthèse et caractérisation de L1 et L2

V.8.1.1. Synthèse de L1 et L2

Les ligands **L1** et **L2** ont été synthétisés selon une procédure décrite dans la littérature,²³² par une réaction de l'acide thioctique avec la 4-aminopyridine ou la 5-aminoisoquinoline dans le dichlorométhane à température ambiante (Schéma 77), en présence de triéthylamine, d'hydroxybenzotriazole (HOBT) et de 1-éthyl-3-[3-(diméthylamino)propyl]carbodiimide hydrochlorure (EDCI).

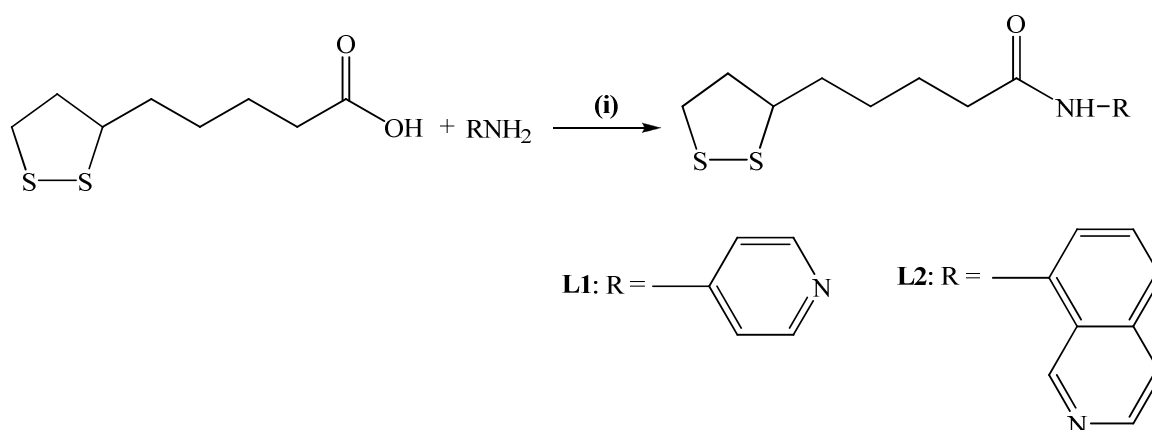


Schéma 77: (i) (Et)₃N, HOBT, EDCI, CH₂Cl₂, 25°C, 96h.

V.8.1.2. Caractérisation de L1 et L2

Les composés **L1** et **L2** ont été caractérisés par spectroscopies IR et RMN ¹H. Les spectres IR de **L1** et **L2** sont dominés par les modes de vibrations du groupement amide. Les bandes d'absorption $\nu_{C=O}$ sont centrées à 1701 et 1654 cm⁻¹ et ν_{N-H} à 3315 et 3256 cm⁻¹ respectivement. Les spectres de RMN ¹H enregistrés dans CDCl₃ sont en parfait accord avec les structures proposés pour **L1** et **L2** (voir partie expérimentale).

²³² Harnett J. J., Auguet M., Viossat I., Dolo C., Bigg D., Charbrier P. E., *Bioorg. et Med. Chem. Lett.* **2002**, 12, 1439

V.8.2. Synthèse de complexes de Rhénium chélatés par les ligands L1 et L2

La complexation de **L1** et **L2** a été réalisée suivant la méthode décrite dans la littérature.²³³ Cette méthode consiste dans une première étape à faire réagir le $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ avec la 2,2'-bipyridine dans le toluène à 110°C pendant 3h. L'intermédiaire $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ pur est obtenu par recristallisation dans un mélange dichlorométhane/hexane (50/50). Dans une seconde étape, l'atome de brome de ce dernier est arraché par le triflate d'argent dans l'acétone à température ambiante. Enfin, on fait réagir l'intermédiaire $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{OTf}]$ avec un équivalent des ligands **L1** et **L2** dans le dichlorométhane. Les complexes $[\text{ReL1}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{OTf}]$ et $[\text{ReL2}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{OTf}]$ ont été obtenus après recristallisation avec des rendements respectifs de 66 et 64% (Schéma 78).

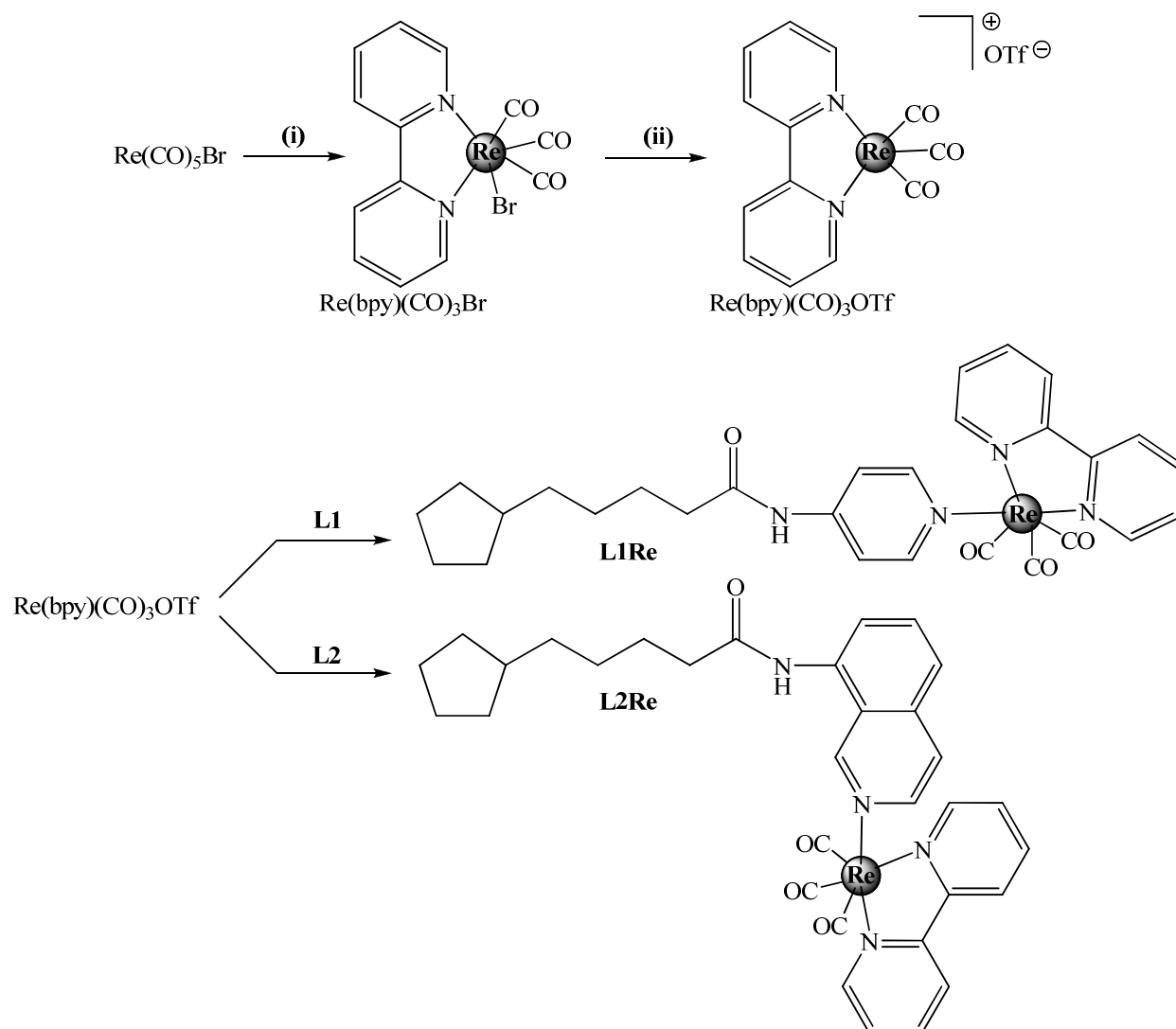


Schéma 78: (i) 2,2'-bipyridine, toluène, 110°C, 3h ; (ii) AgOTf , acétone, 25°C, 1h

²³³ (a) Kalyanasundaram K., Grätzel M., Nazeeruddin K. Md., *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5243
 (b) Brent D., MacQueen, Schanze K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 6108

V.8.3. Greffage des ligands L1 et L2 et leurs complexes sur des surfaces d'or

La fonctionnalisation d'une surface d'or est basée sur le fait que des molécules organiques soufrées (contenant des groupements thiols ou des ponts disulfures) peuvent s'adsorber spontanément pour former de façon covalente des couches mono-moléculaires auto-assemblées.²³⁴ Les surfaces ont été préalablement lavées par une solution d'éthanol à 50°C, rincées à l'eau ultra pure, puis séchées sous vide et placées sous atmosphère inerte. Le greffage des ligands et des complexes a été réalisé dans le dichlorométhane par immersion des surfaces pendant 24 h à température ambiante (Schéma 79).

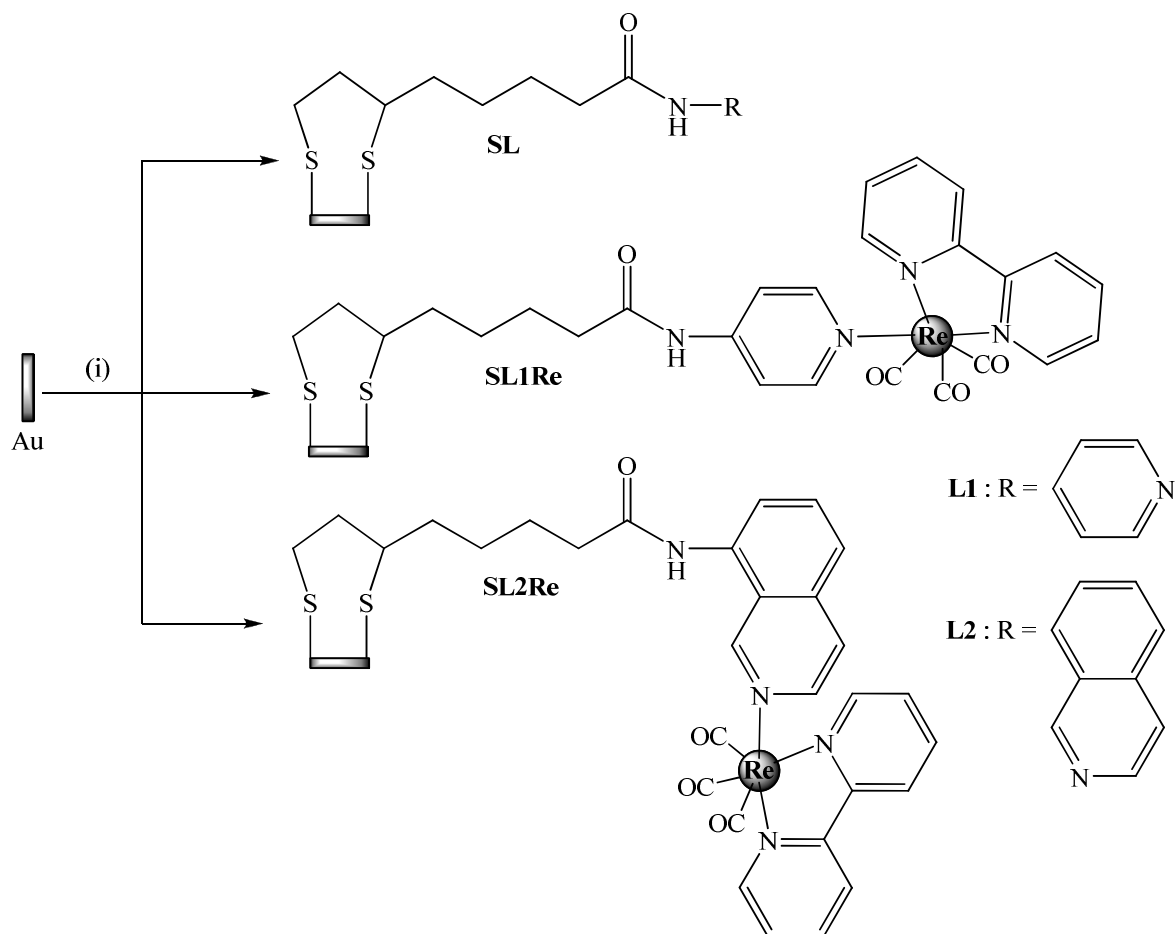
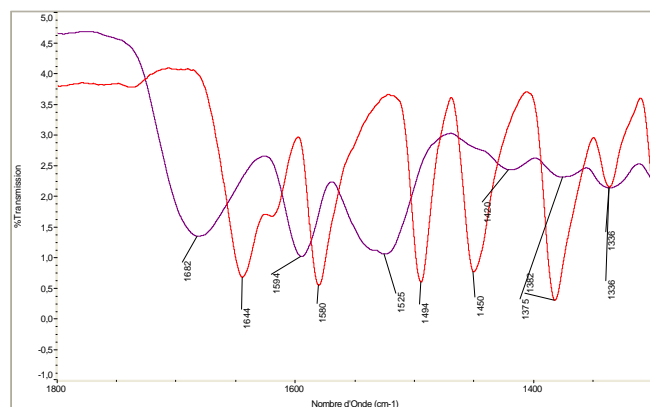


Schéma 79: (i) CH₂Cl₂, 25°C, 24h

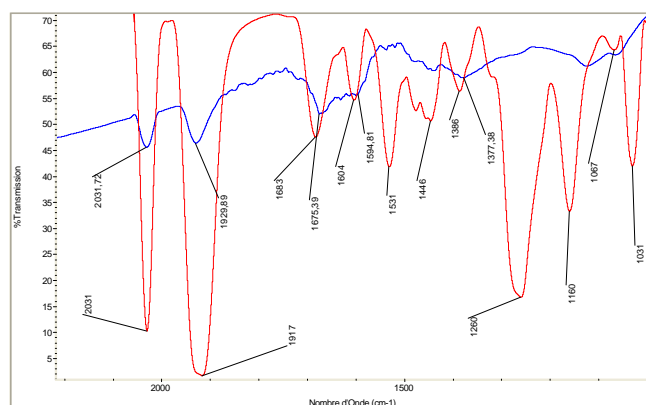
Les surfaces fonctionnalisées par les ligands et leurs complexes ont été caractérisées par spectroscopie infra-rouge (ATR) et par microscopie à force atomique (AFM). L'analyse des spectres IR-ATR de **SL1**, **SL2**, **SL1Re** et **SL2Re** met en évidence la présence de **L1**, **L2**, **L1Re** et **L2Re** sur les substrats. La superposition des spectres IR et IR-

²³⁴ Nuzzo R. G., Allara D. L., J. Am. Chem. Soc. **1983**, 105, 4481

ATR de **L1** et **SL1** d'une part et de **L2** et **SL2** (Figure 113) d'autre part, présente la bande $\nu_{C=O}$ de **SL1** et **SL2** avec un effet bathochrome d'environ 25 cm^{-1} par rapport à **L1** et **L2** seuls. La bande ν_{N-H} de **SL1** et **SL2** a un effet hypsochrome d'environ 10 cm^{-1} par rapport à **L1** et **L2**. Ce shift est attribué à la formation des liaisons hydrogènes intermoléculaires entre l'hydrogène de N-H et l'oxygène carbonyle.^{235,236,237,238} Les valeurs obtenues pour **SL1** et **SL1Re** sont reportées dans le tableau 36.



	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	ν_{N-H} (cm^{-1})
L2	1644	1604
SL2	1682	1594



	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
L2Re	2031, 1917
SL2Re	2032, 1920

Figure 113: Spectres IR de **L2** et IR-ATR de **SL2** (A) **L2Re** et **SL2R**

	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	ν_{N-H} (cm^{-1})		$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
L1	1701	1600	L1Re	2030 ; 1916
SL1	1720	1591	SL1Re	2029 ; 1923

Tableau 36 : Valeurs IR (KBr) pour **L1** et **L1Re**, IR-ATR pour **SL1** et **SL1Re**

²³⁵ Clegg R. S., Reed S. M., Smith R. K., Barron B. L., Rear J. A., Hutchison J. E., Langmuir **1999**, 15, 8876

²³⁶ Clegg R. S., Hutchison J. E., J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121 5319

²³⁷ Tour J. M., Acc. Chem. Res. **2000**, 33 791

²³⁸ Smith R. K., Reed S. M., Lewis P. A., Monnell J. D., Clegg R. S., Kelly K. F., Bunn L. A., Hutchison J. E., Weiss P. S., J. Phys. Chem. B, **2001**, 105, 1119

V.8.4. Images AFM du ligand L2 et du complexe [ReL2(bpy)(CO)₃]OTf

L'analyse de la rugosité de la surface fonctionnalisée avec **L2** et **L2Re** montre une morphologie différente. La hauteur du dépôt est d'environ 19 Å pour **L2** et 80 Å pour **L2Re**. La longueur de la molécule peut être estimée à 18 Å pour **L2** et 21 Å pour **L2Re** (valeurs obtenues grâce au logiciel ChemOffice 3D). Compte tenu de la précision de l'AFM, ce résultat est compatible avec les dépôts de monocouches.

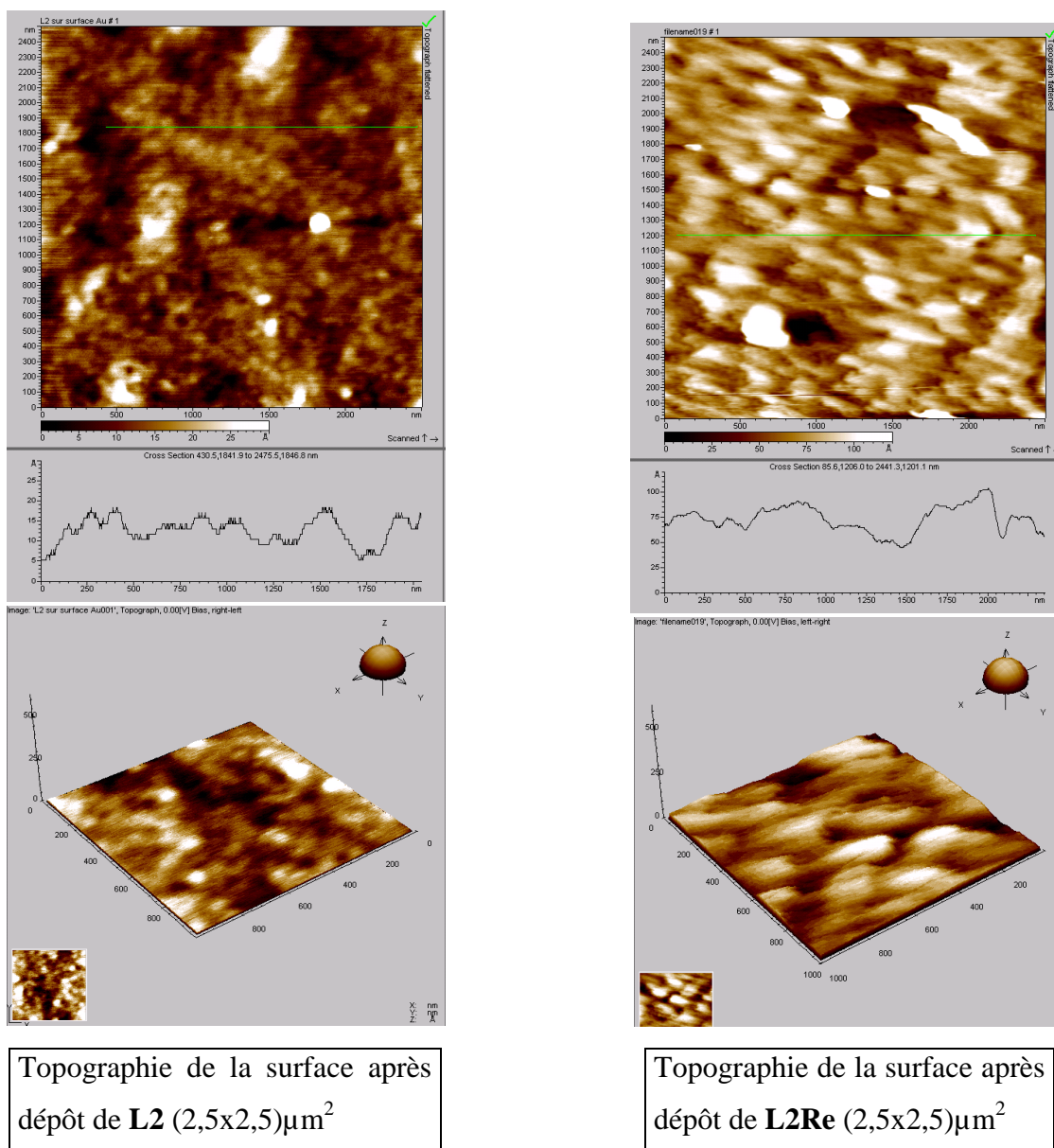


Figure 114 : Image AFM de la surface d'or après greffage de **L2** et **L2Re**

V.8.5. Etudes des propriétés photophysiques

V.8.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visibles normalisés de **L1** et **L2** mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 114) présentent une seule bande centrée sur la sous unité 4-aminopyridinique pour **L1** et trois bandes pour le ligand **L2** caractéristiques du fragment 5-aminoisoquinoline.

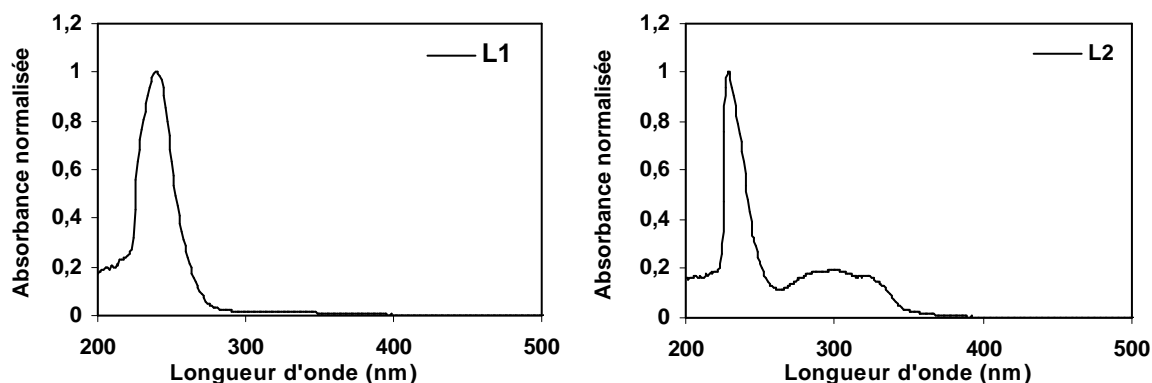


Figure 115: Spectres d'absorption UV-visible normalisés des ligands **L1** et **L2**

Les valeurs des maxima d'absorption et leurs coefficients d'extinction molaires associés sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Ligand	λ_{abs} nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
L1	244 (29900)
L2	228 (29700), 301 (5300), 321 (4400)

Tableau 37: Valeurs des λ_{max} des ligands **L1** et **L2**

L'attribution des bandes du spectre d'absorption UV-visible des complexes de métaux de transition est souvent délicate car le spectre est le reflet de la structure électronique des complexes. Cependant, il est possible à l'aide d'un diagramme succinct (Figure 115), de classifier les diverses transitions électroniques pour un complexe octaédrique ML_6 .²³⁹ On peut en particulier y distinguer :

²³⁹ Grosby G. A., Acc. Chem. Res., **1975**, 9, 14

- des transitions entre orbitales moléculaires localisés sur le métal (MC : Métal Centred) ou transition d-d.
- des transitions entre orbitales moléculaires localisées sur le ligand (LC : Ligand Centred).
- des transitions entre orbitales moléculaires localisées dans différentes zones se faisant par déplacement de charge électronique du ligand vers le métal ou vice versa. Ces transitions sont appelées transitions à transfert de charge (CT : Charge Transfert). Deux types de transitions peuvent être distingués : le transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT : Ligand to Metal Charge Transfert) et le transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT : Metal to Ligand Charge Transfert).

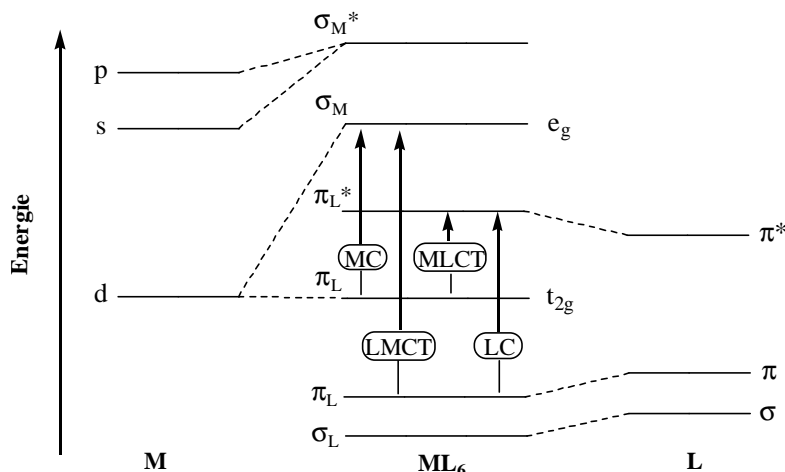


Figure 116: Transition électronique dans un complexe octaédrique ML_6

L'ordre montré dans la figure ci-dessus correspond à celui observé dans nos complexes de rhénium (I). Ces complexes présentent une bande large de transfert de charge du métal vers le ligand dans la partie visible des spectres d'absorption.

Les spectres d'absorption des complexes **[ReL1(bpy)(CO)₃OTf]** et **[ReL2(bpy)(CO)₃OTf]** (Figure 117), présentent des bandes intenses situés dans le proche ultraviolet caractéristiques des transitions centrées respectivement sur les ligands **L1** et **L2**. Sur ces deux spectres, on observe également une bande très large entre 340 et 440 nm, qui peut être attribuée à la transition MLCT [$d_{\pi}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$].²⁴⁰

²⁴⁰ Lewis J. D., Perutz R. N., et Moore J. N. Chem. Com. **2003**, 2858

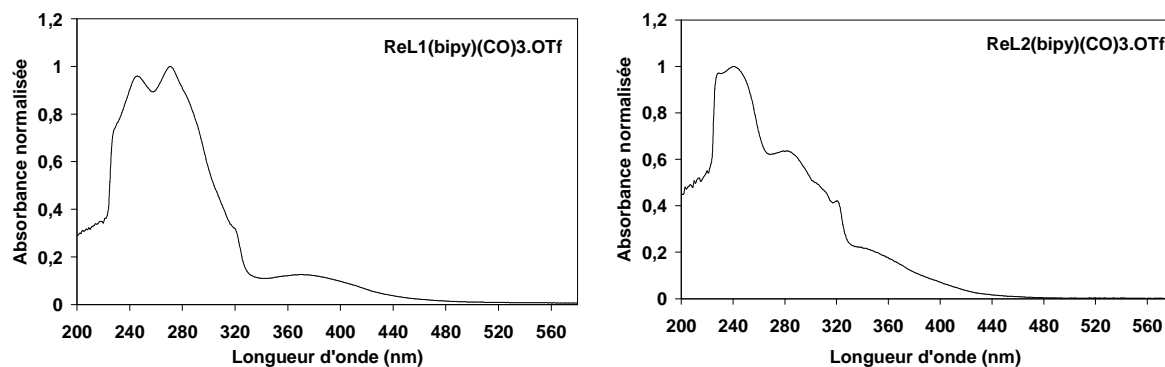


Figure 117: Spectres d'absorption UV-visible des complexes

Les valeurs des maxima d'absorption et leurs coefficients d'extinction molaires associés sont réunis dans le tableau ci-dessous :

Complexe	λ_{abs} nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
[ReL1 (bpy)(CO) ₃ OTf]	246 (33900), 272 (35200), 372 (4400)
[ReL2 (bpy)(CO) ₃ OTf]	229 (33300), 241 (34200), 281 (21800), 320 (11400)

Tableau 38: Valeurs déterminées à partir des spectres UV-visibles des complexes.

V.8.5.2. Spectroscopie d'émission

Le spectre d'émission (régime stationnaire) du ligand **L2** enregistré dans le dichlorométhane à température ambiante est représenté sur la figure 118. Après excitation à 240 nm, **L2** présente une émission à 370 nm. Cette bande d'émission est attribuée à une transition entre états π , π^* , où seule la transition $S_1 \rightarrow S_0$ est responsable de la fluorescence observée, tandis que **L1** ne présente aucune émission.

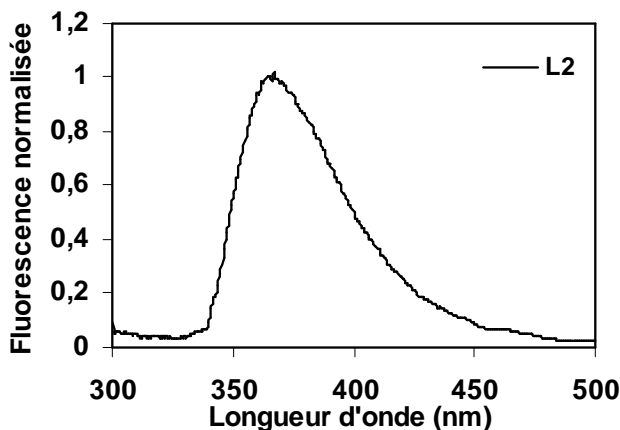


Figure 118: Spectre d'émission normalisé du ligand **L2**

L'excitation à 400 nm des complexes $[\text{ReL1}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{OTf}]$ et $[\text{ReL2}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{OTf}]$, en solution dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 119) résulte de l'apparition des bandes larges et intenses d'émission, centrées respectivement à 571 et 532 nm. Ces bandes d'émission correspondent à la désactivation radiative de l'état MLCT caractéristique du rhénium complexé par des noyaux pyridiniques.²³² Après excitation à 240 et 280 nm, les mêmes longueurs d'onde d'émission sont observées. Ceci corrobore le fait que le niveau d'énergie émetteur est localisé sur l'état de transfert de charge.

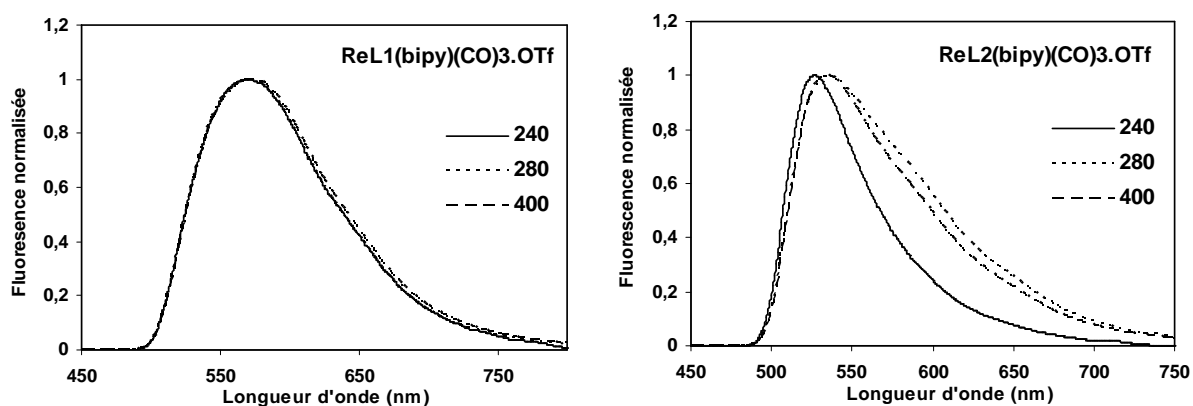


Figure 119: Spectres d'émission des complexes

V.9. Conclusion

Au cours de ce travail nous avons premièrement présenté la synthèse de deux molécules contenant un groupement triéthoxysilane, un site détecteur d'ions halogénures (fragment urée) et une entité fluorescente (**74**: fluorénone, **75**: naphtalène). Ensuite, nous avons pu mettre en évidence par spectroscopie d'absorption et d'émission la coordination de l'anion chlorure par les molécules **74** et **75**. La présence des groupements triéthoxysilane dans des composés nous a permis de les greffer de façon covalente sur des surfaces de verre, puis la condensation de **74** et **75**.

Enfin, l'étude par spectroscopie IR des surfaces de verre nous a permis de mettre en évidence la présence de **74** et **75** sur ces substrats.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté la synthèse de deux ligands **L1** et **L2** contenant un groupement cyclopenta-disulfure et un site chélatant qui a servi à complexer un précurseur organométallique du rhénium. Les complexes obtenus présentent une bonne solubilité dans les solvants organiques, ce qui nous a permis de les purifier avec des bons rendements et de les caractériser par des méthodes physico-chimiques classiques. Les études

par spectroscopie d'émission ont montré que l'excitation à 400 nm des complexes **[ReL1(bpy)(CO)₃.OTf]** et **[ReL2(bpy)(CO)₃.OTf]** se traduit par l'apparition des bandes d'émission intenses entre 532 et 571 nm. Ces bandes sont attribuées à la désactivation radiative du niveau d'énergie localisé sur l'état de transfert de charge (MLCT).

L'extension éventuelle de ce travail consisterait :

- à étudier les propriétés spectroscopiques (absorption et émission) des produits de condensation (**P1** et **P2**) et des surfaces (**S1** et **S2**), aussi bien en présence qu'en l'absence des anions halogénures pour les produits **74** et **74**, ce qui nous permettrait de faire une étude comparative et de mettre en évidence l'aptitude des molécules greffées à détecter sélectivement les anions halogénures. Toutefois d'autres mesures par XPS devront être effectuées pour déterminer le taux de greffage.

- à complexer les ligands après fixation sur la surface d'or et étudier leurs propriétés spectroscopiques et électrochimiques. Afin de mettre en évidence l'aptitude de ces ligands greffés à complexer les précurseurs de rhénium, une étude comparative avec des surfaces directement fonctionnalisées par les complexes que nous avons préparés s'avère nécessaire.

V.10. Partie Expérimentale

Synthesis of N-(9-N-fluorenimine)-N'-(triethoxysilanepropyl) urea (74). In to a Schlenk flask charged with 16 mL of dry THF, 1.26 g (6.49×10^{-3} mol) of fluorenone hydrazone and 1.93 g (7.8×10^{-3} mol) of 3-isocyanatopropyltriethoxysilane were added under a nitrogen atmosphere. After stirring at room temperature for 2 h, the solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by recrystallization from CH_2Cl_2 / hexane to afford 2,74 g of **1** (95%). mp 145-6°C; ^1H NMR δ (ppm) : 0.74 (t, $J = 8.0$ Hz, SiCH_2 , 2H), 1.25 (t, $J = 6.9$ Hz, CH_3 , 9H), 1.77 (m, SiCH_2CH_2 , 2H), 3.44 (q, $J = 6.8$ Hz, HNCH_2 , 2H), 3.85 (q, $J = 6.9$ Hz, OCH_2 , 6H), 6.65 (t, $J = 5.8$ Hz, NH , 1H), 7.31-7.91 (m, Ph, 8H), 8.72 (s, NH , 1H); FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3289 (s, $\nu_{\text{N-H}}$), 2975 (s), 2930 (m), 2876 (m), 1658 (s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1567 (s, $\nu_{\text{N-H}}$), 1490 (s), 1439 (s), 1182 (s), 1081 (s); UV-vis (CH_2Cl_2) λ , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 238 (7400), 254 (8500), 262 (9300), 291 (4300), 298 (4600), 328 (6000), 339 (6300). . Calcd. for $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$: C, 62.56; H, 7.08; N, 9.52. Found: C, 62.78; H, 7.45; N, 9.38.

Synthesis of N-(2-naphtyl)-N'-(triethoxysilanepropyl) urea (75). This compound was prepared in a similar procedure as for **1**, from 2 g (1.35×10^{-2} mol) of 2-aminonaphtalene and 4 g (1.62×10^{-2} mol) of 3-isocyanatopropyltriethoxysilane in 25 mL of THF to afford 4.78 g of **2** (91%). mp 102-3°C; ^1H NMR δ (ppm) : 0.62 (t, $J = 8.0$ Hz, SiCH_2 , 2H), 1.20 (t, $J = 6.9$ Hz, CH_3 , 9H), 1.63 (m, SiCH_2CH_2 , 2H), 3.23 (q, $J = 7.1$ Hz, HNCH_2 , 2H), 3.77 (q, $J = 6.9$ Hz, OCH_2 , 6H), 7.20-7.84 (m, 8H); FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3330 (m), 3266 (m, $\nu_{\text{N-H}}$), 2975 (m), 2884 (m), 1644 (s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1571 (s, $\nu_{\text{N-H}}$), 1356 (m), 1247 (m), 1077 (s); UV-vis (CH_2Cl_2) λ , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 241 (56500), 271 (9300), 279 (9900), 293 (7200), 326 (1300). Elem. anal. Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$: C, 61.51; H, 7.74; N, 7.17. Found: C, 61.51; H, 7.55; N, 7.10.

Synthesis of N-(4-aminopyridine)-1,2-dithiolane-3-pentanamide: Ligand L1: To a solution of thioctic acid (500 mg, $2,42 \times 10^{-3}$ mol) in CH_2Cl_2 (35 mL) were added successively 4-aminopyridine (174 mg, $1,85 \times 10^{-3}$ mol), triethylamine (1,5 mL), hydroxybenzotriazole (HOBT) (356 mg, $2,64 \times 10^{-3}$ mol), 1-ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]-carbodiimide hydrochloride (EDCI) (1g, $5,22 \times 10^{-3}$ mol) and additional triethylamine (1,6 mL). The reaction mixture was stirred during 4 days at room temperature and diluted with water (50

mL). The product was extracted with dichloromethane (2x30 mL), dried over sodium sulphate and evaporated. The residue was subjected to column chromatography in CH₂Cl₂/CH₃OH. Yield: (95/5), mp: 114-5°C, ¹H NMR δ (ppm) 1.41-1.55 (m, CH₂, 2H), 1.58-1.80 (m, CH₂, 4H), 1.83-1.94 (m, CH₂, 1H), 2.37-2.49 (m, CH₂, 3H), 3.05-3.20 (m, CH₂, 2H), 3.46-3.59 (m, -S-CH, 1H), 7.53 (dd, *J* = 6.4 Hz, *J* = 1.6 Hz, Ar, 2H), 8.46 (dd, *J* = 6.4 Hz, *J* = 1.6 Hz, Ar, 2H), 8.64 (s, NH, 1H), FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν_{N-H} = 3315, ν_{C=O} (amide) = 1701

Synthesis of N-(5-aminoisoquinoline)-1,2-dithiolane-3-pentanamide: Ligand L2:

This compound was prepared in a similar procedure as for ligand L1, from 520mg (2,52x10⁻³ mol) of thioctic acid, 265mg (1,84x10⁻³ mol) of 5-aminoisoquinoline, 445 mg (3,29x10⁻³ mol) of hydroxybenzotriazole (HOBT), 1,5 g (7,82x10⁻³ mol) of 1-ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]-carbodiimide hydrochloride (EDCI) to afford yield: 63%. Mp: 117-8°C, ¹H NMR δ (ppm) 1.54-1.99 (m, CH₂, 7H), 2.39-2.56 (m, CH₂, 3H), 3.05 (m, CH₂, 2H), 3.59 (q, *J* = 6.5 Hz, *J* = 6.2 Hz, -S-CH, 1H), 7.63-7.54 (m, Ar, 2H), 7.78-7.87 (m, Ar, 2H), 8.09 (d, *J* = 7.3 Hz, Ar, 1H), 8.51 (d, *J* = 5.9 Hz, Ar, 1H), 9.23 (s, NH, 1H), FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν_{N-H} = 3256, ν_{C=O} (amide) = 1654.

Synthesis of [ReL1(bipy)(CO)₃OTf]: To a solution of ligand L1 (0,056g, 0,2x10⁻³ mol) in CH₂Cl₂ (20 mL) were added [Re(bipy)(CO)₃OTf] (0,096g, 0,17x10⁻³ mol) and the reaction mixture was stirred during 5h at room temperature. The complexe was purified by recrystallization from CH₂Cl₂/hexane. Yield: 66%, ¹H NMR δ (ppm) 2.36-2.52 (m, CH₂, 3H), 3.01-3.07 (m, CH₂, 2H), 3.49-3.58 (m, -S-CH, 1H), 7.50-7.89 (m, 6H), 8.15-8.52 (m, 5H), 9.04-9.93 (m, 3H). FT-IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹), ν_{CO} = 2035, 1932.

Synthesis of [ReL2(bipy)(CO)₃OTf]: This complexe was prepared in a similar procedure as for [ReL1(bipy)(CO)₃OTf], from 0.066g (0.2x10⁻³ mol) of ligand L2, with 0.096g (0.17x10⁻³ mol) of [Re(bipy)(CO)₃OTf] to afford yield: 64%. ¹H NMR δ (ppm) 1.52-1.93 (m, CH₂, 7H), 2.42-2.65 (m, CH₂, 3H), 3.10-3.15 (m, CH₂, 2H), 3.53-3.63 (m, -S-CH, 1H), 7.50-7.89 (m, 6H), 8.15-8.52 (m, 5H), 8.91-9.22 (m, 3H). FT-IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹), ν_{CO} = 2031, 1920.

Conclusion générale et Perspectives

L'objectif de ce travail était la synthèse des nouveaux 2-azabutadiènes, et leur fonctionnalisation par des thiolates SR *via* la réaction de substitution-élimination. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que la formation de 2-azabutadiènes $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{SR})_2$ portant deux fonctions SR sur le même carbone peut être considérée comme un cas exceptionnel. Le mode de substitution rencontré dans le cas de NaStBu conduisant au composé $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{StBu})=\text{CH}(\text{StBu})$ (**70**) correspond plutôt à la voie classique. Nous supposons que la combinaison des facteurs stériques et électroniques est déterminante pour la formation de **70** en utilisant un substrat à la fois nucléophile et très volumineux NaStBu . Des calculs DFT sont en cours pour élucider cette intéressante réaction. Dans le cas du 2-azabutadiène tétrachloré $(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CCl}_2$, la réaction de substitution-élimination se fait premièrement sur le carbone terminal de la chaîne azadiénique puis sur les *p*-chloroaryles *via* un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$. L'étude des propriétés photophysiques de ces composés a montré qu'ils sont luminescents en solution et à l'état solide.

L'aptitude de ces dithioéthers en tant que ligands chélatants *S,N* par l'intermédiaire des fonctions thioéther et imine a fait l'objet d'une étude avec les métaux de l'avenue d^{10} et les complexes carbonylés de Mn(I), Re(I) et Ru(II). Les résultats obtenus montrent que ces ligands sont des bons candidats pour la chimie de coordination de ces métaux. Les analyses des spectres de fluorescence montrent que les émissions des complexes des métaux de l'avenue d^{10} sont essentiellement centrées sur les ligands, tandis celles des Re(I) sont des bandes de transfert de charge du métal vers le ligand.

Le potentiel des ces ligands thioéthers azadiéniques pour la réaction de cycloméallation avec le platine a été également étudié. Les complexes cyclométallés de formule $[(\text{RS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4]\text{PtCl}$ ont fait l'objet d'une étude par spectroscopie UV-visible et luminescence. L'utilisation des 2-azabutadiènes **62a** et **67** comme ligands pour les réactions d'addition oxydante sur les centres métalliques a conduit à la formation de complexe δ -alcényles de platine du type $[\text{MCl}\{\text{C}(\text{Cl})=\text{CR}_2\}(\text{PPh}_3)_2]$. Les résultats obtenus avec **62a** ont montré que l'addition oxydante se fait préférentiellement par activation de la liaison chlore-vinyle.

Enfin nous avons synthétisé des molécules contenant des fragments urée (site détecteur d'ions halogénures), une entité fluorénone (**74**) ou naphthalène (**75**) et groupement triéthoxysilyle. La détection des anions fluorure et chlorure a été mise en évidence par la

spectroscopie d'absorption et d'émission. Une étude spectroscopique par IR des surfaces de verre greffées a permis de mettre en évidence la présence des molécules **74** et **75**.

Ensuite nous avons synthétisé deux ligands **L1** et **L2** contenant un site chélatant, qui a servi à complexer un précurseur organométallique de rhénium, et un groupement cyclopentadisulfure. Les complexes obtenus ont été caractérisés par les mêmes méthodes que le composé **74** et **75**.

Des nombreuses perspectives sont envisageables à la suite de ces travaux.

• Il serait souhaitable d'élargir la gamme des ligands azabutadiéniques en faisant réagir les azabutadiènes bis-, tri- et tétrachloré avec des nucléophiles soufrés, azotés et phosphorés suivant le schéma ci-dessus :

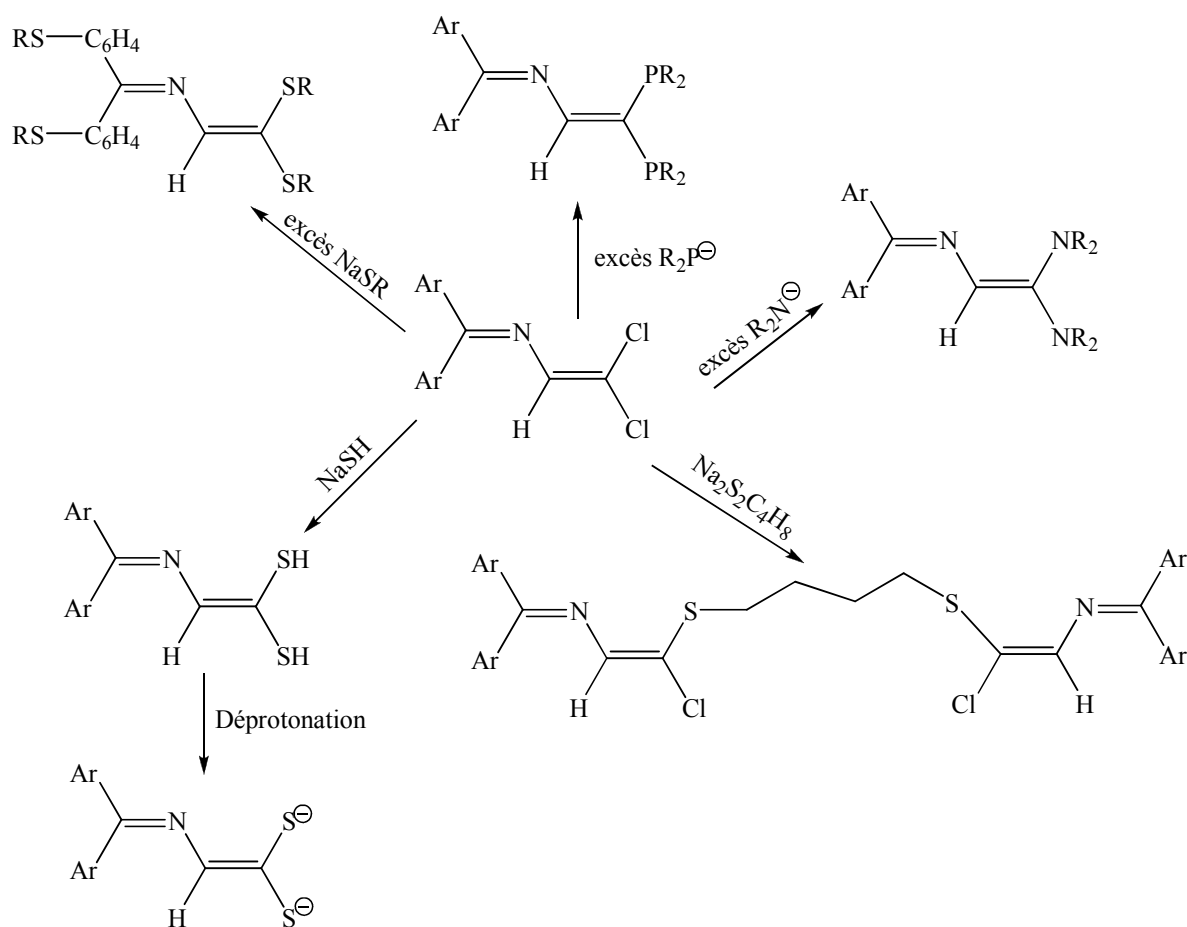


Schéma 80

• La coordination des ligands thioéthers azadiéniques avec les métaux de transition se fait généralement en utilisant une seule fonction thioéther. L'extension de ce travail serait de faire intervenir les fonctions $-SR$ libres à la coordination en faisant réagir les complexes obtenus avec d'autres sels des métaux pour construire des composés hétérométalliques (Schéma 81). La présence de quatre fonctions $-SiPr$ libres dans le cas des ligands

tétrasubstitués permettra sans doute l'assemblage des autres édifices polymétalliques originaux par variation du rapport métal-ligand.

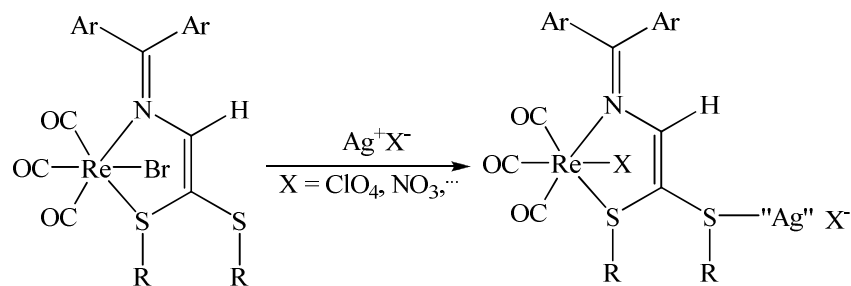


Schéma 81

- La réactivité des ligands avec les métaux nobles comme le platine et le palladium a donné des résultats satisfaisants, l'idéal serait d'étendre cette étude à d'autres métaux nobles comme le rhodium, l'iridium, l'osmium.
- Etudier les propriétés photophysiques et surtout électrochimiques des complexes obtenus.
- De greffer sur des surfaces les complexes de Re(I) et Pt(II) obtenus suivant le schéma 81 pour réaliser des monocouches autoassemblées.

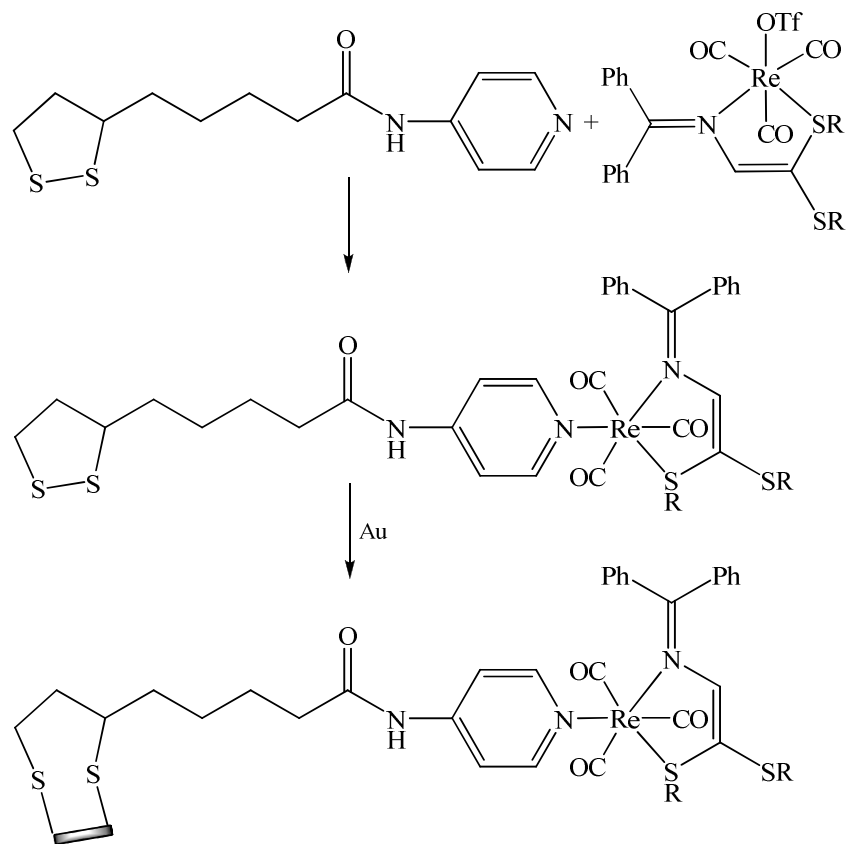


Schéma 82

Liste des schémas

Schéma 1	3
Schéma 2	4
Schéma 3	5
Schéma 4	5
Schéma 5	6
Schéma 6	6
Schéma 7	7
Schéma 8	8
Schéma 9	9
Schéma 10	10
Schéma 11	10
Schéma 12	11
Schéma 13	12
Schéma 14	12
Schéma 15	13
Schéma 16	13
Schéma 17	14
Schéma 18: (i) 52a, 52b ou 52c respectivement, Na ₂ SO ₄ , CH ₂ Cl ₂ anhydre, T° amb. 4h; (ii) <i>n</i> -BuLi, THF, -78°C et η ² -C ₅ H ₅ -Fe-C ₅ H ₄ -CHO	14
Schéma 19: (i) η ² -C ₅ H ₅ -Fe-C ₅ H ₄ -CHO, Na ₂ SO ₄ , CH ₂ Cl ₂ , anhydre, T° amb. 4h; (ii) <i>n</i> -BuLi, THF, -78°C et l'aldéhyde approprié 52a, 52b ou 52c respectivement	15
Schéma 20	15
Schéma 21	16
Schéma 22: (i): PhNHNH ₂ /MeOH, -10°C, 2,5h. (ii): NH ₂ CONHNH, HCl/Et ₃ N/MeOH, 25°C. (iii): EtOOCNNH ₂ /EtOH, reflux. (iv): CNCH ₂ NH ₂ , HCl/Et ₃ N/AcOEt, reflux, 30min.....	25
Schéma 23	27
Schéma 24	28
Schéma 25	28
Schéma 26	28
Schéma 27: (Reproduit de la littérature ⁵⁶).....	30
Schéma 28 : (reproduit de la littérature ⁵⁷)	30
Schéma 29	31
Schéma 30	38
Schéma 31	38
Schéma 32	39
Schéma 33	39
Schéma 34	40
Schéma 35	41
Schéma 36	43
Schéma 37	43
Schéma 38	44
Schéma 39	44
Schéma 40	45
Schéma 41	47
Schéma 42	47
Schéma 43	48
Schéma 44	69
Schéma 45	71

Schéma 46	71
Schéma 47	72
Schéma 48	73
Schéma 49	75
Schéma 50	79
Schéma 51	81
Schéma 52	85
Schéma 53	92
Schéma 54	95
Schéma 55	97
Schéma 56	118
Schéma 57a	120
Schéma 58	130
Schéma 59	132
Schéma 60	137
Schéma 61	151
Schéma 62	151
Schéma 63	152
Schéma 64	153
Schéma 65	156
Schéma 66	162
Schéma 67	166
Schéma 68 : Capteurs d'anions : (A) le 1,1'-diacetylferrocenyl-3-hydroxyl-2-naphthoylhydrazone,	182
Schéma 69: Molécules photosensibles à base de fluorénone (74) et de naphthalène (75).....	182
Schéma 70: (i) EtOH, reflux, 3h ; (ii) 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (1 équiv.), THF, T° amb., 2h	183
Schéma 71: (i) THF/H ₂ O (1 :1), HCl ; reflux, 2h	187
Schéma 72: (i) NaOH en excès, toluène, reflux, 3h	188
Schéma 73 : Illustration de la formation des liaisons hydrogènes <i>via</i> la fonction urée	190
Schéma 74: Capteur électrochimique à base de TTF	197
Schéma 75: Capteur photosensible à base de complexe de Cu ²⁺	198
Schéma 76	198
Schéma 77: (i) (Et) ₃ N, HOBT, EDCl, CH ₂ Cl ₂ , 25°C, 96h.....	199
Schéma 78: (i) 2,2'-bipyridine, toluène, 110°C, 3h ; (ii) AgOTf, acétone, 25°C, 1h	200
Schéma 79: (i) CH ₂ Cl ₂ , 25°C, 24h	201
Schéma 80	212
Schéma 81	213
Schéma 82	213

Liste de figures

Figure 1: Evolution à 50°C de la 2,2-diphényl-5-trichlorométhyl- Δ^3 -1,3,4-triazoline-1-carboxylate d'éthyle 11 (reproduit selon la thèse S. Jacquot-Rousseau).....	7
Figure 2: Changement dans le spectre d'émission de fluorescence de 59 dans CH ₃ CN par addition de 1 équiv. de cation trivalent des lanthanides (reproduit selon la référence ³⁹)	16
Figure 3 : (reproduit selon la référence).....	17
Figure 4: Structure moléculaire du composé 62b.....	29
Figure 5 : Spectre d'absorption UV-visible de 67 mesuré dans CH ₂ Cl ₂ à 298°K.....	32
Figure 6: Structure moléculaire du composé 62a.....	33
Figure 7: Structure moléculaire du composé 63.....	34
Figure 8 : Structure moléculaire du composé 67.....	34
Figure 9: Spectres d'absorption UV-visibles normalisé de 9, 62a et 62b.....	35
Figure 10: Spectres d'absorption UV-visible normalisé de 63 et 64 mesurés dans CH ₂ Cl ₂ à 25°C.....	36
Figure 11: Spectres d'émission normalisée de 9 et 62a dans CH ₂ Cl ₂ à 25°C.....	37
Figure 12 : Spectre RMN ¹ H de 70 enregistré à température ambiante dans CDCl ₃	41
Figure 13: Vue de la maille cristalline	42
Figure 14 : Spectre de masse ESI du composé 72b.....	46
Figure 15: Structure moléculaire du composé 68.....	48
Figure 16: Structure moléculaire du composé 69a.....	49
Figure 17: Structure moléculaire du composé 69b.....	49
Figure 18: Structure moléculaire du composé 69c.....	49
Figure 19: Structure moléculaire du composé 70.....	50
Figure 20: Structure moléculaire du composé 73.....	50
Figure 21: Spectre d'absorption UV-visible normalisé de 13b, 69d, 69e et 71a dans CH ₂ Cl ₂ à 298°K.....	52
Figure 22: Spectres d'absorption UV-visible de 13c et 69a-b dans CH ₂ Cl ₂	52
Figure 23 : Spectre d'absorption UV-visible de 69e dans CH ₂ Cl ₂ à 298°K.....	53
Figure 24: Spectres d'absorption UV-visible normalisés de 70 et 73.....	53
Figure 25: Spectres d'absorption UV-visible normalisés dans CH ₂ Cl ₂ de 72a et 72b à 298°K	54
Figure 26: Spectres d'émission de 13b, 69c, 69d, 69e et 71a dans CH ₂ Cl ₂ à 298°K.....	55
Figure 27: Spectres d'émission de 13c, 69b, et 69a dans CH ₂ Cl ₂ à 298°K	55
Figure 28: Spectres d'émission de 69c dans CH ₂ Cl ₂ à 298°K	55
Figure 29: Spectres d'émission de 70 et 73 dans CH ₂ Cl ₂ à 298°K.....	56
Figure 30: Structure moléculaire du complexe [Cu{Ph ₂ C=N-CH=C(SPh) ₂ }]BF ₄ C5.....	74
Figure 31: Structure moléculaire du complexe [Cu{Ph ₂ C=N-CH=C(SPh) ₂ }]PF ₆	75
Figure 32: A) structure de C6 et B) structure de C6'	76
Figure 33 : Spectre de RMN ¹ H de C6 dans CDCl ₃	77
Figure 34 : Structure cristallographique de C7	80
Figure 35: Spectre de masse ESI ⁺ du composé C9	81
Figure 36: Structure moléculaire du complexe C10.....	82
Figure 37 : différents motifs structuraux dans les composés de cuivre halogénure coordination.....	83
Figure 38: Structures cristallographiques de C11	86
Figure 39: Structures cristallographiques de C13	87
Figure 40: Structures cristallographiques de C15	87
Figure 41: Structures cristallographiques de C15	87
Figure 42: Structures cristallographiques de C16	88
Figure 43: Vue en perspective du complexe C17	88
Figure 44: Structures cristallographiques de C18	89
Figure 45: Structure cristallographique du complexe C19.....	93
Figure 46: Structure moléculaire de C20 à l'état solide.....	95

Figure 47: Structure moléculaire de C21 à l'état solide.....	96
Figure 48 : Structure moléculaire de C22 à l'état solide.....	97
Figure 49 : Diagramme de niveau d'énergie orbitale moléculaire et électronique de transition dans une coordination octaédrique composé ²⁰	99
Figure 50: Spectres d'absorption UV-visible mesurés dans CH ₂ Cl ₂ à 298 K pour les complexes C1 à C5	100
Figure 51: Spectres d'absorption UV-visible normalisés mesurés dans CH ₂ Cl ₂ pour les complexes C7 et C8.....	101
Figure 52 : Spectres d'absorption UV-visible mesurés dans CH ₂ Cl ₂ pour les complexes C11 et C18	102
Figure 53: Spectres d'absorption UV-visible normalisés de C20 et C21 mesurés dans CH ₂ Cl ₂ à 298 K	103
Figure 54: Spectres d'émission du ligand 13c et de son complexe C1 à l'état solide à 298°K et 77°K...	104
Figure 55 : Spectres d'émission normalisés des complexes C1, C3, C4 et C5 à l'état solide à 298°K	105
Figure 56: Spectres d'émission normalisés des complexes C9 et C10 à l'état solide à 298°K	106
Figure 57: Spectres d'émission normalisés des complexes C11 et C14 à l'état solide à 298°K	106
Figure 58: Spectres d'émission normalisés des complexes C12 et C13 à l'état solide à 298°K	107
Figure 59: Spectres IR comparatifs de ReCl(CO) ₅ (rouge) et du <i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ {Ph ₂ C=N-CH=C(SPh) ₂ }] (bleu)	119
Figure 60 : Structure moléculaire du complexe C23.....	122
Figure 61 : Structure moléculaire du complexe C24a.....	122
Figure 62 : Structure moléculaire du complexe C24b.....	123
Figure 63 : Structure moléculaire du complexe C24c.....	123
Figure 64 : Structure moléculaire du complexe C24e.....	123
Figure 65 : Structure moléculaire du complexe C32f	124
Figure 66 : Structure moléculaire du complexe C25.....	124
Figure 67 : Structure moléculaire du complexe C26a.....	126
Figure 68 : Structure moléculaire du complexe C26b.....	126
Figure 69 : Structure moléculaire du complexe C26c.....	126
Figure 70 : Spectres d'émission normalisés du ligand 68 et C23 mesurés dans CH ₂ Cl ₂ à 298 K	128
Figure 71: Spectres d'émission normalisés du ligand 13b et C24a mesurés dans CH ₂ Cl ₂ à 298K	128
Figure 72: Spectres normalisés d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de C24a en phase solide à 298 K.....	129
Figure 73: Spectre d'émission normalisé de C24f mesuré dans CH ₂ Cl ₂ à 298 K ($\lambda_{\text{excit}} = 370 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 488 \text{ nm}$).....	129
Figure 74: Spectres normalisés d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de C24f en phase solide à 25°C	130
Figure 75 : Structure moléculaire du complexe C32.....	131
Figure 76: Structure moléculaire de C28a. La molécule CH ₂ Cl ₂ a été omise pour des raisons de clarté.	134
Figure 77: Structure moléculaire de C28b. La molécule CH ₂ Cl ₂ a été omise pour des raisons de clarté.....	134
Figure 78: Spectres d'absorption UV-visible normalisée dans CH ₂ Cl ₂ à 298°K de 64, C28a et C28b	136
Figure 79: Spectres d'émission normalisée dans CH ₂ Cl ₂ des complexes C28a et C28b.....	136
Figure 80: Structure du composé C29.....	137
Figure 81 : Spectre de RMN ¹ H de C30 et C31 dans l'acétone- <i>d</i> ₆ à 298 K.....	153
Figure 82 : Spectre RMN ¹ H{ ³¹ P} de C30 et C31 dans l'acétone- <i>d</i> ₆ à 298 K.....	154
Figure 83 : Spectre de RMN ¹ H{ ³¹ P} de C31 dans l'acétone <i>d</i> ₆ à 298 K.....	155
Figure 84 : Spectre de RMN ¹ H{ ³¹ P} montrant la formation de C32 dans l'acétone- <i>d</i> ₆ à 298 K.....	156
Figure 85: Structure moléculaire du complexe σ -alkenyle C31. Pour des raisons de clarté, seulement les carbones en ipso des groupements P-Aryle sont montrés. La deuxième molécule indépendante n'est pas illustrée.....	157

Figure 86 : Spectres UV-visible de 62a et C31 mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante	158
Figure 87 : Spectre d'émission de 52a et C32 mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante	159
Figure 88: Spectres normalisés d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de C31 en phase solide à 298 K.....	159
Figure 89: Vue schématique des composés de platine (II) contenant des ligands tridentates [C, N, S] ...	161
Figure 90: Spectres UV-visible normalisés des composés C23 et C24 mesurés dans le dichlorométhane.	162
Figure 91: Structure moléculaire de C24 à l'état solide.....	164
Figure 92: Types de géométries rencontrés pour la coordination du ligand isonitrile sur un centre métallique	165
Figure 93: Spectres UV-visible normalisés des composés C33 et C35 mesurés dans le dichlorométhane	167
Figure 94: Spectres normalisés d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de C35 dans CH ₂ Cl ₂ à 298 K	167
Figure 95: Spectres normalisés d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de C35 en phase solide à 298 K.....	168
Figure 96: Structure moléculaire de C35 (la molécule de CH ₂ Cl ₂ et le contre ion ont été omis pour des raisons de clarté).	169
Figure 97: Principe de fonctionnement d'un capteur chimique	176
Figure 98: Schéma présentant l'élaboration des SAMs.....	177
Figure 99 : Principe de mesure de l'angle de contact	178
Figure 100 : Microscope à force atomique et principe du microscope	179
Figure 101: Spectres d'absorption UV-Visible normalisés.....	184
Figure 102: Spectres d'absorption UV-visible normalisés.....	185
Figure 103: Spectres d'émission enregistrés dans CH ₂ Cl ₂	185
Figure 104: Spectres d'émission enregistrés dans CH ₂ Cl ₂ à 298°K	186
Figure 105: Spectres IR (KBr) de 74 et P1	188
Figure 106: Spectre IR-ATR de S1	190
Figure 107: voltamétrie cyclique A : composé 74 dans le THF plus NBu ₄ PF ₆ , B : composé 74 dans CH ₃ CN plus NBu ₄ PF ₆ , C : composé 75 dans le THF plus NBu ₄ PF ₆ et D : composé 75 dans CH ₃ CN plus NBu ₄ PF ₆	192
Figure 108: Voltamogramme cyclique de 74 (A) et 75 (B) dans CH ₃ CN sur une électrode lisse de Pt... 192	192
Figure 109: (A) Voltamétrie cyclique de 1 dans le THF plus NBu ₄ PF ₆ , (B) EQCM de 2 dans le THF plus NBu ₄ PF ₆	193
Figure 110 : (◆◆◆): Electrode d'or; (***) : Electrode d'or modifiée par 75.....	194
Figure 111 : (—) Spectre IR – ATR de 74 électrodéposé; (····) spectre IR (KBr) de 74.....	195
Figure 112: Images STM.....	196
Figure 113: Spectres IR de L2 et IR-ATR de SL2 (A) L2Re et SL2R	202
Figure 114 : Image AFM de la surface d'or après greffage de L2 et L2Re	203
Figure 115: Spectres d'absorption UV-visible normalisés des ligands L1 et L2.....	204
Figure 116: Transition électroniques dans un complexe octaédrique ML ₆	205
Figure 117: Spectres d'absorption UV-visible des complexes	206
Figure 118: Spectre d'émission normalisé du ligand L2.....	206
Figure 119: Spectres d'émission des complexes.....	207

Liste des tableaux

Tableau 1: Longueurs de liaison (Å) et angles (°) sélectionnés pour les composés 62a-b	33
Tableau 2: Longueur de liaison (Å) et angles (°) du composé 63	34
Tableau 3: Longueur de liaison (Å) et angles (°) du composé 67	35
Tableau 4: valeurs des longueurs d'onde d'absorption (λ_{abs}) et de leurs coefficients d'extinction molaires ϵ	36
Tableau 5 : valeurs des longueurs d'onde d'absorption (λ_{abs}) et de leurs coefficients d'extinction molaires ϵ	36
Tableau 6: Distances (Å) et angles principaux (°) des composés 68, 69a-b,e, 70 et 73.	51
Tableau 7: Valeurs de longueurs d'onde d'absorption λ et des coefficients d'absorption molaires ϵ	52
Tableau 8 : Valeurs de longueurs d'onde d'absorption λ et des coefficients d'absorption molaires ϵ	54
Tableau 9 : Valeurs de longueurs d'onde d'absorption λ et des coefficients d'absorption molaires ϵ	54
Tableau 10: Longueur d'onde d'excitation et d'émission de 13, 68-71 et 73 : ép. = épaulement	56
Tableau 11: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) principaux de C5	74
Tableau 12 : Longueur de liaison (Å) et Angles (°) sélectionnés pour C6 et C6'	78
Tableau 13 : Longueur de liaison (Å) et Angles (°) sélectionnés pour C7	80
Tableau 14 : Distances (Å) et angles (°) principaux du composé de C10.....	83
Tableau 15: Longueur de liaisons (Å) et angles (°) principaux de C11, C13, C14 et C15	90
Tableau 16: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) principaux de C16	91
Tableau 17: Longueur de liaisons (Å) et angles (°) principaux de C17	91
Tableau 18: Longueur de liaisons (Å) et angles (°) principaux de C18.....	92
Tableau 19: Distances (Å) et angles (°) principaux de la structure cristallographie de C20 et C21	96
Tableau 20: valeurs des longueurs d'onde d'absorption (λ_{abs}) et de leurs coefficients d'extinction molaires ϵ	100
Tableau 21 : valeurs des longueurs d'onde d'absorption (λ_{abs}) et de leurs coefficients d'extinction molaires ϵ	101
Tableau 22 : valeurs des longueurs d'onde d'absorption (λ_{abs}) et de leurs coefficients d'extinction molaires ϵ	102
Tableau 23: Longueurs d'onde des maxima d'absorption et coefficients d'extinction molaires de C19 et C20	103
Tableau 24: Infrarouge (région de CO).....	119
Tableau 25: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés	125
Tableau 26 : Longueur de liaison (Å) et Angles (°) sélectionnés pour	127
Tableau 27 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés pour C32	131
Tableau 28	133
Tableau 29	135
Tableau 30: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de C29.....	138
Tableau 31: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés pour C31	158
Tableau 32: Longueur d'ondes des maxima d'absorption et coefficients d'extinction molaire de C33 et C34	162
Tableau 33: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés pour C34	164
Tableau 34: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de C35	169
Tableau 35: valeurs des angles de contact.....	189
Tableau 36 : Valeurs IR (KBr) pour L1 et L1Re, IR-ATR pour SL1 et SL1Re	202
Tableau 37: Valeurs des λ_{max} des ligands L1 et L2	204
Tableau 38: Valeurs déterminées à partir des spectres UV-visibles des complexes.....	206

Résumé

L'objectif de cette étude est l'élaboration des ligands thioéthers 2-azadiéniques de type $\text{Ar}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SR}$) en vue de leur complexation sur les métaux de transition. Ce travail s'organise autour de trois parties.

La première partie présente la synthèse des ligands en rendant compte des mécanismes des réactions et en mettant en évidence l'impact des paramètres stériques et électroniques des nucléophiles NaSR sur les produits de substitution.

La seconde partie étudie la complexation de ces ligands sur les métaux de transitions en évaluant toutes les possibilités de coordination des fonctions thioéthers, imine et les doubles liaisons. Nous avons ainsi étudié la réactivité de ces ligands avec les sels de $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$), CuX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), AgClO_4 , CdI_2 , HgBr_2 , HgI_2 , $\text{AuCl}(\text{tht})$, les complexes carbonylés $\text{MX}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mn}$ ou Re ; $\text{X} = \text{Br}$ ou Cl), $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_3]_2$ et avec les complexes de $\text{Pt}(0)$ et $\text{Pt}(\text{II})$. Les complexes obtenus ont fait l'objet d'une étude par UV-vis, luminescence à l'état solide et en solution ainsi que par diffraction des RX. Dans le cas de l'addition oxydante sur le $\text{Pt}(0)$ l'évolution de la réaction a été suivie par RMN ^1H et ^{31}P .

La dernière partie aborde l'élaboration des monocouches auto-assemblées (SAMs) à base des molécules photosensibles composées d'une entité détectrice (fonction urée) d'ions halogénures portant des groupements triéthoxysilanes permettant leur greffage sur des surfaces de verre. Dans la même optique nous avons synthétisé des ligands contenant un pont disulfure pour leur greffage sur des surfaces d'or. Ces derniers sont connectés par l'intermédiaire d'une chaîne alkyle à des noyaux pyridinique ou isoquinoline comme centres chélatants pour la complexation des espèces organométalliques.

Mots-clés : 2-azabutadiènes ; thioéther ; chimie de coordination ; complexes organométalliques ; diffraction des RX ; luminescence ; SAMs.

Abstract

The objective of this study is the preparation of 2-azabutadiene-derived ligands $\text{Ar}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{CX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SR}$) for subsequent complexation on transition metals. This work is organized around three parts.

The first part describes the synthesis of these π -conjugated ligands and discusses reaction mechanisms and the impact of steric and electronic parameters controlling the regioselectivity of the substitution pattern of the thioether products obtained upon nucleophilic attack of NaSR .

The second part examines the complexation of these ligands to various transition metals by evaluating all the possibilities for coordination through the thioether groups, imine $\text{C}=\text{N}$ function, and $\text{C}=\text{C}$ double bond. We studied the reactivity of these ligands towards $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$), CuX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), AgClO_4 , CdI_2 , HgX_2 , $\text{AuCl}(\text{tht})$, carbonyl complexes $\text{MX}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mn}$ or Re , $\text{X} = \text{Cl}$ or Br), $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_3]_2$ and $\text{Pt}(\text{II})$ complexes. In the case of oxidative addition of the vinylic $\text{C}-\text{Cl}$ bond across $\text{Pt}(0)$, the evolution of the reaction was monitored by ^1H and ^{31}P NMR. The resulting complexes have been studied by IR, UV-vis, luminescence spectroscopy (solid state and in solution) and by single-crystal X-ray diffraction.

The last part deals with the development of self-assembled monolayers (SAMs), based on functionalized molecules composed of a photosensitive urea-based detector unit and a triethoxysilyl group allowing to graft them on glass surfaces. In the same context, we have synthesized ligand system containing both a disulfide bridge for grafting them onto gold surfaces and connected with the S-S part via an alkyl chain with pyridine or isoquinoline moieties allowing the complexation of organometallic species.