

*ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES*

Institut de chimie, UMR 7177

**THÈSE** présentée par :

**Cheriehan HESSIN**

soutenue le : 3 février 2023

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : **Chimie**

**SYSTÈMES BIOINSPIRÉS REDOX-  
ACTIFS POUR LE TRANSFERT  
ÉLECTRONIQUE ET LES DÉFIS  
SYNTHÉTIQUES**

**THÈSE dirigée par :**

**Mme. DESAGE-EL MURR Marine**

Professeure, Université de Strasbourg

**Mme. CHOUA Sylvie**

Professeure, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**M. AUKAULOO Ally**

Professeur, Université Paris-Saclay

**M. AMGOUNE Abderrahmane**

Professeur, Université Claude Bernard, Lyon 1

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**M. VEZIN Hervé**

Directeur de recherche CNRS, Université de Lille

**Mme. HELLWIG Petra**

Professeure, Université de Strasbourg







## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse le Pr Marine Desage-El Murr pour le soutien qu'elle m'a apporté tant sur le plan scientifique qu'humain. Pour sa patience, sa compréhension, sa bonne humeur et son énergie >0 même durant les moments difficiles. Pour toujours avoir été présente pour moi et tout le monde au labo malgré un planning chargé. Pour toujours m'avoir poussé à faire de mon mieux. Je ne serai jamais assez reconnaissante pour tout ce que tu m'as apporté durant mes trois ans de thèse et je n'aurai pas pu rêver de mieux que de faire cette thèse avec toi. On est parties de rien et je suis fière des travaux qu'on a accomplis ensemble. Je tiens à remercier ma co-directrice de thèse le Pr Sylvie Choua pour m'avoir initié à la RPE et le soutien qu'elle m'a apporté durant ma thèse. Je souhaite également remercier le Dr Laurence Grimaud, qui, pour moi était comme ma 3<sup>ème</sup> co-directrice de thèse. Merci de m'avoir expliqué l'électrochimie de manière simple pour étudier des processus compliqués. Merci de m'avoir accueilli au sein de vos équipes.

Un énorme merci au Dr Nolwenn Le Breton pour son temps, sa patience, son soutien et sa gentillesse. J'aimerais remercier également le Dr Aurélie Guénet pour les discussions et ses commentaires enrichissants durant ma thèse. Merci à Geneviève Stoll pour son temps, ses conseils et pour son aide !

Je tiens à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail de thèse : M. Ally Aukauloo, M. Abderrahmane Amgoune, M. Hervé Vezin et Mme. Petra Hellwig.

Mes remerciements vont également à mes amis et mes collègues : Sonia, Eléanna, Maxime, Andrés, Loïc, Ambroise, Guillaume, Kelly, Agnideep, Marie-Julie, Anandi, Robin, Oscar, Mathilde, Pierre, Caitlyn, Hannah, Xuejuan, Satawat, Aurélie, Hina, Nada, Zohre et Sakina. Merci pour le soutien et les moments qu'on a passé ensemble. Vous avez été une belle rencontre durant cette thèse.

Je remercie également nos collaborateurs : le Dr Christophe Léger et le Dr Vincent Fourmond pour les simulations des voltammogrammes, le Dr Jules Schleinitz et le Dr Ilaria Ciofini pour les calculs de DFT.

Merci à Maurice d'avoir été très patient et de m'avoir passé mes 1000 tubes RMN par jours quel que soit l'heure. Je remercie Bruno pour les expériences RMN qu'il m'a effectué. Merci à Nathalie, Lydia et Corinne pour structures RX qu'elles m'ont résolu et à Stéphanie pour les expériences de masse.

Merci à ma famille qui m'a toujours soutenue et à Bastet.

ليس لدي كلمات لآخباركم كم انا ممتنة لكم. اليوم اصبحت هذا الشخص جزيئاً بفضل دعمكم  
لا شكر علي الاطلاق يقدر التعبير عن مدي امتناني

Enfin, merci à toutes les personnes que j'ai côtoyé durant ma thèse.

À mon père



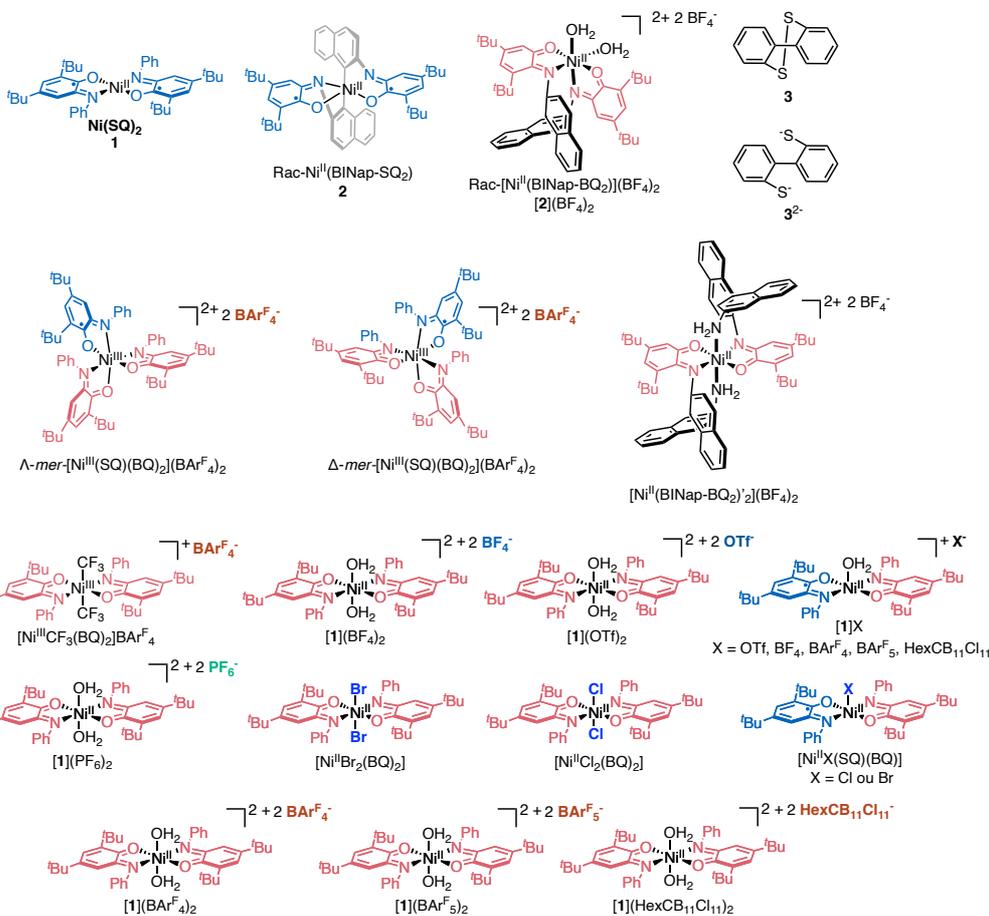
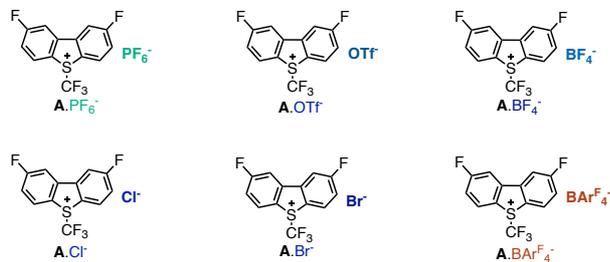
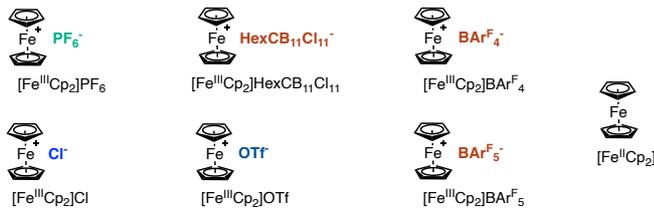
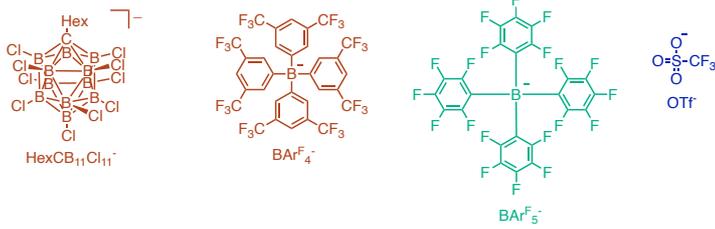
<i>Notations des molécules principales</i> .....	<b>12</b>
<i>Abréviations</i> .....	<b>13</b>
<i>Équations</i> .....	<b>15</b>
<i>Introduction générale</i> .....	<b>18</b>
<b>Chapitre I. Bifurcation électronique, ordre des potentiels redox et ligands redox-actifs ....</b>	<b>23</b>
<b>I.1. La bifurcation électronique</b> .....	<b>24</b>
I.1.1. Conservation de l'énergie en biologie .....	24
I.1.2. La bifurcation électronique d'un point de vue thermodynamique.....	24
I.1.3. Historique de la bifurcation électronique.....	25
I.1.4. Comment les enzymes à base de quinone et de flavine bifurquent-elles les électrons ? .....	26
I.1.5. Critères nécessaires pour la conception de systèmes de bifurcation électronique .....	31
I.1.6. Intérêt de la bifurcation électronique et perspectives.....	37
<b>I.2. Ordre des potentiels redox</b> .....	<b>41</b>
I.2.1. Ordre normal, compression et inversion des potentiels redox.....	41
I.2.2. Paramètres permettant d'influencer l'ordre des potentiels .....	43
I.2.3. Importance de l'inversion des potentiels .....	49
<b>I.3. Complexes à base de ligands redox-actifs</b> .....	<b>50</b>
I.3.1. Ligands redox-actifs et non redox-actifs .....	50
I.3.2. Ligands redox-actifs dans la nature, la galactose oxydase .....	52
I.3.3. Comment déterminer la nature électronique des ligands redox-actifs ? .....	52
I.3.4. Quelques ligands redox-actifs .....	53
I.3.5. Complexes de nickel à base de ligands <i>o</i> -iminobenzosemiquinonates .....	55
I.3.6. Complexes de nickel à base de ligands <i>o</i> -diaminobenzènes .....	58
<b>I.4. Conclusion et objectifs de la thèse</b> .....	<b>59</b>
<b>I.5. Références</b> .....	<b>60</b>
<b>Chapitre II. Contrôle de l'ordre des potentiels dans des complexes de nickel avec des ligands redox-actifs</b> .....	<b>70</b>
<b>II.1. Contrôle électrochimique de l'ordre des potentiels de Ni<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub></b> .....	<b>71</b>
<b>II.2. Détermination du degré d'inversion ΔE° de [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] et de Ni<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub> en présence de Cl<sup>-</sup> par simulation des CVs</b> .....	<b>73</b>
<b>II.3. Étude de l'intermédiaire [1]X</b> .....	<b>77</b>
II.3.1. Nature électronique de l'intermédiaire [1]X .....	77
II.3.2. CV de l'intermédiaire [1]BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> .....	80
II.3.3. Mélanges équimolaires et contrôle de l'ordre des potentiels .....	81
<b>II.4. Commutateur moléculaire électrochimique</b> .....	<b>89</b>
<b>II.5. Effet du solvant et du contre-ion sur l'ordre des potentiels de Ni<sup>II</sup>(BinAP-SQ<sub>2</sub>)</b> .....	<b>91</b>
II.5.1. Synthèse et état électronique de Ni <sup>II</sup> (BINap-SQ <sub>2</sub> ), [Ni <sup>II</sup> (BINap-BQ <sub>2</sub> )](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> et [Ni <sup>II</sup> (BINap-BQ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	91
II.5.2. Effet du solvant et du contre-ion sur l'ordre des potentiels de Ni <sup>II</sup> (BINap-SQ <sub>2</sub> ).....	95
<b>II.6. Conclusion et perspectives</b> .....	<b>97</b>
<b>II.7. Partie expérimentale</b> .....	<b>99</b>
<b>II.8. Spectres</b> .....	<b>108</b>

II.9. Références .....	118
<b>Chapitre III. Modulation de la réactivité de Ni(SQ)<sub>2</sub> par le contrôle de l'ordre des potentiels à l'aide d'oxydants chimiques .....</b>	<b>122</b>
III.1. Exploitation de l'ordre des potentiels dans la littérature .....	123
III.1.1. Exploitation de l'inversion des potentiels .....	123
III.1.2. Effet de l'ordre des potentiels (inversion vs ordre normal) sur la réactivité des molécules.....	126
III.2. Contrôle de l'ordre des potentiels de Ni(SQ) <sub>2</sub> en utilisant [Fe <sup>III</sup> Cp <sub>2</sub> ]X avec X = BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> , BAr <sup>F</sup> <sub>5</sub> , PF <sub>6</sub> , HexCB <sub>11</sub> Cl <sub>11</sub> , OTf et Cl.....	128
III.2.1. Ordre normal des potentiels en utilisant [Fe <sup>III</sup> Cp <sub>2</sub> ]X avec X = BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> , PF <sub>6</sub> , BAr <sup>F</sup> <sub>5</sub> et HexCB <sub>11</sub> Cl <sub>11</sub> ...	128
III.2.2. Inversion des potentiels de Ni(SQ) <sub>2</sub> en utilisant [Fe <sup>III</sup> (Cp) <sub>2</sub> ]X avec X = OTf et Cl.....	135
III.3. Les sels de 2,8-difluoro-5-(trifluorométhyl)-5H-dibenzo-[b,d]thiophen-5-ium (A.X <sup>-</sup> ) en tant qu'accepteurs électroniques .....	138
III.3.1. Propriétés et synthèses des sels de 2,8-difluoro-5-(trifluorométhyl)-5H-dibenzo-[b,d]thiophen-5-ium (A.X <sup>-</sup> ) en tant que source de CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> .....	138
III.3.2. Influence de l'inversion des potentiels sur le transfert de radicaux CF <sub>3</sub> sur Ni(SQ) <sub>2</sub> avec A.X <sup>-</sup> avec (X = BF <sub>4</sub> , OTf, Cl et Br) .....	140
III.3.3. Influence de l'ordre normal des potentiels sur le transfert de radicaux CF <sub>3</sub> sur Ni(SQ) <sub>2</sub> avec A.BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....	153
III.3.4. Influence de la compression des potentiels sur le transfert de radicaux CF <sub>3</sub> sur Ni(SQ) <sub>2</sub> avec A.PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> .....	170
III.3.5. Effet de la génération de A.BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> <sup>-</sup> <i>in situ</i> à partir de A.OTf <sup>-</sup> et NaBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> en présence de Ni(SQ) <sub>2</sub> .....	172
III.3.6. Transferts électroniques en sphère interne ou externe ?.....	173
III.4. Effet de la coordination de Cl et de H <sub>2</sub> O sur l'ordre des potentiels de Ni(SQ) <sub>2</sub> .....	174
III.4.1. Rationalisation par DFT .....	174
III.4.2. Influence de l'eau sur l'ordre des potentiels et le transfert de radicaux CF <sub>3</sub> sur Ni(SQ) <sub>2</sub> avec A.BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....	177
III.5. Influence de l'ordre des potentiels de Ni(SQ) <sub>2</sub> sur l'oxydation des sels d'aryltrifluoroborates de potassium dans THF.....	178
III.6. Vers des systèmes de stockage multiélectronique avec Ni(SQ) <sub>2</sub> et ses dérivés.....	185
III.7. Conclusion.....	187
III.8. Section expérimentale.....	191
III.9. Spectres RMN.....	205
III.10. Références.....	207
<b>Chapitre IV. Exploitation de l'inversion des potentiels dans les transferts multiélectroniques : vers des systèmes de bifurcation électronique artificiels.....</b>	<b>210</b>
IV.1. Vers des systèmes de bifurcation électronique artificiels avec Ni(SQ) <sub>2</sub> et dibenzo[1,2]dithiine .....	211
IV.1.1. Comment concevoir un système de bifurcation électronique artificiel avec des donneurs et accepteurs chimiques ? .....	211
IV.1.2. « <i>Gating</i> » d'électrons dans le cas d'un donneur et deux accepteurs libres en solution.....	219
IV.1.3. Conclusion et perspectives .....	219
IV.2. Contrôle de l'ordre des potentiels dans une molécule émissive (Δ/Λ)-mer-[Ni <sup>III</sup> (SQ)(BQ) <sub>2</sub> ](BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	220
IV.2.1. Synthèse et structure de (Δ/Λ)-mer-[Ni <sup>III</sup> (SQ)(BQ) <sub>2</sub> ](BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	220
IV.2.2. Étude de l'état électronique de (Δ/Λ)-mer-[Ni <sup>III</sup> (SQ)(BQ) <sub>2</sub> ](BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	224
IV.2.3. Études préliminaires des propriétés de luminescence de (Δ/Λ)-mer-[Ni <sup>III</sup> (SQ)(BQ) <sub>2</sub> ](BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	226

IV.2.4. Études préliminaires du contrôle de l'ordre des potentiels de $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni <sup>III</sup> (SQ)(BQ) <sub>2</sub> ](BAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	228
IV.2.5. Complexes octaédriques avec des ligands <i>o</i> -iminobenzosemiquinonate .....	230
IV.2.6. Conclusion. Vers l'exploitation de l'inversion des potentiels dans des transferts multiélectroniques photoinduits.....	230
<b>IV.3. Exploitation de l'inversion des potentiels dans un processus multiélectronique : oxydation de l'eau par [1](OTf)<sub>2</sub> et [1](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> .....</b>	<b>231</b>
IV.3.1. Littérature.....	231
IV.3.2. Oxydation de l'eau par les complexes doublement oxydés .....	232
<b><i>V. Conclusion générale</i> .....</b>	<b>246</b>
V.1. Bioinspiration.....	247
V.2. Contrôle de l'ordre des potentiels dans Ni(SQ) <sub>2</sub> et Ni(BINap-SQ <sub>2</sub> ) .....	247
V.3. Étude de l'influence de l'ordre des potentiels de Ni(SQ) <sub>2</sub> sur sa réactivité et de l'exploitation de l'inversion des potentiels dans les transferts multiélectroniques .....	248
V.4. Intérêt de l'ingénierie d'une molécule émissive ayant des potentiels inversés.....	249
V.5. Intérêt de l'association photoexcitation et inversion des potentiels dans le cadre de la bifurcation électronique.....	252
V.6. Vers la synthèse d'un système donneur-accepteur (nanohoop) ayant des potentiels inversés .....	253
V.7. Références .....	254



# Notations des molécules principales



## Abréviations

Abs	absorbance
ADP	adénine
Ar	aryle
ATP	adenosine 5'-triphosphate
ADP	adenosine diphosphate
BE	bifurcation électronique
bpy	2,2'-bipyridine
BQ	(imino)benzoquinone
CV	voltammétrie cyclique
D	donneur
DMSO	diméthylsulfoxyde
ESH	électrode standard à hydrogène
éq.	équation
FAD	flavin adenine dinucleotide
FBEB	flavin-based electron bifurcation
FMN	flavin mononucleotide
G	énergie libre de Gibbs
GAO	galactose oxydase
HRMS	high resolution mass spectrometry
HQ	hydroquinone
NADH	Nicotinamide Adenine Dinucleotide
NAD(P)H	Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate
Q	quinone
QBEB	quinone-based electron bifurcation
RMN	résonance magnétique nucléaire (en anglais : NMR)
RPE	résonance paramagnétique électronique (en anglais : EPR)
S	entropie
SOMO	singly occupied molecular orbital
ECS	électrode au calomel saturée
SET	single-electron transfer (en français : transfert monoélectronique)

SQ	semiquinone (Chapitre I), <i>o</i> -iminobenzosemiquinone (Chapitre II-IV)
t	temps
T	température
ta	température ambiante (en anglais : rt)
TBAX	sel de tétrabutylammonium
TE	transfert électronique
THF	tétrahydrofurane
UV	ultra-violet

### Unités

s	seconde
min	minute
h	heure
°C	degré Celsius
K	degré Kelvin
V	volt
G	Gauss
Hz	Hertz
g	gramme
mol	mole
%mol	pourcentage molaire

### Autres

$\epsilon$	coefficient d'extinction molaire ( $M^{-1}.cm^{-1}$ )
$\lambda$	longueur d'onde (nm)

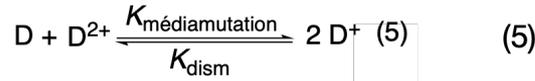
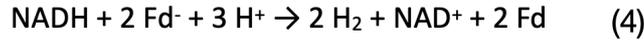
$E_m$	moyenne des deux potentiels
$E^{\circ}_1$	potentiel de 1 <sup>ère</sup> oxydation
$E^{\circ}_2$	potentiel de 2 <sup>ème</sup> oxydation

## Équations

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1)$$

$$k_{ET} = \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 \cdot \lambda \cdot k_B \cdot T}} \cdot H_{DA}^2 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G_{ET}^0)^2}{4 \cdot \lambda \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (2)$$

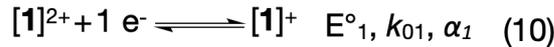
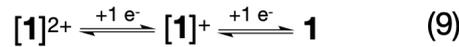
$$H_{DA}(r_{DA}) = H^{(0)}_{DA} \cdot \exp(-\beta_{el} \cdot (r_{DA} - r^{(0)}_{DA})) \quad (3)$$



$$\begin{aligned} \Delta E^\circ &= E^\circ_1 - E^\circ_2 \\ \text{Inversion des potentiels : } \Delta E^\circ &> 0 \\ \text{Ordre normal des potentiels : } \Delta E^\circ &< 0 \\ \text{Compression des potentiels : } \Delta E^\circ &< 0 \text{ ou } \Delta E^\circ = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{dism}} = -RT \ln K_{\text{dism}} = F(E^\circ_1 - E^\circ_2) \quad (7)$$

$$K_{\text{dismut}} = \frac{[\text{D}] \cdot [\text{D}^{2+}]}{([\text{D}^+])^2} = \frac{1}{K_{\text{médiamutation}}} \quad (8)$$



$$\Delta E^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2 \quad (12)$$

$$E^{pc} = E_1^0 - \frac{RT}{\alpha_1 F} \left( 0.780 + \ln \sqrt{D_O \alpha_1 F \nu / k_{01}^2 RT} \right) \quad (13)$$

$$E^{pa} = E_2^0 + \frac{RT}{(1 - \alpha_2) F} \left( 0.780 + \ln \sqrt{D_O (1 - \alpha_2) F \nu / k_{01}^2 RT} \right) \quad (14)$$

$$\Delta E^p = \underbrace{E_2^0 - E_1^0}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{\frac{RT}{\alpha F} \left( 2 \times 0.78 + \ln \frac{D \alpha F \nu}{k_0^2 RT} \right)}_{\text{cinétique}} \quad (15)$$

$$\Delta E^p \neq -\Delta E^0 \quad (16)$$

$$\Delta E_{\text{min}}^0 = -\Delta E^p + \frac{RT}{\alpha F} \left( 2 \times 0.78 + \ln \frac{D \alpha F \nu}{k_{0 \text{max}}^2 RT} \right) \quad (17)$$

$$[\text{I}]/C_0 = \left( 1 + 2 \exp^{-F \Delta E^0 / 2RT} \right)^{-1} \quad (18)$$





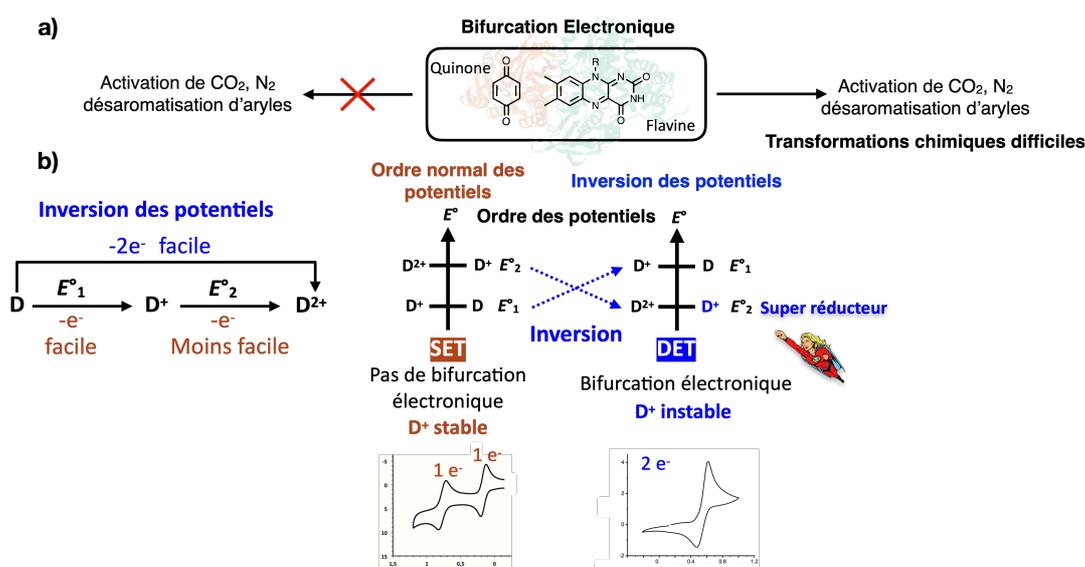
# Introduction générale

## Introduction générale

La majorité des phénomènes régissant la vie sur cette planète dépend de l'énergie libre. Dans la nature, la conversion de l'énergie en déséquilibres chimiques permet de réaliser des réactions thermodynamiquement défavorables produisant des composés qui sont ensuite utilisés comme réserve d'énergie dans la cellule, comme l'ATP (Adénosine Triphosphate).<sup>1</sup> Ceci se fait avec conservation de l'énergie, ce qui est un mécanisme fondamental dans le monde biologique.

Une observation surprenante, faite en 1972, d'un oxydant induisant une réduction,<sup>2</sup> a eu des conséquences profondes sur la manière dont les biologistes envisagent la conservation de l'énergie. Le mécanisme derrière cette observation a été découvert par Mitchell en 1975 et a été appelé bifurcation électronique.<sup>3</sup> Son importance fondamentale pour la conservation de l'énergie lui a valu d'acquérir le statut du 3<sup>ème</sup> mécanisme de conservation de l'énergie en biologie.<sup>4-6</sup> Dans la nature, la bifurcation électronique permet de réaliser une réaction thermodynamiquement défavorable (endergonique) en la couplant avec une réaction thermodynamiquement favorable (exergonique) pour que la réaction globale soit thermodynamiquement favorable (conservation de l'énergie). Ce mécanisme bien orchestré permet la réduction réversible de composés à faibles potentiels de réduction (difficiles à réduire). Ces derniers permettent de réaliser des transformations très recherchées telles que la fixation de l'azote,<sup>7</sup> la réduction réversible du CO<sub>2</sub><sup>8</sup> et la production d'hydrogène,<sup>9,10</sup> à des températures et pressions adaptées aux milieux biologiques.

La bifurcation électronique se fait grâce à un donneur à 2 e<sup>-</sup> qui possède des potentiels redox inversés, *i.e.*, le 1<sup>er</sup> transfert électronique (TE) du donneur vers l'accepteur se fait plus facilement que le 2<sup>nd</sup>. Ce donneur est soit une quinone, soit une flavine (Fig. 1).<sup>11-16</sup> L'inversion des potentiels semble être cruciale pour effectuer une réaction de bifurcation électronique. Cependant, dans la grande majorité des processus à deux électrons, les potentiels ne sont pas inversés et sont dit « ordonnés ». Durant un processus d'oxydation, le 1<sup>er</sup> TE du donneur D vers l'accepteur se produit plus facilement que le 2<sup>nd</sup> pour des considérations électrostatiques, par conséquent, l'intermédiaire à un électron (D<sup>+</sup>) est moins haut en énergie et est moins réducteur que le donneur de départ D. Cependant, lorsque les potentiels s'inversent, le 1<sup>er</sup> TE devient plus difficile que le 2<sup>nd</sup>, rendant l'intermédiaire (D<sup>+</sup>) plus haut en énergie, instable et plus réducteur que D (Fig. 1).<sup>17</sup>



**Fig. 1. a)** Représentation schématique de l'influence de l'ordre des potentiels sur la bifurcation électronique. ; **b)** La différence entre un ordre normal des potentiels et une inversion des potentiels pour un processus à 2 e<sup>-</sup>. D :



de vue des chimistes. Nous détaillerons son fonctionnement, son intérêt et les critères nécessaires afin de développer des systèmes artificiels de bifurcation électronique. Nous nous intéresserons ensuite aux paramètres qui permettent de contrôler l'ordre des potentiels redox (ordre normal vs compression vs inversion des potentiels redox). Enfin, nous nous intéresserons aux ligands redox-actifs et verrons en quoi la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) est un outil permettant de lever les ambiguïtés électroniques créées par ces ligands. Une attention particulière sera dédiée aux propriétés électrochimiques des complexes à base de ligands redox-actifs.

Le **Chapitre II** est consacré à l'étude de deux complexes de nickel avec des ligands redox-actifs de type *o*-iminosemiquinonate (complexes **1** et **2**). Dans un premier temps, nous nous intéresserons au contrôle de l'ordre des potentiels de **1** par voie électrochimique à l'aide de la voltampérométrie cyclique (CV) et de la RPE. L'ordre des potentiels redox de **1** sera ensuite contrôlé *in situ* afin de créer un commutateur moléculaire électrochimique. La synthèse de **2** et de ses dérivés, ainsi que le contrôle de l'ordre de ses potentiels par CV, seront ensuite discutés.

Le **Chapitre III** porte sur le contrôle de l'ordre des potentiels de **1** par voie chimique à l'aide de deux accepteurs monoélectroniques : les sels de ferrocénium (accepteur à 1 e<sup>-</sup>) et le réactif Umemoto (accepteur à 1 e<sup>-</sup> et source de radicaux CF<sub>3</sub>). L'influence de l'ordre des potentiels sur le transfert de radicaux CF<sub>3</sub> sur le complexe **1** sera ensuite étudiée à l'aide du réactif Umemoto. La génération de complexes de nickel à haute valence grâce au contrôle de l'ordre des potentiels sera détaillée. Les espèces mises en jeu au cours de cette étude seront caractérisées par différentes techniques spectroscopiques dont la RPE. Nous étudierons ensuite l'effet de l'ordre des potentiels sur l'oxydation des sels d'aryltrifluoroborates de potassium. Dans ce contexte, un rappel bibliographique de l'exploitation de l'ordre des potentiels dans la littérature sera effectué.

Dans le **Chapitre IV**, nous nous intéressons à la réactivité des dérivés de **1** issus des réactions décrites dans les **Chapitres II** et **III**. Nous étudierons les propriétés de luminescence d'un Ni<sup>III</sup> à haute valence ainsi que le contrôle de l'ordre de ses potentiels, puis la réactivité des complexes oxydés [**1**](X)<sub>2</sub> vis-à-vis de l'oxydation de l'alcool benzylique et l'oxydation de l'eau. Enfin, les essais de bifurcation électronique à partir de **1** et **3** seront décrits, ainsi que les essais de développement de catalyseurs qui sont capables d'imiter les photocatalyseurs sans l'utilisation de la lumière, à l'aide de l'exploitation de l'inversion des potentiels redox.

## Références

- (1) Schäfer, G. Membrane-Associated Energy Transduction in Bacteria and Archaea. In *Encyclopedia of Biological Chemistry (Second Edition)*; Lennarz, W. J., Lane, M. D., Eds.; Academic Press: Waltham, 2013; pp 28–35. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-378630-2.00207-3>.
- (2) Wikström, M. K. F.; Berden, J. A. Oxidoreduction of Cytochrome b in the Presence of Antimycin. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1972**, *283* (3), 403–420. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(72\)90258-7](https://doi.org/10.1016/0005-2728(72)90258-7).
- (3) Mitchell, P. The Protonmotive Q Cycle: A General Formulation. *FEBS Letters* **1975**, *59* (2), 137–139. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(75\)80359-0](https://doi.org/10.1016/0014-5793(75)80359-0).
- (4) Peters, J. W.; Miller, A.-F.; Jones, A. K.; King, P. W.; Adams, M. W. Electron Bifurcation. *Current Opinion in Chemical Biology* **2016**, *31*, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2016.03.007>.
- (5) Buckel, W.; Thauer, R. K. Energy Conservation via Electron Bifurcating Ferredoxin Reduction and Proton/Na<sup>+</sup> Translocating Ferredoxin Oxidation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2013**, *1827* (2), 94–113. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2012.07.002>.
- (6) Herrmann, G.; Jayamani, E.; Mai, G.; Buckel, W. Energy Conservation via Electron-Transferring Flavoprotein in Anaerobic Bacteria. *Journal of Bacteriology* **2008**, *190* (3), 784–791. <https://doi.org/10.1128/JB.01422-07>.
- (7) Ledbetter, R. N.; Garcia Costas, A. M.; Lubner, C. E.; Mulder, D. W.; Tokmina-Lukaszewska, M.; Artz, J. H.; Patterson, A.; Magnuson, T. S.; Jay, Z. J.; Duan, H. D.; Miller, J.; Plunkett, M. H.; Hoben, J. P.; Barney, B. M.; Carlson, R. P.; Miller, A.-F.; Bothner, B.; King, P. W.; Peters, J. W.; Seefeldt, L. C. The Electron Bifurcating

- FixABCX Protein Complex from *Azotobacter Vinelandii*: Generation of Low-Potential Reducing Equivalents for Nitrogenase Catalysis. *Biochemistry* **2017**, *56* (32), 4177–4190. <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.7b00389>.
- (8) Lubner, C. E.; Peters, J. W. Electron Bifurcation Makes the Puzzle Pieces Fall Energetically into Place in Methanogenic Energy Conservation. *ChemBioChem* **2017**, *18* (23), 2295–2297. <https://doi.org/10.1002/cbic.201700533>.
- (9) Schut, G. J.; Adams, M. W. W. The Iron-Hydrogenase of *Thermotoga Maritima* Utilizes Ferredoxin and NADH Synergistically: A New Perspective on Anaerobic Hydrogen Production. *J Bacteriol* **2009**, *191* (13), 4451–4457. <https://doi.org/10.1128/JB.01582-08>.
- (10) Sommer, C.; Adamska-Venkatesh, A.; Pawlak, K.; Birrell, J. A.; Rüdiger, O.; Reijerse, E. J.; Lubitz, W. Proton Coupled Electronic Rearrangement within the H-Cluster as an Essential Step in the Catalytic Cycle of [FeFe] Hydrogenases. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (4), 1440–1443. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12636>.
- (11) Yuly, J. L.; Lubner, C. E.; Zhang, P.; Beratan, D. N.; Peters, J. W. Electron Bifurcation: Progress and Grand Challenges. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (79), 11823–11832. <https://doi.org/10.1039/C9CC05611D>.
- (12) Mitchell, P. Possible Molecular Mechanisms of the Protonmotive Function of Cytochrome Systems. *Journal of Theoretical Biology* **1976**, *62* (2), 327–367. [https://doi.org/10.1016/0022-5193\(76\)90124-7](https://doi.org/10.1016/0022-5193(76)90124-7).
- (13) Das, A.; Hessin, C.; Ren, Y.; Desage-El Murr, M. Biological Concepts for Catalysis and Reactivity: Empowering Bioinspiration. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (23), 8840–8867. <https://doi.org/10.1039/DOCS00914H>.
- (14) Buckel, W.; Thauer, R. K. Energy Conservation via Electron Bifurcating Ferredoxin Reduction and Proton/Na<sup>+</sup> Translocating Ferredoxin Oxidation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2013**, *1827* (2), 94–113. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2012.07.002>.
- (15) Buckel, W.; Thauer, R. K. Flavin-Based Electron Bifurcation, A New Mechanism of Biological Energy Coupling. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (7), 3862–3886. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00707>.
- (16) Thauer, R. K.; Kaster, A.-K.; Seedorf, H.; Buckel, W.; Hedderich, R. Methanogenic Archaea: Ecologically Relevant Differences in Energy Conservation. *Nat Rev Microbiol* **2008**, *6* (8), 579–591. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1931>.
- (17) Evans, D. H. One-Electron and Two-Electron Transfers in Electrochemistry and Homogeneous Solution Reactions. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (7), 2113–2144. <https://doi.org/10.1021/cr068066l>.



# **Chapitre I. Bifurcation électronique, ordre des potentiels redox et ligands redox-actifs**

## I.1. La bifurcation électronique

### I.1.1. Conservation de l'énergie en biologie

Le principe de conservation de l'énergie stipule que l'énergie ne peut être ni créée ni perdue. Dans un système fermé, la quantité totale d'énergie reste toujours la même. Toutefois, les formes d'énergie sont interconvertibles sans aucune perte et en cas de perte, cette dernière peut être expliquée comme la conversion d'une forme d'énergie en une autre forme.

La conservation de l'énergie est un mécanisme fondamental dans le monde biologique. L'énergie libre issue des réactions chimiques permet de réaliser des réactions thermodynamiquement défavorables afin de générer des composés qui sont ensuite utilisés comme réserve d'énergie dans la cellule.<sup>1</sup> Ce processus fondamental se produit *via* la formation de gradients transmembranaires d'ions composés de H<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup>.<sup>2</sup> Le gradient électrochimique est ensuite converti en énergie de liaison chimique et c'est la caractéristique commune de ces mécanismes de conservation d'énergie.<sup>3</sup> Le premier mécanisme à être identifié permettant de conserver l'énergie en biologie est « la phosphorylation au niveau du substrat » (substrate-level phosphorylation). Il permet la synthèse d'ATP<sup>1</sup> à partir de la formation d'intermédiaires phosphorylés de haute énergie. Le groupement phosphore est transféré à l'ADP<sup>2</sup> en utilisant l'énergie libre de Gibbs (éq. 1, section I.1.2), générant ainsi de l'ATP, une molécule riche en énergie.<sup>3,4</sup> Cette dernière est communément appelée la « monnaie énergétique biologique » au niveau cellulaire. Dans la biochimie de la plupart des organismes, c'est l'ATP qui fournit l'énergie à partir du clivage de la liaison phosphoanhydride entre le 2<sup>ème</sup> et le 3<sup>ème</sup> groupement phosphate par hydrolyse.<sup>5</sup> Le 2<sup>ème</sup> mécanisme fondamental de la conservation de l'énergie, appelé « chimiosmose » qui est la phosphorylation liée au transport d'électrons. Au cours de ce mécanisme, un gradient électrochimique est utilisé par une ATP synthase<sup>3</sup> pour phosphoryler l'ADP en ATP.<sup>2</sup>

Pendant plusieurs décennies, il a été généralement admis que seuls deux types de mécanismes fondamentaux sont impliqués dans la conservation de l'énergie biologique. La phosphorylation au niveau du substrat et la phosphorylation liée au transport d'électrons. Cependant, la bifurcation électronique a été récemment reconnue comme le troisième mécanisme fondamental de conservation de l'énergie en biologie.<sup>3,4,6</sup>

### I.1.2. La bifurcation électronique d'un point de vue thermodynamique

La thermodynamique est l'une des théories fondamentales de la physique qui est restée intact malgré l'émergence d'autres lois physiques.<sup>7</sup> La deuxième loi de la thermodynamique constitue le moteur de tout processus chimique et les réactions chimiques se déroulent en conséquence. L'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ , éq. 1) donne un aperçu de cette force motrice qui est liée au changement de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), à la température (T) et au changement de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ )<sup>8</sup> :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1)$$

Une réaction avec un  $\Delta G^\circ$  négatif ( $\Delta G^\circ < 0$ ) libère de l'énergie. C'est une réaction thermodynamiquement favorable ou spontanée, appelée « exergonique ». En revanche, lorsque  $\Delta G^\circ$  est positif ( $\Delta G^\circ > 0$ ), la réaction est dite « endergonique », c'est à dire thermodynamiquement

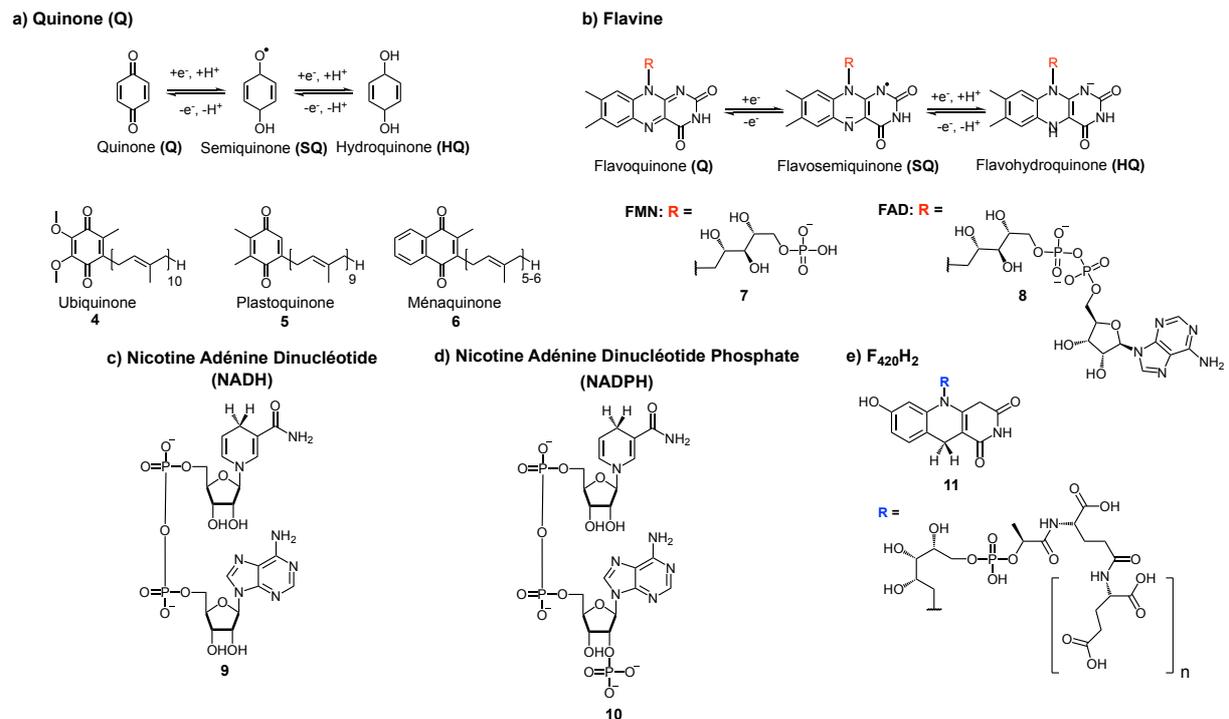
---

<sup>1</sup> ATP : Adénosine TriPhosphate, un nucléotide.

<sup>2</sup> ADP : Adénosine DiPhosphate, un nucléotide.

<sup>3</sup> ATP synthase : Une protéine qui catalyse la formation de l'ATP.

défavorable et nécessite un apport d'énergie. Certaines enzymes spécifiques sont capables d'effectuer des réactions endergoniques très défavorables. En effet, plus d'une dizaine d'enzymes<sup>9</sup> contenant des cofacteurs tels que les quinones (**4-6**, Schéma I-1a) et les flavines (**7** et **8**, Schéma I-1b) qui sont des donneurs à deux électrons sont capables de réduire les accepteurs à bas potentiel redox. Généralement, plus le potentiel redox est bas, plus il est difficile pour l'accepteur d'être réduit. Ce sont donc des réactions redox thermodynamiquement défavorables ( $\Delta G^\circ > 0$ ). Ces enzymes sont capables de réaliser cette réaction endergonique ( $\Delta G^\circ > 0$ ), en la couplant avec une réaction exergonique ( $\Delta G^\circ < 0$ ), produisant ainsi un processus global thermodynamiquement favorable ( $\Delta G^\circ < 0$ ) avec conservation de l'énergie du système.



**Schéma I-1.** Structure de : **a)** La quinone et ses différents états rédox. Q : quinone ; SQ : semiquinone ; HQ : hydroquinone ; **b)** La flavine et ses différents états rédox. FMN : Flavine MonoNucléotide et FAD : Flavine Adénine Dinucléotide ; **c)** La Nicotine Adénine Dinucléotide (NADH) ; **d)** La Nicotine Adénine Dinucléotide Phosphate (NADPH) ; **e)** Le cofacteur F<sub>420</sub>H<sub>2</sub>.

### I.1.3. Historique de la bifurcation électronique

Le mot « bifurcation » remonte au 17<sup>ème</sup> siècle et dérive du latin médiéval *bifurcate*, signifiant « divisé en deux fourches ou branches ».<sup>10</sup> La formulation de ce concept a commencé avec Wikström et Berden en 1972, par une tentative d'expliquer une observation inattendue selon laquelle une réduction induite par un oxydant « oxidant-induced reduction » a lieu dans les membranes internes des mitochondries.<sup>11</sup> En 1973, Lawford et Garland,<sup>12</sup> et en 1974, Papa *et al.*<sup>13</sup> ont observé que les mesures de gradient de H<sup>+</sup> associées au flux d'électrons du quinol vers le cytochrome *c*, montraient un ratio H<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> supérieur à celui prédit par les boucles redox.<sup>4, 14, 15</sup> En 1975, ces observations ont ensuite emmené Mitchell à formuler le concept de bifurcation électronique, plus spécifiquement la bifurcation électronique basée sur la quinone (QBEB, quinone-based electron bifurcation), afin d'expliquer le

<sup>4</sup> Dans une boucle redox, des protons sont produits et consommés sur les côtés opposés de la membrane.

« cycle Q » du complexe III (complexe  $bc_1$ <sup>5</sup> de la chaîne respiratoire mitochondriale<sup>6</sup>).<sup>16,17</sup> Durant la QBEB, les électrons sont transférés du donneur bifurquant ubiquinol (4), de plastoquinol (5) ou de ménaquinol (6) (état redox HQ, Schéma I-1a) au cytochrome *c*, et ceci est relié à la translocation des protons à travers la membrane mitochondriale (voir section I.5.2.1.).<sup>9,18,19</sup>

En 2008, plus de 30 ans après la découverte initiale de la bifurcation électronique basée sur la quinone par Mitchell, ce concept a été étendu aux flavines sous forme de la FBEB (flavin-based electron bifurcation) par Buckel et Thauer. D'autres systèmes de FBEB qui sont à base de FMN (7) ou de FAD (8) (Schéma I-1a) ont été découverts par la suite. Jusqu'à présent, nous connaissons douze enzymes qui catalysent le couplage simultané de deux réactions d'oxydo-réduction, une endergonique et l'autre exergonique, avec une perte d'énergie libre minimale.<sup>9,20</sup> FBEB et QBEB n'opèrent pas de la même manière, en effet, les enzymes bifurquantes à base de flavine (FBEB) sont associées au cytoplasme et fonctionnent à des potentiels de réduction plus négatifs  $E_m \simeq 400 \text{ mV}$ <sup>7</sup> que les enzymes bifurquantes à base d'ubiquinol (4), de plastoquinol (5) ou de ménaquinol (6) (Schéma I-1a).<sup>9,19</sup>

Ce qui a commencé par une observation surprenante en 1972, a fini par révolutionner la manière dont les biologistes envisagent la conservation de l'énergie dans les aérobés<sup>8</sup> chimiotrophes<sup>9</sup> et phototrophes<sup>10</sup>. Ce mécanisme joue un rôle fondamental pour la conservation de l'énergie et il est passé au même statut que les deux autres mécanismes fondamentaux : la phosphorylation liée au substrat et la chimiosmos. Pour plus d'informations sur ces systèmes, le lecteur est renvoyé aux articles de Buckel, Thauer, Peters et Boyd pour la FBEB,<sup>3,9,19-23</sup> et à des études supplémentaires pour la QBEB.<sup>23-26</sup>

## I.1.4. Comment les enzymes à base de quinone et de flavine bifurquent-elles les électrons ?

### I.1.4.1. Déroulement d'une réaction de bifurcation électronique

Durant la réaction de BE (Fig. I-1), le donneur (D) transfère  $2 e^-$  à deux accepteurs, un accepteur à haut potentiel (accepteur 1, plus haut potentiel que D) et un accepteur à bas potentiel (accepteur 2, plus bas potentiel que D). Le premier électron circule du donneur D dans son état complètement réduit (HQ) vers le haut selon l'échelle de potentiel (réaction « uphill »), pour réduire l'accepteur 1 à haut potentiel (étape 1, Fig. I-1). C'est la branche endergonique car il est difficile pour les électrons de passer d'un potentiel supérieur (du donneur D) à un potentiel inférieur (à l'accepteur 1 qui a potentiel plus bas). Il est plus facile pour D de réduire l'accepteur 1 à haut potentiel que l'accepteur 2 à bas potentiel, sinon, la réduction de l'accepteur 2 par D serait encore plus défavorable thermodynamiquement que la réduction de l'accepteur 1. Généralement, pour qu'une réaction de réduction soit thermodynamiquement favorable, l'électron doit être transféré d'un réducteur ayant un potentiel redox plus bas que celui de l'accepteur qui reçoit cet électron. Cependant, c'est le contraire qui se produit lors de cette 1<sup>ère</sup> étape, ce qui semble étonnant à première vue. Comment se fait-il que le 1<sup>er</sup> électron circule vers le haut selon l'échelle de potentiel lors de la 1<sup>ère</sup> étape (réaction défavorable thermodynamiquement). La BE a aussi été décrite comme un mécanisme « d'échappement »<sup>27</sup> où la réduction de l'accepteur à haut potentiel (accepteur 1) et celle de l'accepteur à bas potentiel

<sup>5</sup> Le complexe  $bc_1$  est un complexe central de la chaîne respiratoire mitochondriale qui intervient dans les oxydations phosphorylantes.

<sup>6</sup> Une chaîne respiratoire est une chaîne de transport d'électrons réalisant l'oxydation des coenzymes réduites.

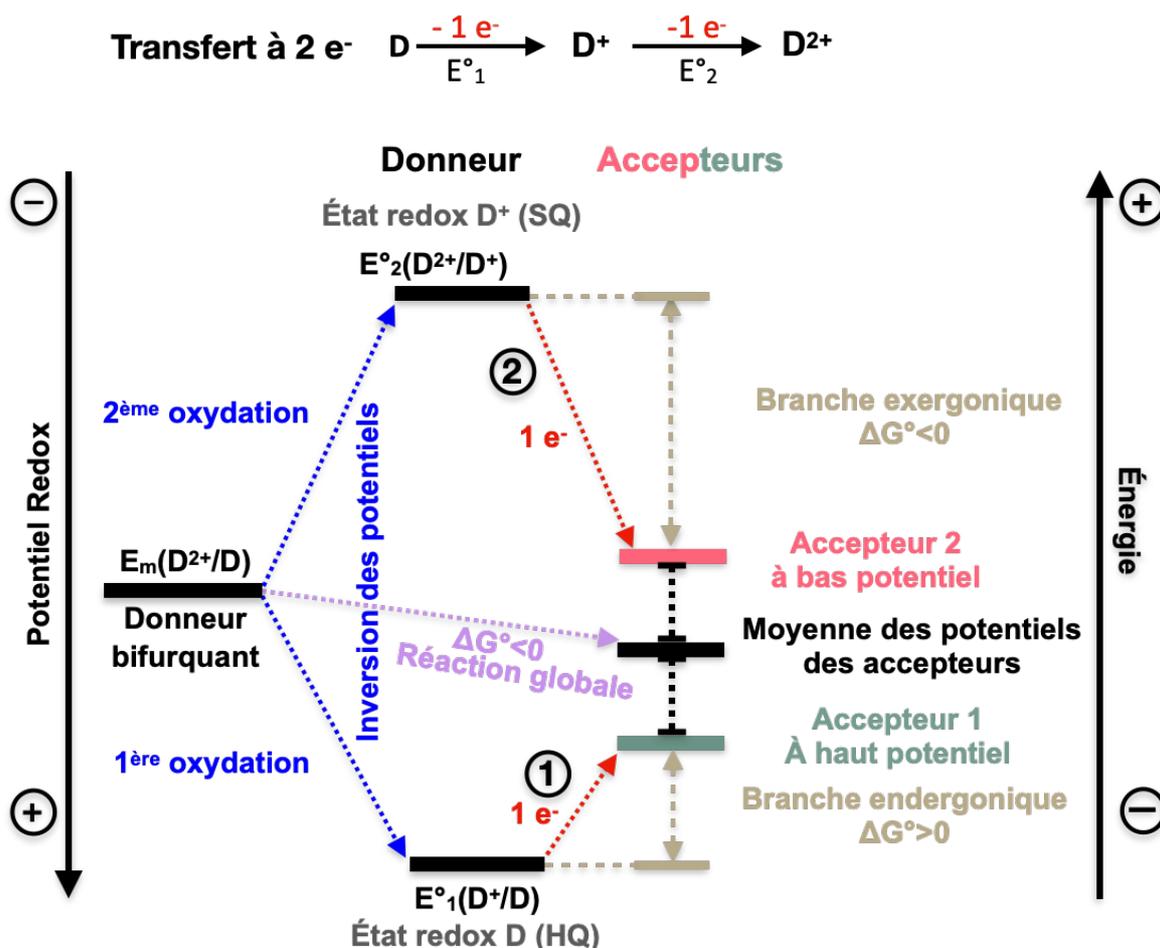
<sup>7</sup>  $E_m$  est la notation utilisée par les biologistes pour le "midpoint potential". C'est la moyenne des sommes de  $E_1^\circ$  and  $E_2^\circ$  qui réfèrent à la 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> oxydation d'une oxydation à  $2 e^-$ .  $E_m = (E_1^\circ - E_2^\circ)/2$ .

<sup>8</sup> Un système qui a besoin de  $O_2$  pour fonctionner.

<sup>9</sup> Des organismes qui utilisent l'énergie de l'oxydation de composés chimiques comme source d'énergie.

<sup>10</sup> Des organismes qui utilisent la lumière comme source d'énergie.

(accepteur 2) sont fortement dépendantes l'une de l'autre. Le processus de bifurcation ne se produira que si les deux réductions ont lieu. Bien que 99,9% du temps,<sup>28</sup> l'électron réside sur la forme complètement réduite du donneur D, par effet tunnel (quantum tunneling), il réside sur l'accepteur à haut potentiel 0,1% du temps.<sup>28</sup> À ce moment précis, la forme semiquinone du donneur (SQ ou D<sup>•</sup>) est générée. Cet état D<sup>•</sup> (ou SQ) est plus énergétique que D et est instable en raison de l'inversion des potentiels redox du donneur<sup>11</sup> (voir section I.2. Ordre des potentiels redox). L'état SQ est suffisamment énergétique pour transférer le deuxième électron à l'accepteur 2 à bas potentiel (étape 2, Fig. I-1). À l'issue de la 2<sup>ème</sup> étape, le cofacteur est oxydé à 2 e<sup>-</sup> en D<sup>2+</sup>.



**Fig. I-1.** Représentation schématique d'une réaction de bifurcation électronique, d'un point de vue énergétique et électrochimique. D : donneur réduit (état HQ) ; D<sup>•</sup> : donneur oxydé à 1 e<sup>-</sup> (état SQ) ; D<sup>2+</sup> : donneur oxydé à 2 e<sup>-</sup> (état Q) ; E<sup>°</sup><sub>1</sub> : potentiel d'oxydation de D ; E<sup>°</sup><sub>2</sub> : potentiel d'oxydation de D<sup>•</sup>. Figure reproduite de la revue publiée par le groupe.<sup>23</sup>

Grâce à l'inversion des potentiels, D<sup>•</sup> est capable de réduire l'accepteur 2 qui se réduit plus difficilement que l'accepteur 1, pourquoi ne réduit-il pas alors une autre molécule d'accepteur 1 ? La réaction ne serait-elle pas encore plus favorable que lors de la 1<sup>ère</sup> étape ? Un autre paramètre rentre ici en jeu : la distance entre le donneur et les deux accepteurs, qui fait qu'il est plus favorable pour D<sup>•</sup> de réduire l'accepteur 2 que l'accepteur 1. En effet, les transferts électroniques (TE) sont régis par la

<sup>11</sup> Inversion des potentiels : Le 2<sup>ème</sup> transfert électronique est plus facile que le 1<sup>er</sup>, ce qui rend l'intermédiaire D<sup>•</sup> instable et plus réducteur que l'état de départ D.

théorie de Marcus (éq. 2, section I.1.5.2.)<sup>12,29</sup> Cette théorie postule que plus la distance est courte, plus la cinétique du TE sera rapide. Dans l'enzyme, l'accepteur 2 est plus proche du donneur que l'accepteur 1 et la cinétique du TE de D<sup>+</sup> vers l'accepteur 2 (étape 2) est donc plus rapide. De plus, un TE de D<sup>+</sup> vers l'accepteur 1 (étape 1) se situerait dans la région inverse de Marcus<sup>13</sup> si les potentiels sont très inversés, ce qui ralentirait ce TE (voir la section I.1.5.2. pour une explication plus détaillée).

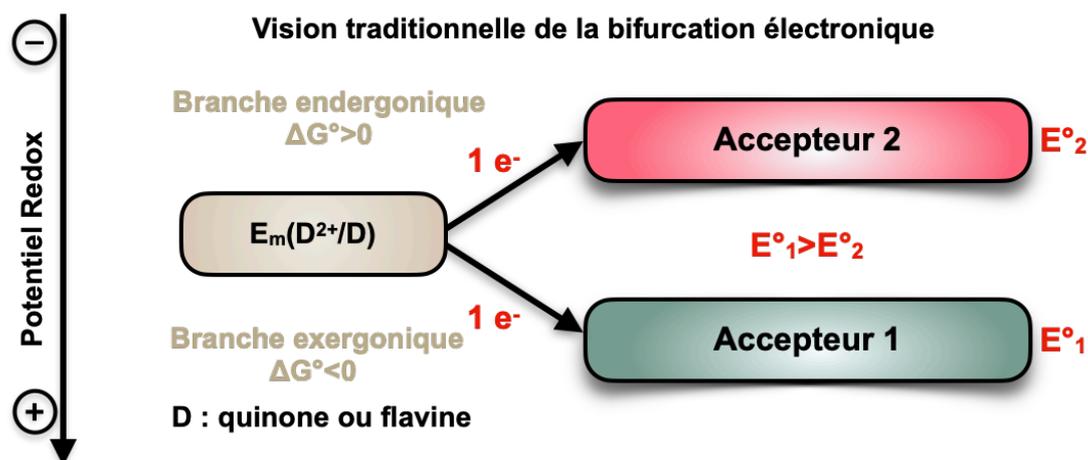
L'étape 2 constitue la branche exergonique car l'électron circule du donneur D<sup>+</sup> (ou SQ) vers le bas pour réduire l'accepteur 2 (réaction « downhill »). L'étape 2 est la force motrice du processus de BE car ce transfert tire le premier électron entravé par la barrière thermodynamiquement au-dessus de la barrière d'activation.<sup>28</sup> À la fin de ce cycle, le potentiel redox moyen des deux accepteurs est supérieur à celui du couple (D<sup>2+</sup>/D), ainsi, le processus global de BE à deux électrons est thermodynamiquement favorable (Fig. I-1). Même si le premier transfert électronique n'est pas favorable, l'énergie libérée par la réaction exergonique (étape 2) est suffisante pour compenser l'endergonie de la 1<sup>ère</sup> réaction, d'où le terme « conservation de l'énergie ». La bifurcation électronique est un mécanisme de conservation de l'énergie pendant lequel la 1<sup>ère</sup> réaction endergonique est fortement couplée à la 2<sup>ème</sup> réaction exergonique résultant en une réaction globale exergonique. L'énergie est payée à la fin du cycle, ce qui rend le processus encore plus inhabituel.<sup>3,6,9,19-21,23-25,27,28,30</sup> Les électrons transférés aux accepteurs à haut potentiel et à bas potentiel sont ensuite transmis à d'autres accepteurs électroniques *via* une cascade de transferts d'électrons.<sup>21</sup> Le mécanisme décrit ici est le plus largement accepté, cependant, le mécanisme complet de la BE reste toujours en débat.<sup>31-34</sup> C'est à l'aide de cette réaction de BE qui est bien orchestrée et plus précisément, la réduction de l'accepteur 2, que la nature arrive à réaliser des transformations très recherchées telles que la fixation de l'azote,<sup>35</sup> la réduction réversible du CO<sub>2</sub><sup>36</sup> et la production d'hydrogène,<sup>37,38</sup> à des températures et pressions adaptées aux milieux biologiques.

#### I.1.4.2. La vision traditionnelle de la bifurcation électronique : limitations électrochimiques

Considérer la réduction de l'accepteur 2 (à bas potentiel) comme la branche exergonique et la réduction de l'accepteur 1 (à haut potentiel) comme la branche endergonique (Fig. I-1) est radicalement différent de la vision traditionnelle de la BE (Fig. I-2).<sup>32</sup> Dans la vision traditionnelle, la réduction de l'accepteur 2 est la réaction exergonique, et la réduction de l'accepteur 1 est la réaction endergonique car il est plus facile de réduire un substrat à haut potentiel qu'un substrat à bas potentiel. Dans cette vision, le potentiel E<sub>m</sub> du donneur D (HQ) est comparé aux potentiels redox des deux accepteurs, comme si l'accepteur 1 et de l'accepteur 2 étaient tous les deux réduits par un donneur qui a le même potentiel. Ceci n'est cependant pas le cas car le 1<sup>er</sup> TE a lieu de D (HQ, E°<sub>1</sub> (D<sup>+</sup>/D)) vers l'accepteur 1. Le donneur possède une inversion des potentiels et devient plus réducteur (D<sup>+</sup> ou SQ) que l'état de départ D (HQ). Le donneur D<sup>+</sup> (SQ) possède maintenant un potentiel plus bas que l'accepteur 2, et le 2<sup>nd</sup> électron est transféré de D<sup>+</sup> (SQ, E°<sub>2</sub> (D<sup>2+</sup>/D<sup>+</sup>)) vers l'accepteur 2, qui est donc une réaction exergonique. En lisant la littérature, il y a un risque de confusion puisque certains rapports font encore référence à la réduction de l'accepteur 1 comme la branche exergonique, et à la réduction de l'accepteur 2 comme la branche endergonique, alors que d'autres rapports indiquent le contraire.<sup>23</sup>

<sup>12</sup> La vitesse à laquelle un électron est transféré d'un donneur à un accepteur dépend de la force motrice  $\Delta G^\circ$ , de la distance et de la réorganisation du milieu diélectrique.

<sup>13</sup> La cinétique du transfert électronique devient plus lente avec l'augmentation de l'exergonicité de la réaction, dans le domaine très négatif de  $\Delta G^\circ < 0$  (région inverse de Marcus).



**Fig. I-2.** Représentation schématique de la vision traditionnelle de la bifurcation électronique. D : donneur (état HQ) ;  $D^{2+}$  : donneur oxydé à  $2 e^-$  (état Q) ;  $E^{\circ}_1$  : potentiel de réduction de l'accepteur 1 ;  $E^{\circ}_2$  : potentiel de réduction de l'accepteur 2.

### I.1.4.3. Les donneurs sacrificiels d'électrons, le donneur bifurquant et les accepteurs électroniques dans la bifurcation électronique

La BE se produit dans certaines enzymes spécifiques à base de quinone et de flavine. Les quinones impliquées dans la QBEB sont l'ubiquinol (**4**), le plastoquinol (**5**) et le ménaquinol (**6**) (état redox HQ, Schéma I-1a). Pour la FBEB, ce sont la flavine mononucléotide (**7**, FMN) et la flavine adénine dinucléotide (**8**, FAD) qui sont impliquées (état redox HQ, Schéma I-1b). Ces cofacteurs ont trois états d'oxydation, qui sont représentés dans le Schéma I-1a et I-1b. Que ce soit pour les quinones ou les flavines, la forme oxydée du cofacteur est communément appelée "quinone ou Q", la forme semi-réduite est "semiquinone ou SQ" et la forme complètement réduite est "hydroquinone ou HQ".<sup>9</sup> Les quinones et flavines dans leur états redox complètement réduits HQ, sont les molécules bifurquantes et donneurs à  $2 e^-$  (D). Le cofacteur de bifurcation à base de flavine ou de quinone, à l'état redox HQ ou D, transfère deux électrons à deux accepteurs qui ont des potentiels redox différents. Un des accepteurs possède un potentiel de réduction plus élevé (accepteur 1), et l'autre accepteur, un potentiel de réduction plus faible (accepteur 2) que le donneur de départ D (Fig. I-1).

Durant la réaction de BE, il y a non seulement des électrons qui sont transférés mais aussi des protons. Cependant, le rôle des protons reste encore inconnu.<sup>21</sup> Dans la BE, les deux électrons et le proton sont issus d'une paire  $H^+/e^-$ , pour les FBEB, cette paire peut soit provenir du NADH (**9**) (Nicotinamide Adénine Dinucléotide,  $E^{\circ\prime} = -320$  mV, Schéma I-1c)<sup>14</sup>, NADPH (**10**) (Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate,  $E^{\circ\prime} = -320$  mV, Schéma I-1d), de la coenzyme<sup>15</sup>  $F_{420}H_2$ <sup>16</sup> (**11**) (-360 mV, Schéma I-1e),<sup>39-41</sup> du  $H_2$  (-414 mV) ou du formate (-430 mV).<sup>9</sup> Dans le QBEB, c'est l'ubiquinol ( $E^{\circ\prime}(Q/HQ)=90$  mV, Schéma I-1a) qui est le donneur sacrificiel.<sup>24,25</sup> Les flavines et quinones bifurquent ensuite ces électrons vers deux accepteurs électroniques.

Dans le QBEB, l'accepteur 1 est la protéine [2Fe-2S] de Rieske<sup>17</sup> ( $E^{\circ\prime} = 285$  mV).<sup>24,25</sup> Cependant dans les FBEB, il y a plusieurs espèces qui peuvent jouer ce rôle : l'ubiquinone (90 mV), le crotonyl-CoA (-10

<sup>14</sup>  $E^{\circ\prime}$  : Potentiel standard de réduction.

<sup>15</sup> Coenzyme : Composé requis par des enzymes pour l'activité catalytique.

<sup>16</sup> Un dérivé 5'-déazaflavine.

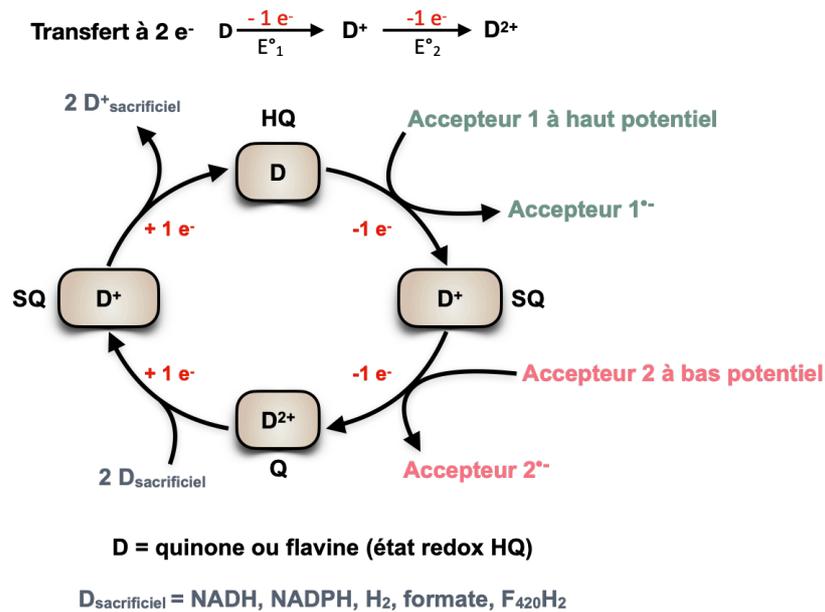
<sup>17</sup> [2Fe-2S] : Protéine responsable du transfert électronique dans certains systèmes biologiques.

mV), le coffeyl-CoA (-30 mV), l'hétérodisulfure CoM-S-S-CoB (-140 mV), le pyruvate (-190 mV), le méthylène-tétrahydrofolate (-200 mV), et NAD<sup>+</sup> ou NADP<sup>+</sup> ( $E^{\circ'} = -320$  mV).<sup>6,9</sup>

L'accepteur 2 dans le QBEB est le cytochrome *b* ( $E^{\circ'} = -90$  mV),<sup>24,25</sup> alors que dans les FBEB c'est soit une ferrédoxine (Fd,  $E^{\circ'} \simeq -420$  mV) soit une flavodoxine (Fld,  $E^{\circ'} < -400$  mV).<sup>6,9</sup> Les Fd et Fld n'acceptent qu'un seul électron à la fois car elles ont un ordre normal des potentiels<sup>18</sup> (voir section I.2.). On trouve principalement des ferrédoxines chez les anaérobies qui se développent avec suffisamment de fer.<sup>9</sup> Cependant, ce sont les flavodoxines qui sont préférentiellement synthétisées lorsque la croissance cellulaire est limitée par le fer.<sup>42,43</sup> Les ferrédoxines sont des protéines Fe-S acides avec soit un cluster de [2Fe-2S], ou, un/plusieurs clusters de [4Fe-4S]. Les flavodoxines sont des protéines acides à base de FMN (7, le Schéma I-1b).<sup>9</sup> Les flavodoxines possèdent un ordre normal des potentiels (*i.e.*,  $E_1^{\circ'} > E_2^{\circ'}$ , lors d'un processus de réduction) et n'effectuent pas la réaction de bifurcation électronique bien qu'elles comportent des flavines comme cofacteurs redox. Dans l'exemple de la flavodoxine dans *A. fermentans*, la 1<sup>ère</sup> réduction est plus facile que la 2<sup>ème</sup> réduction, avec  $E_1^{\circ'}(Q/SQ) = -60$  mV et  $E_2^{\circ'}(SQ/HQ) = -420$  mV.<sup>9,44</sup> Ceci rend l'état SQ stable avec une constante de stabilité  $K_s = 106,1$  et rend ces flavines non bifurquantes.<sup>9</sup>

#### I.1.4.4. La bifurcation électronique, une réaction catalytique qui n'est pas effectuée par toutes les flavoenzymes

Une fois le cycle terminé (Fig. I-1), un donneur sacrificiel réduit le cofacteur oxydé D<sup>2+</sup> en D, et le cycle catalytique peut recommencer (Fig. I-3). Il s'agit donc d'un processus catalytique dans lequel des électrons et des protons sont transférés.



**Fig. I-3.** Représentation schématique de la réaction de bifurcation électronique catalytique, D<sub>sacrificiel</sub> : donneur sacrificiel ; D : donneur réduit (état HQ) ; D<sup>+</sup> : donneur oxydé à 1 e<sup>-</sup> (état SQ) ; D<sup>2+</sup> : donneur oxydé à 2 e<sup>-</sup> (état Q).

Toutes les enzymes à base de flavine et de quinone ne sont pas capables de bifurquer les électrons comme dans le cas de la flavodoxine qui joue le rôle d'accepteur 2 et non pas le rôle du donneur bifurquant. Cela pose la question de savoir pourquoi toutes les flavines et quinones ne bifurquent pas

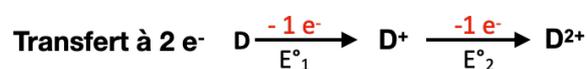
<sup>18</sup> Ordre normal des potentiels : le 1<sup>er</sup> transfert électronique est plus facile que le 2<sup>ème</sup> lors d'un processus à 2 e<sup>-</sup>. C'est le contraire du cas où les potentiels sont inversés.

les électrons ? De plus, comment le cofacteur est-il capable d'envoyer un électron à un accepteur à haut potentiel et l'autre à l'accepteur à faible potentiel et non pas les deux électrons à l'accepteur qui sera réduit le plus facilement, c'est-à-dire l'accepteur à haut potentiel ? Est-il possible de développer des systèmes de bifurcation électronique artificiels en remplaçant les quinones et flavines bifurquantes par d'autres molécules ?

Pour élaborer une stratégie dans ce sens, il est nécessaire d'évaluer les critères nécessaires pour effectuer une réaction de BE.

### I.1.5. Critères nécessaires pour la conception de systèmes de bifurcation électronique

Les études sur les QBEB et FBEB ont révélé que pour qu'un système bifurque les électrons, trois conditions doivent être remplies. Le donneur électronique doit (1) avoir trois états redox (D, D<sup>+</sup> et D<sup>2+</sup>) (2) avoir une inversion des potentiels redox et (3) être capable d'assurer la médiation de deux électrons vers deux accepteurs de potentiel redox différents, ce dernier point est connu sous le nom de « gating » d'électrons.<sup>21</sup>



#### I.1.5.1. Inversion des potentiels redox et caractérisation de l'état semiquinone

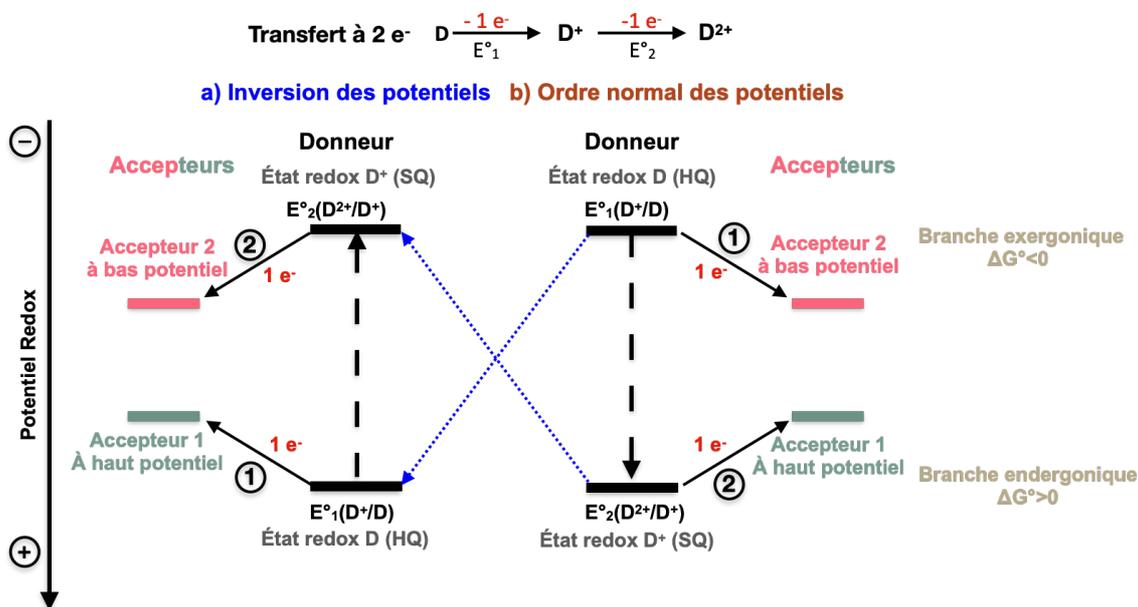
##### I.1.5.1.1. Inversion des potentiels redox, mais est-ce possible avec un ordre normal ?

Dans la majorité des processus d'oxydation à deux électrons, les potentiels sont ordonnés. Le premier transfert électronique est plus facile que le 2<sup>nd</sup>, et donc le premier électron est transféré à un potentiel inférieur au second. C'est-à-dire que le potentiel redox du couple D<sup>+</sup>/D est inférieur à celui du couple D<sup>2+</sup>/D<sup>+</sup>. Dans tous les systèmes de bifurcation électronique connus jusqu'à présent, le donneur D possède une inversion des potentiels, ce qui signifie que pour la flavohydroquinone ou l'hydroquinone (D ou HQ), le 2<sup>nd</sup> transfert électronique est plus facile que le 1<sup>er</sup>.<sup>45</sup> Autrement dit, le potentiel redox du couple SQ/HQ (D<sup>+</sup>/D) est supérieur à celui du couple Q/SQ (D<sup>2+</sup>/D<sup>+</sup>), ce qui semble contre-intuitif.<sup>32</sup> Les potentiels inversés permettent la formation d'un état SQ (D<sup>+</sup>) qui est plus réducteur que D mais qui est aussi instable vis-à-vis de la dismutation (voir section I.2). Cet état SQ est capable d'atteindre un potentiel redox suffisamment bas, permettant à SQ de réduire les accepteurs à faible potentiel (accepteur 2).<sup>46</sup>

Cependant, il y a débat autour de la nécessité d'avoir une inversion des potentiels pour effectuer une réaction de BE. Selon Nitschke et Russell, l'inversion des potentiels est indispensable pour la réaction de BE.<sup>47</sup> Zhang *et al.* ont démontré *via* des scénarios hypothétiques que l'inversion des potentiels n'est pas essentielle et qu'un donneur avec un ordre normal des potentiels pourrait bifurquer des électrons.<sup>48</sup> Baymann *et al.* ne partagent pas la même opinion car de tels scénarios ne seraient pas profitables aux systèmes biologiques. Ils expliquent que « *L'essence de la bifurcation d'électrons telle que rencontrée dans ETF, Nfn-1, ou la réaction du site Q<sub>o</sub> réside donc dans sa capacité à augmenter l'énergie redox au-dessus de celle fournie par l'environnement. Comme détaillé ci-dessus, cela implique nécessairement des potentiels redox fortement inversés* ». <sup>28</sup> Yuly *et al.* ont soutenu cet argument en disant que « *si les potentiels inversés étaient inutiles à la biologie, pourquoi tous les systèmes de BE connus les emploient-ils ?* ». <sup>21</sup>

Plus tard, en 2022, une étude par Yuly *et al.* montre que l'inversion des potentiels n'est pas nécessaire théoriquement et qu'il serait possible d'effectuer la réaction de BE avec un donneur qui possède un

ordre normal.<sup>49</sup> Le mécanisme proposé est représenté dans la Fig. I-4. Dans le cas d'un ordre normal, le donneur complètement réduit D transfère son 1<sup>er</sup> électron à l'accepteur 2 à bas potentiel, une réaction exergonique. L'intermédiaire D<sup>+</sup> (état SQ) est ensuite généré et transfère le 2<sup>ème</sup> électron à l'accepteur 1 à haut potentiel (réaction endergonique).<sup>49</sup>



**Fig. I-4.** Représentation schématique de la bifurcation électronique dans le cas de : **a)** Potentiels inversés ; **b)** Un ordre normal des potentiels, d'après Yuly *et al.*<sup>49</sup> D : donneur réduit (état HQ) ; D<sup>+</sup> : donneur oxydé à 1 e<sup>-</sup> (état SQ) ; D<sup>2+</sup> : donneur oxydé à 2 e<sup>-</sup> (état Q) ; E<sub>1</sub><sup>°</sup> : potentiel d'oxydation de D ; E<sub>2</sub><sup>°</sup> : potentiel d'oxydation de D<sup>+</sup>.

En ce qui nous concerne, il nous semble qu'un cofacteur avec des potentiels inversés est nécessaire pour effectuer un processus de BE<sup>23</sup> et que l'inversion des potentiels force le donneur à transférer les 2 e<sup>-</sup>. Ceci force donc le couplage de la réaction endergonique avec la réaction exergonique lors de la BE et c'est la raison pour laquelle il n'y a que des flavoenzymes qui possèdent une inversion qui bifurquent les électrons. Si le donneur avait un ordre normal des potentiels comme dans la Fig. I-4, après le 1<sup>er</sup> transfert électronique (réaction exergonique), rien ne force l'état SQ à transférer son 2<sup>ème</sup> électron et effectuer une réaction endergonique puisqu'il est stable et c'est une réaction défavorable thermodynamiquement. Ce 2<sup>ème</sup> transfert électronique serait possible avec un accepteur qui possède un potentiel redox plus haut que l'état SQ mais dans ce cas, la réaction serait exergonique. L'intérêt de la BE réside dans la réalisation d'une réaction endergonique à l'aide de son couplage avec une réaction exergonique et non pas le couplage de deux réactions exergoniques.

### I.1.5.1.2. Caractérisation de l'état semiquinone instable

Un réducteur fort capable de réaliser la réduction de l'accepteur 2 à bas potentiel est vital, et par conséquent, la génération d'un état SQ énergétique est cruciale pour l'aspect thermodynamique des enzymes qui conduit à la réaction de BE. En conséquence, une telle espèce est thermodynamiquement instable et a une courte durée de vie en raison de l'inversion des potentiels.<sup>47,50</sup> Cela signifie qu'observer et caractériser cet intermédiaire transitoire est difficile et cela s'est avéré être le cas. Il a fallu trois décennies pour caractériser l'état SQ dans le cycle Q de Mitchell.<sup>51</sup> La caractérisation de l'état SQ de la NADH-dépendante ferredoxine-NADP<sup>+</sup> oxydoréductase I de *Pyrococcus furiosus* (Nfn-1, une flavoenzyme bifurquante) a échoué en utilisant de la spectroélectrochimie. Lubner *et al.* ont néanmoins réussi à caractériser cet état SQ par photoexcitation du site actif en utilisant la spectroscopie d'absorption transitoire UV-Vis. La décroissance de la durée de vie de cet état SQ a été mesurée  $\tau=10$  ps.<sup>52</sup>

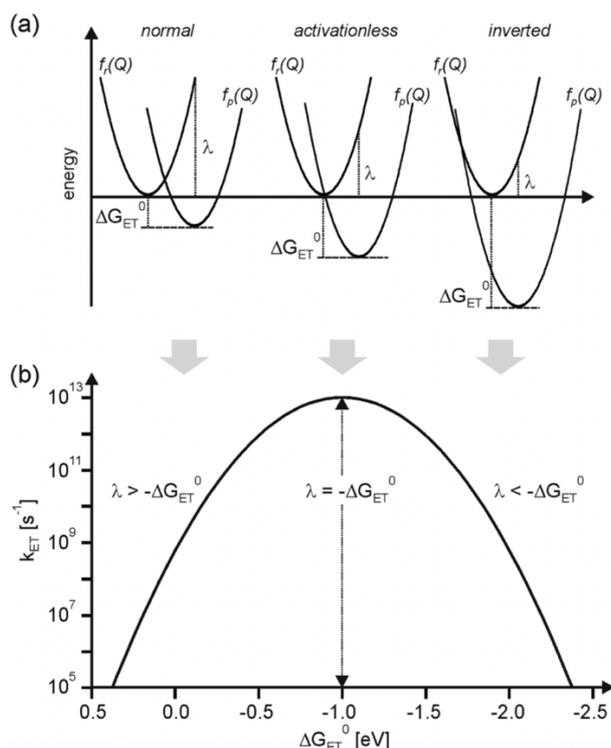
### I.1.5.2. Le « gating » d'électrons et la théorie de Marcus

Les cinétiques de TE sont dictées par la théorie de Marcus du transfert électronique (éq. 2 et 3).<sup>29,53</sup> D'après la théorie semi-classique, la constante de vitesse des réactions de transferts d'électrons  $k_{ET}$  dépend de la force motrice (énergie libre de Gibbs,  $\Delta G_{ET}^{\circ}$ ), du couplage électronique entre le donneur et l'accepteur ( $H_{DA}$ ) et de l'énergie de réorganisation associée au TE ( $\lambda$ ). Comme le montre l'éq. 3, le couplage électronique entre le donneur et l'accepteur  $H_{DA}$  augmente exponentiellement quand la distance entre le donneur et l'accepteur ( $r_{DA}$ ) diminue. Par conséquent, la cinétique du transfert électronique ( $k_{ET} \propto H_{DA}^2$ ) augmente (éq. 2).<sup>54</sup>

$$k_{ET} = \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 \cdot \lambda \cdot k_B \cdot T}} \cdot H_{DA}^2 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G_{ET}^{\circ})^2}{4 \cdot \lambda \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (2)$$

$$H_{DA}(r_{DA}) = H_{DA}^{(0)} \cdot \exp(-\beta_{el} \cdot (r_{DA} - r_{DA}^{(0)})) \quad (3)$$

Il existe trois régimes dans la théorie de Marcus (Fig. I-5). Dans le régime normal ( $-\Delta G_{ET}^{\circ} < \lambda$ ), la cinétique du transfert électronique ( $k_{ET}$ ) augmente avec l'augmentation de la force motrice  $\Delta G_{ET}^{\circ}$ , *i.e.*, plus la réaction est exergonique plus le transfert électronique est rapide. La réaction se déroule sans activation lorsque la cinétique du transfert électronique atteint un maximum ( $-\Delta G_{ET}^{\circ} = \lambda$ ). Une augmentation supplémentaire de la force motrice  $\Delta G_{ET}^{\circ}$  engendre la réapparition d'une barrière d'activation, c'est la région inverse de Marcus ( $-\Delta G_{ET}^{\circ} > \lambda$ ), ce qui entraîne une diminution de la cinétique  $k_{ET}$ . Une réaction avec une grande énergie libre de Gibbs négative ( $\Delta G_{ET}^{\circ}$ ) est plus lente qu'une réaction avec une énergie libre moins négative. En d'autres termes, dans cette région, plus le transfert électronique est favorable (plus la réaction est exergonique) plus la cinétique du transfert électronique est ralentie.<sup>54</sup>



**Fig. 1-5.** Illustration des trois régions de Marcus. **a)** Surface d'énergie potentielle pour le transfert électronique d'un donneur à un accepteur avant ( $f_i$ ) et après ( $f_p$ ) le TE ; **b)** Dépendance de la cinétique du transfert électronique  $k_{ET}$  de l'énergie libre de réaction  $\Delta G_{ET}^0$ . Une énergie de réorganisation  $\lambda = 1,0$  eV a été arbitrairement choisie. Schéma issu de la publication de Kuss-Petermann et Wenger.<sup>54</sup>

Le « gating » d'électrons (direction du flux d'électrons) est la caractéristique la plus importante des systèmes de BE. Les systèmes de BE sont capables d'envoyer deux électrons à deux accepteurs différents par le biais de ce phénomène. Ceci se produit soit avec les deux accepteurs qui sont positionnés à des distances différentes du cofacteur de bifurcation (gating par placement du cofacteur) ou à l'aide d'un changement conformationnel de l'accepteur 1. Dans les deux cas, le donneur  $D^+$  (état SQ) se retrouve plus proche de l'accepteur 2 que l'accepteur 1 durant l'étape 2 (Fig. 1-1). D'après la théorie de Marcus (éq. 2), le transfert électronique de  $D^+$  vers l'accepteur 2 est donc cinétiquement plus favorable que le transfert électronique de  $D^+$  vers l'accepteur 1.

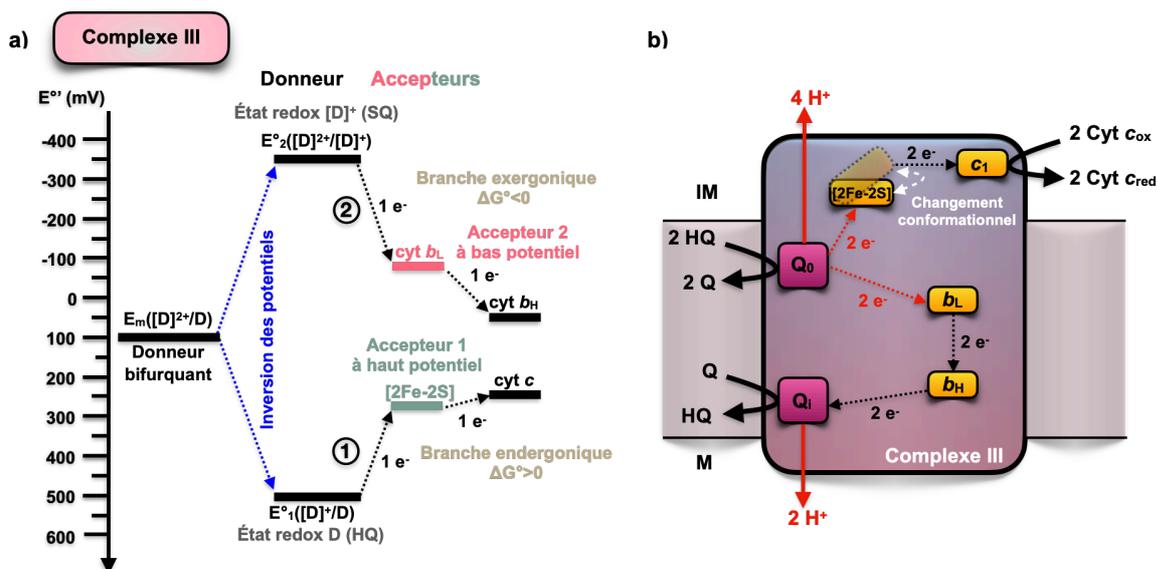
Lors de la 2<sup>nd</sup>e étape de la BE (Fig. 1-1), l'intermédiaire  $D^+$  (état SQ) transfère son électron à l'accepteur 2 plutôt qu'à l'accepteur 1 car il est plus proche de l'accepteur 2, la cinétique du transfert électronique est donc plus favorable. De plus, on suppose que ce transfert électronique se situe dans la région inverse de Marcus ( $-\Delta G_{ET}^0 > \lambda$ ).<sup>21</sup> La force motrice  $\Delta G_{ET}^0$  du transfert électronique de  $D^+$  (état SQ) vers l'accepteur 1 est plus grande que celle du transfert électronique de  $D^+$  vers l'accepteur 2. En d'autres termes, la réduction de l'accepteur 1 est une réaction plus exergonique que la réduction de l'accepteur 2, mais ce transfert se situe dans la région inverse de Marcus ce qui le rend plus défavorable (voir le système Nfn-1, section I.1.5.2.2.).

Nous allons maintenant expliquer comment le « gating » d'électron opère dans le système Nfn-1 (FBEB) et dans le cycle  $Q_0$  (QBEB) de Mitchell. Nous avons choisi d'expliquer la FBEB dans la Nfn-1 parmi les 12 flavoenzymes bifurquantes existantes car elle possède la plus grande étendue d'inversion parmi ces flavoenzymes et donc est la plus étudiée. Nous avons choisi le cycle  $Q_0$  de Mitchell car il s'agit du premier système de BE découvert et le seul impliquant des quinones plutôt que des flavines.

### I.1.5.2.1. Le « gating » d'électrons par changement conformationnel dans le complexe III (QBEB)

Dans le cycle Q du cytochrome complexe- $bc_1$  de la chaîne respiratoire, la quinone dans le site  $Q_0$  est le cofacteur de bifurcation ( $E_m(D^{2+}/D) \approx 100$  mV, Fig. I-6a). L'ubiquinol est le donneur sacrificiel d'électrons (4, Schéma I-1a). La quinone réduite D (forme HQ) dans le site  $Q_0$  effectue la réaction de BE en transférant  $2 e^-$  à deux accepteurs qui possèdent des potentiels redox différents. Le donneur D envoie un  $1^{er}$   $e^-$  au centre de Rieske qui contient un cluster  $[2Fe-2S]$  (Fig. I-6a) et qui est l'accepteur 1 à haut potentiel ( $E^{\circ'} = 285$  mV). Ce cluster est situé à 7 Å du donneur D.<sup>55</sup> Cette réaction est une réaction endergonique puisque l'électron doit circuler vers le haut sur l'échelle de potentiel et c'est l'étape limitante. Le cluster  $[2Fe-2S]$  réduit à  $1 e^-$ , subit ensuite un changement de conformation (Fig. I-6b) et se déplace d'environ 16 Å vers sa position distale pour délivrer l'électron au cytochrome  $c_1$  qui est une protéine contenant de l'hème. Le cytochrome  $c_1$  réduit ensuite le cytochrome  $c$  oxydé (Fig. I-6b). Ceci constitue la branche endergonique. Le donneur D s'oxyde ensuite en  $D^+$  (SQ) qui est instable, et plus réducteur que D en raison de l'inversion des potentiels. L'intermédiaire  $D^+$  transfère immédiatement le  $2^{nd}$   $e^-$  au cytochrome  $b_L$ , l'accepteur 2 à bas potentiel ( $E^{\circ'} = -90$  mV, Fig. I-6a). Cet accepteur 2 est situé à 12 Å<sup>55</sup> du donneur quinone bifurquant dans le site  $Q_0$ . L'électron est transféré au cytochrome  $b_L$  (l'accepteur 2, à bas potentiel) plutôt qu'à  $[2Fe-2S]$  (l'accepteur 1, à haut potentiel) grâce au changement conformationnel qui augmente la distance entre le donneur bifurquant et le cluster  $[2Fe-2S]$  (accepteur 1).<sup>21,23,24</sup> Ceci rend la cinétique du transfert électronique plus favorable dans le cas d'un transfert de  $D^+$  vers le cytochrome  $b_L$  (accepteur 2) plutôt que de  $D^+$  vers  $[2Fe-2S]$  (l'accepteur 1), voir la théorie de Marcus éq. 2 et 3, section I.1.5.2. Durant cette réaction de BE, l'oxydation de l'ubiquinol est couplée à la réduction  $[2Fe-2S]$  et à la réduction du cytochrome  $b_L$ .

Le potentiel de la 1<sup>ère</sup> oxydation du donneur bifurquant quinone est de  $E_1^{\circ'}(D^+/D) \approx 500$  mV. Le potentiel moyen des deux oxydations ( $E_m = (E_1^{\circ'} - E_2^{\circ'})/2$ ) est de  $E_m(D^{2+}/D) \approx 100$  mV. Ceci fait un potentiel de 2<sup>ème</sup> oxydation de  $E_2^{\circ'}(D^{2+}/D^+) \approx -300$  mV.<sup>21,24</sup> Nous pouvons calculer à partir de ces valeurs l'étendue de l'inversion  $\Delta E^{\circ'}$ , qui est le degré de l'inversion avec la formule suivante :  $\Delta E^{\circ'} = E_1^{\circ'} - E_2^{\circ'}$ . Ici, l'étendue de l'inversion est de  $\Delta E^{\circ'} = 800$  mV, signifiant que l'intermédiaire  $D^+$  (ou SQ) est environ 800 mV plus réducteur que D.

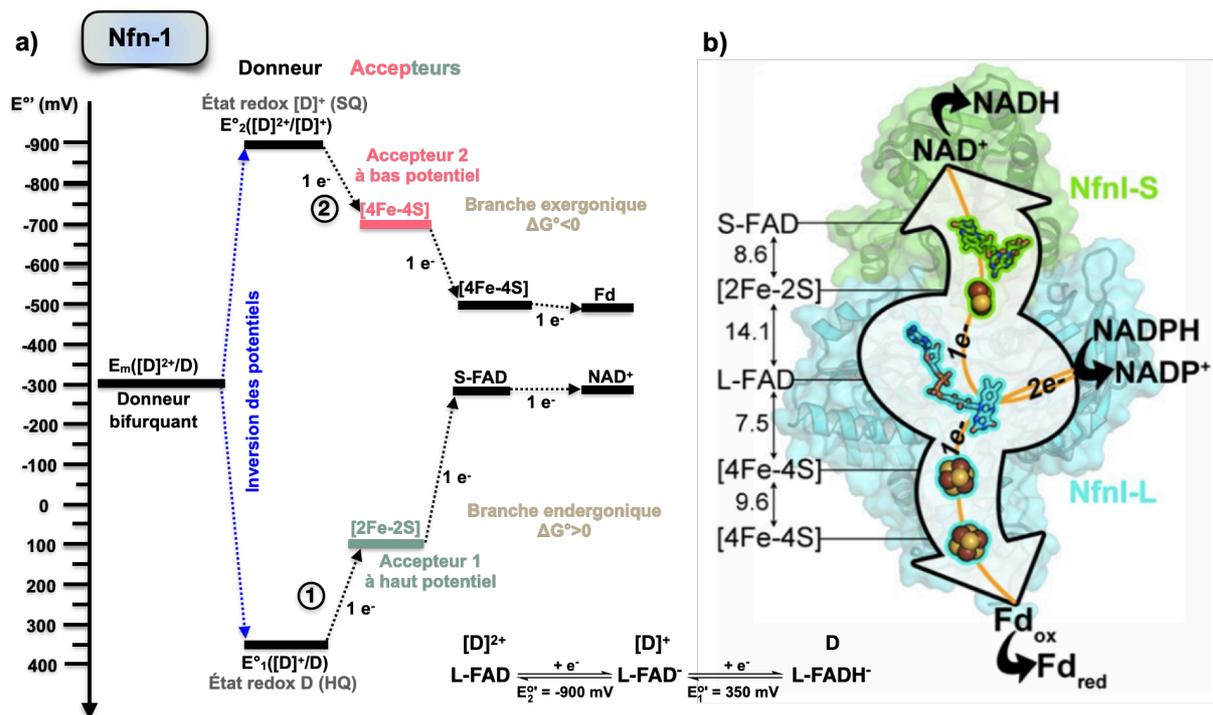


**Fig. I-6.** Représentation schématique du : **a)** Profil énergétique de la QBEB dans le complexe III. Q : quinone, SQ : semiquinone et HQ : hydroquinone. D : donneur réduit (état HQ) ; D<sup>+</sup> : donneur oxydé à 1 e<sup>-</sup> (état SQ) ; D<sup>2+</sup> : donneur oxydé à 2 e<sup>-</sup> (état Q) ; E<sup>o</sup><sub>1</sub> : potentiel d'oxydation de D ; E<sup>o</sup><sub>2</sub> : potentiel d'oxydation de D<sup>+</sup>. Reproduit et adapté des références.<sup>21,23</sup> ; **b)** La QBEB dans le complexe III et du changement de conformation. M : matrice mitochondriale et IM : espace intermembranaire. Schéma reproduit de la revue publiée par le groupe.<sup>23</sup>

### I.1.5.2.2. Le « gating » d'électrons par placement du cofacteur dans la Nfn-1 (FBEB)

La NADH dépendante ferredoxine-NADP<sup>+</sup> oxydoréductase (Nfn-1) effectue le « gating » d'électrons de manière différente (Fig. I-7). Nfn-1 est un hétérodimère qui contient une petite (S pour Small) sous-unité et une grande (L pour Large) sous-unité. La sous-unité Large contient le cofacteur flavine bifurquant de type FAD qui sera nommée « L-FAD » (voir la structure de la FAD dans le Schéma I-1), deux clusters [4Fe-4S] et le site de réduction de la ferredoxine. La sous-unité Small contient un autre FAD non bifurquant qui sera nommé « S-FAD » et est situé près du site de réduction d'un cluster [2Fe-2S] et NAD<sup>+</sup> (Fig. I-7b). Le potentiel de la 1<sup>ère</sup> oxydation du donneur bifurquant L-FADH<sup>-</sup> est de E<sub>1</sub><sup>o'</sup>(D<sup>+</sup>/D) ≈ 350 mV. Le potentiel moyen des deux oxydations (E<sub>m</sub> = (E<sub>1</sub><sup>o'</sup> - E<sub>2</sub><sup>o'</sup>)/2) est de E<sub>m</sub>(D<sup>2+</sup>/D) ≈ -275 mV. Ceci fait un potentiel de 2<sup>ème</sup> oxydation de L-FAD<sup>-</sup>, E<sub>2</sub><sup>o'</sup>(D<sup>2+</sup>/D<sup>+</sup>) ≈ -900 mV.<sup>21</sup> L'étendue de l'inversion ΔE<sup>o'</sup> a été calculée à partir de ces valeurs. Dans Nfn-1, l'étendue de l'inversion est de ΔE<sup>o'</sup> ≈ 1250 mV, signifiant que l'intermédiaire D<sup>+</sup> (L-FAD<sup>-</sup> ou SQ) est environ de 1250 mV plus réducteur que D (ou L-FADH<sup>-</sup>). Il s'agit de la flavoenzyme bifurquante qui possède la plus grande étendue de l'inversion dans la littérature.

Au cours de la réaction catalytique de BE, le cofacteur flavine L-FAD (état redox D<sup>2+</sup>) est réduit à 2 e<sup>-</sup> par NADPH (donneur sacrificiel) en L-FADH<sup>-</sup> (état redox D), et NADPH est oxydé en NADP<sup>+</sup>. L-FADH<sup>-</sup> transfère un seul électron à l'accepteur 1 à haut potentiel, le cluster [2Fe-2S] (branche endergonique). Ce 1<sup>er</sup> transfert électronique a lieu car la réduction de [4Fe-4S] (accepteur 2) par L-FADH<sup>-</sup> serait plus thermodynamiquement défavorable que la réduction de [2Fe-2S] (accepteur 1). Cela conduit à la génération de l'intermédiaire L-FAD<sup>-</sup> (état redox D<sup>+</sup>) qui est à l'état de semiquinone. L'état L-FAD<sup>-</sup> est 1250 mV plus réducteur que le donneur de départ L-FADH<sup>-</sup> en raison de l'inversion. Le donneur à l'état L-FAD<sup>-</sup> est maintenant suffisamment réducteur pour réduire l'accepteur 2 à bas potentiel, le cluster [4Fe-4S] (branche exergonique). La raison pour laquelle ce 2<sup>ème</sup> électron est transféré à l'accepteur 2 à bas potentiel ([4Fe-4S]) plutôt qu'à l'accepteur 1 à potentiel plus élevé ([2Fe-2S]) est la distance. En effet, le cluster [2Fe-2S] est situé à 14,1 Å de L-FAD<sup>-</sup>, alors que le cluster [4Fe-4S] est situé à 7,1 Å de ce donneur. Comme la cinétique du TE dépend de la distance entre le donneur et l'accepteur (voir la théorie de Marcus éq. 2 et 3, section I.1.5.2.), la réduction du cluster [4Fe-4S] (accepteur 2) est plus favorable car k<sub>et</sub> est plus grande. Le donneur possède des potentiels très inversés (ΔE<sup>o'</sup> ≈ 1250 mV) et donc la réduction de [2Fe-2S] par L-FAD<sup>-</sup> (D<sup>+</sup>) est beaucoup plus favorable que la réduction de [4Fe-4S] (accepteur 2). En revanche, le transfert électronique de L-FAD<sup>-</sup> (D<sup>+</sup>) vers [2Fe-2S] (accepteur 1) est suggéré se passer dans la région inverse de Marcus. Dans cette région, lorsque la force motrice des réactions devient très favorable thermodynamiquement (très exergonique), la cinétique ralentit. L'inversion de Marcus contribue au processus de « gating » d'électrons en rendant le transfert électronique de L-FAD<sup>-</sup> (D<sup>+</sup>) vers [2Fe-2S] encore plus défavorable. Cependant, la force motrice joue probablement un rôle plus petit que la distance.<sup>21</sup> Ici, l'oxydation du NADPH (donneur sacrificiel) est couplée par L-FADH<sup>-</sup> à la réduction de [2Fe-2S] et de [4Fe-4S]. Ces accepteurs réduits transmettent les deux électrons à d'autres accepteurs, réduisant éventuellement la ferredoxine et NAD<sup>+</sup> (Fig. I-7).<sup>48</sup> Bien que le premier transfert d'électrons se produise le long d'une voie endergonique, le 2<sup>nd</sup> se produit le long d'une voie exergonique grâce au couplage de ces deux réactions par la flavoenzyme bifurquante, ce qui rend le processus global thermodynamiquement favorable.

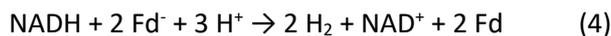


**Fig. I-7. a)** Profil énergétique de la Nfn-1. L-FADH<sup>•</sup> : état flavohydroquinone (ou D ou HQ), L-FAD<sup>•</sup> : état flavosemiquinone (ou D<sup>•</sup> ou SQ) et L-FAD : état flavoquinone (ou D<sup>+</sup> ou Q) ;  $E^\circ_1$  : potentiel d'oxydation de D ;  $E^\circ_2$  : potentiel d'oxydation de D<sup>+</sup>. Figure reproduite à partir des références.<sup>21,23</sup> ; **b)** Représentation des distances entre les donneurs et les accepteurs en Å. La voie exergonique est en vert et la voie endergonique en bleu. La figure provient de la référence.<sup>52</sup>

## I.1.6. Intérêt de la bifurcation électronique et perspectives

### I.1.6.1. Réactions thermodynamiquement défavorables et bifurcation électronique

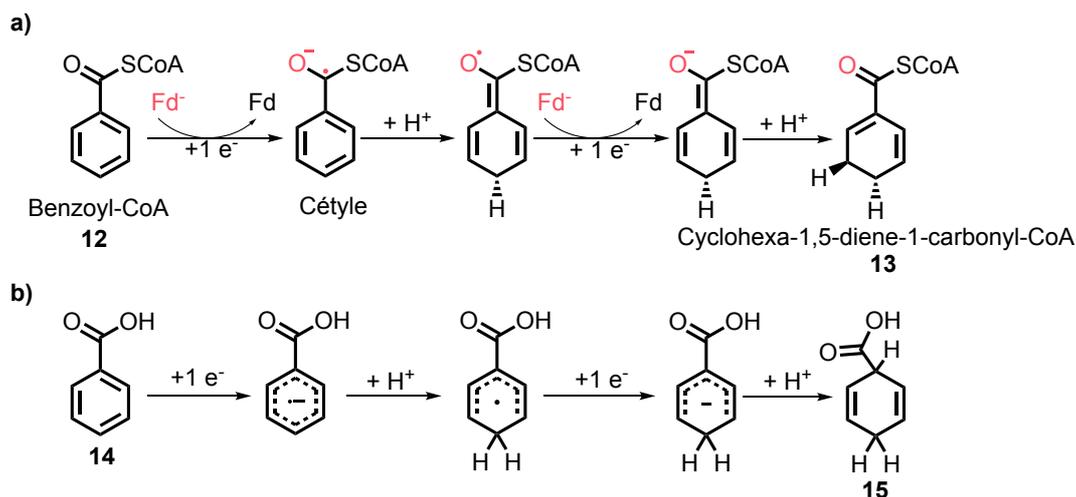
La bifurcation électronique est un concept récent et efficace qui permet la génération d'un réducteur fort (D<sup>•</sup> ou SQ) grâce à l'inversion des potentiels. Cet intermédiaire D<sup>•</sup> est capable de réduire la ferrédoxine (Fd) et la flavodoxine (Fld) qui sont des accepteurs électroniques à bas potentiels et donc difficiles à réduire (accepteur 2). En d'autres termes, l'inversion des potentiels aide à stocker les électrons dans des molécules très réductrices (Fd<sup>•</sup> et Fld<sup>•</sup>). Une fois ces accepteurs réduits, ils transfèrent l'électron à d'autres accepteurs *via* une cascade de transferts électroniques. C'est à ce moment que des transformations chimiques intéressantes sont effectuées, telles que la réduction de H<sup>+</sup> en H<sub>2</sub> par les hydrogénases (éq. 4),<sup>56</sup> la réduction du CO<sub>2</sub> en éthanol<sup>46</sup> et en méthane<sup>57</sup>, et la réduction de N<sub>2</sub> en NH<sub>3</sub> par la nitrogénase.<sup>35</sup> Ces transformations sont aussi effectuées directement par Fd<sup>•</sup> qui est l'accepteur 2 réduit (éq. 4).



Une enzyme bifurquante catalyse la réduction du benzoyl-CoA (benzoyl-Coenzyme A, **12**, Schéma I-2)<sup>19</sup> en cyclohexa-1,5-diene-1-carbonyl-CoA (**13**, Schéma I-2a). Il a été suggéré que le tungstène W<sup>V</sup> est le donneur électronique bifurquant dans l'enzyme. La ferrédoxine réduite Fd<sup>•</sup> (accepteur 2) issue de la réaction de bifurcation électronique, transfère un électron au benzoyl-CoA résultant en un cétyle stabilisé par résonance. Ce dernier est ensuite protoné en position para, suivi d'une autre réduction à

<sup>19</sup> Molécule impliquée dans l'activité de différentes enzymes.

1 e<sup>-</sup> par une autre Fd<sup>-</sup>. Enfin, une protonation en position méta du cycle aromatique a lieu.<sup>58</sup> Cette désaromatisation des cycles aromatiques est analogue à la réaction de Birch en chimie organique. Le Schéma I-2b montre un exemple de cette réaction où **14** subit une réduction pour former **15**. La réduction de Birch se déroule dans des conditions difficiles : basse température, NH<sub>3</sub> liquide, Li/Na comme source d'électron et un alcool comme source de H<sup>+</sup>.<sup>59</sup> Ainsi, l'approfondissement de nos connaissances sur la BE devrait ouvrir la porte à la conception de nouveaux catalyseurs métalliques ou organiques capables d'exploiter l'inversion des potentiels pour effectuer de la catalyse non-conventionnelle.<sup>23</sup>



**Schéma I-2.** Désaromatisation d'un cycle benzénique par **a)** Fd<sup>-</sup> issu de la réaction de bifurcation électronique dans une enzyme qui contient du tungstène W<sup>V</sup> comme donneur électronique bifurquant. Schéma reproduit à partir de la réf. mentionnée.<sup>58</sup> ; **b)** La réduction classique de Birch.<sup>23</sup>

### I.1.6.2. Les métaux de transition dans la bifurcation électronique

La BE n'est pas seulement effectuée par des molécules organiques à base de quinones et flavines. Des métaux de transition ont également été proposés pour exécuter cette réaction comme dans le cas de la désaromatisation du benzoyl-CoA où le W<sup>V</sup> est suggéré comme donneur bifurquant (Schéma I-2a). Dans l'arsénite oxydase, lors de la réduction du Mo<sup>VI</sup> à 1 e<sup>-</sup>, l'état doublement réduit Mo<sup>IV</sup> est détecté sans la détection de l'intermédiaire Mo<sup>V</sup>.<sup>24,35</sup> Cela signifie que l'intermédiaire Mo<sup>V</sup> est instable et que ses potentiels sont inversés (nous observons le même comportement avec le complexe **1**, voir les Chapitres II et III). Le molybdène a été proposé comme donneur bifurquant et le site de bifurcation dans la sous-unité formate déshydrogénase de la NADH déshydrogénase-formiate déshydrogénase.<sup>19,24</sup> Peters *et al.* ont également rapporté que NiFe, FeFe et W/Mo pourraient être des donneurs bifurquants et donc des sites de bifurcation.<sup>23,32</sup>

### I.1.6.3. Bifurcation électronique et l'origine de la vie

Les réactions du vivant dépendent des déséquilibres électrochimiques qui fournissent de l'énergie libre.<sup>28,60</sup> Certains articles ont suggéré que la FBEB était intégrée dans le métabolisme des formes de vie primitives et dans l'évolution précoce de la conservation de l'énergie biologique de la Terre primitive.<sup>20</sup> D'après Martin *et al.*, les premiers autotrophes ont utilisés la FBEB pour la fixation du CO<sub>2</sub> via sa réduction par Fd<sup>-</sup> issu de la réaction de BE.<sup>61</sup> Sousa *et al.* expliquent que l'exploitation du couple H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> par les autotrophes anaérobies abrite des traits biochimiques qui remontent au dernier ancêtre commun universel (DACU ou LUCA en anglais). Ils suggèrent que la réduction du CO<sub>2</sub> avait lieu à l'aide des protéines capables de réaliser la FBEB qui utilisaient du H<sub>2</sub> en tant que donneur sacrificiel, et

qu'avant l'existence des protéines, des métaux natifs avaient peut-être eu un rôle dans la BE.<sup>62</sup> Dans leur article, Nitschke et Russel expliquent que la BE est exploitée durant la première étape du cycle Q de Mitchell dans le complexe mitochondrial III. Sans le mécanisme de BE duquel dépendent des mitochondries, la vie eucaryote serait impossible.<sup>68</sup>

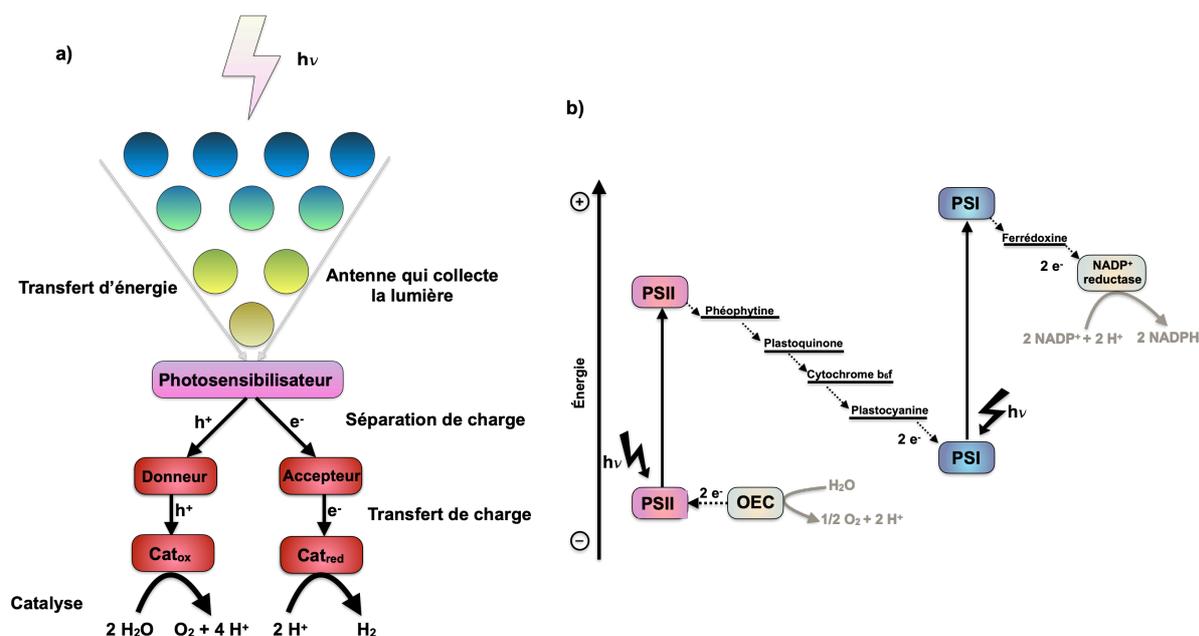
Ainsi, certains biologistes pensent qu'une meilleure compréhension de la BE pourrait approfondir nos connaissances sur l'origine de la vie et qu'une compréhension plus poussée pourrait révéler une richesse pour les technologies énergétiques bioinspirées.<sup>21</sup>

#### **I.1.6.4. Bifurcation électronique et la photosynthèse**

Le concept de génération d'une espèce plus réductrice que l'espèce de départ pour réaliser des réactions chimiques est aussi utilisé en photocatalyse, photosynthèse naturelle et artificielle (PA). La BE utilise l'énergie libérée par la réaction exergonique pour réaliser une réaction endergonique, tandis que la photocatalyse et la photosynthèse naturelle et artificielle exploitent l'énergie de la lumière.

La photosynthèse utilise la lumière pour cibler les réactions endergoniques alors que la photocatalyse cible plus les réactions exergoniques.<sup>64</sup> La BE ressemble donc plus à la photosynthèse naturelle et artificielle qu'à la photocatalyse. Les flavoenzymes bifurquantes utilisent l'intermédiaire  $D^+$  qui est plus réducteur que le donneur de départ  $D$  pour réaliser des transformations chimiques exigeantes grâce à l'inversion des potentiels redox, exactement comme ce qui se fait dans le domaine de la photosynthèse mais à l'aide de la lumière dans le cas de cette dernière. Au cours de la photosynthèse artificielle, la lumière est récoltée et l'énergie est transférée à un photosensibilisateur (Fig. I-8a) qui initie la séparation des charges. Ceci consiste en l'excitation d'un électron par un photon et cet électron laisse derrière lui un trou chargé positivement. L'électron et le trou (exciton) sont ensuite séparés spatialement par une cascade d'événements pour éviter la recombinaison de charge. Les électrons sont transférés au catalyseur ( $cat_{red}$ ) qui réduit par exemple  $H^+$ ,  $CO_2$  ou  $N_2$  au cours de réactions endergoniques, tandis que les trous (équivalents oxydants) sont transférés au catalyseur d'oxydation de l'eau ( $cat_{ox}$  ou OEC : Oxygen Evolving Catalyst) qui oxyde cette dernière en  $O_2$  et  $H^+$ , selon une réaction endergonique. La photosynthèse artificielle s'inspire de la photosynthèse naturelle (Fig. I-8b) durant laquelle les photons sont capturés grâce à des pigments qui absorbent la lumière dans le photosystème I (PSI) et le photosystème II (PSII). L'énergie lumineuse est ensuite convertie en énergie chimique.

Après photoexcitation du PSII par la lumière, un état excité  $PSII^*$  est généré induisant ainsi la formation d'un exciton. La séparation des charges photoinduite génère des trous (équivalents oxydants) qui sont transférés au catalyseur de l'oxydation de l'eau (OEC). Tandis que les électrons sont transférés à la phéophytine puis à d'autres accepteurs jusqu'à atteindre. Après photoexcitation, ce dernier transfère un électron à la férredoxine qui réduit  $NADP^+$  en  $NADPH$ , et par la suite  $CO_2$  en sucres.<sup>65,66</sup> Nous pouvons donc voir les similarités entre la photosynthèse et la BE. De plus, pendant la photosynthèse, les photosensibilisateurs photoexcités  $PSI^*$  et  $PSII^*$  transfèrent un électron à un accepteur plutôt que de remplir le trou (court-circuit), et, lors d'un processus BE, le donneur envoie un deuxième électron à un accepteur 2 (à bas potentiel) plutôt qu'à l'accepteur 1 (à haut potentiel) évitant donc un court-circuit. Les partenaires redox sont bien positionnés spatialement et énergétiquement durant la photosynthèse et la BE, ce qui assure la directionnalité du transfert électronique. Et, tout comme la photosynthèse artificielle, la bifurcation artificielle des électrons pourrait être une façon d'explorer des nouvelles réactivités.<sup>23</sup>



**Fig. 1-8.** Représentation schématique du processus de transfert de charge dans : **a)** La photosynthèse artificielle. ; **b)** La photosynthèse naturelle. OEC : catalyseur d'évolution de l'oxygène ; PSI : photosystème I et PSII : photosystème II. Schéma reproduit de la revue publiée par notre groupe.<sup>23</sup>

### 1.1.6.5. Comment et pourquoi développer des systèmes artificiels de bifurcation électronique

Dans le complexe III (section 1.1.5.2.1.), la quinone du site  $Q_0$  possède une inversion des potentiels et est la quinone bifurquante. Dans ce même complexe III, la quinone dans le site  $Q_i$  possède un ordre normal des potentiels et n'est pas capable de bifurquer les électrons alors que cette quinone est impliquée dans le même cycle catalytique de cette BE (Fig. 1-6b). De la même manière, dans le système Nfn-1 (section 1.1.5.2.2.), le donneur bifurquant est la flavine L-FAD qui possède une inversion des potentiels. Après un transfert électronique du donneur à la ferrédoxine (accepteur 2), cet électron est transmis à la flavine S-FAD qui possède un ordre normal et ne bifurque pas les électrons. De plus, les flavines bifurquantes possèdent une inversion alors que les flavodoxines possèdent un ordre normal et ne font pas de BE. L'ordre des potentiels redox dépend fortement de l'environnement de la quinone et de la flavine dans la protéine.<sup>21</sup> En fonction de l'environnement, une flavine peut soit avoir une inversion des potentiels et bifurquer des électrons, soit un ordre normal et n'être pas capable d'effectuer la réaction de BE. De plus, les flavines bifurquantes ne possèdent pas toutes le même degré d'inversion. Les 12 flavines bifurquantes connues appartiennent à des protéines différentes et ont de ce fait un environnement différent. L'environnement contrôle l'ordre des potentiels ainsi que l'étendue de l'inversion ( $\Delta E^\circ$ ). Contrôler ce degré de l'inversion est important car plus  $\Delta E^\circ$  est grand, plus la force réductrice de l'intermédiaire  $D^+$  augmente et meilleur réducteur sera ce dernier. Par exemple, dans le système Nfn-1 (section 1.1.5.2.2.), l'étendue de l'inversion de la flavine bifurquante est  $\Delta E^\circ \approx 1,2$  V. Ceci signifie que l'intermédiaire  $D^+$  est 1,2 V plus réducteur que le donneur de départ D.

Même si la compréhension de la BE a considérablement progressé au cours des dernières décennies, la conception d'un système artificiel de BE reste un défi à relever. D'après les citations ci-dessous par les biologistes travaillant sur la BE :

*"In addition to their biological utility, the precise chemical and physical causes of inverted reduction potentials are also vague or missing from the literature. Several studies on inverted reduction potentials exist, and they play an important role in the activation of certain Pt<sup>IV</sup> tumor pro-drugs. However, to our knowledge no comprehensive and systematic approach to understanding and engineering the order of reduction potentials has been proposed."*<sup>21</sup>

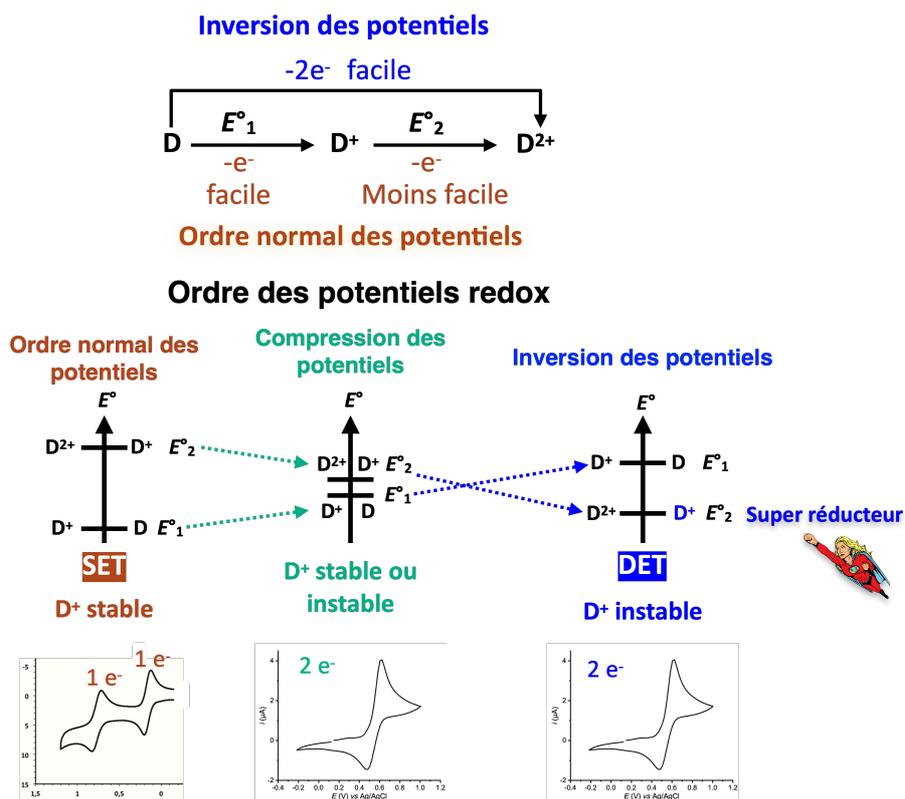
*"In our view, a quantitative perspective on the chemical and physical origins of inverted reduction potentials is needed, to calculate and predict how the ordering of first and second reduction potentials may be switched by the environment of a two-electron donor. This would not only provide insights into the structure-function relationship of these enzymes but could also be useful for guiding the development of novel electrochemical technologies. For example, it may be possible to build a molecular electrochemical switch that functions by dynamically switching the order of a molecule's reduction potential."*<sup>21</sup>

Il semblerait qu'il est difficile de contrôler l'ordre des potentiels de manière précise, est-ce le cas ? Est-il possible de contrôler l'ordre des potentiels ainsi que l'étendue de l'inversion en jouant sur l'environnement d'une molécule organique ou d'un complexe ? Comment concevoir une inversion des potentiels dans une molécule ? Ceci nous amène à la partie I.2. qui porte sur l'ordre des potentiels redox dans la littérature. Nous aborderons également ces questions dans les Chapitres II (contrôle de l'ordre des potentiels de **1** et **2** électrochimiquement et conception d'un commutateur qui alterne l'ordre des potentiels de **1**) et Chapitre III (contrôle de l'ordre des potentiels de **1** chimiquement et influence de l'ordre des potentiels sur la réactivité de **1**).

## I.2. Ordre des potentiels redox

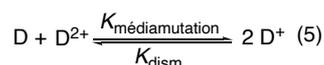
### I.2.1. Ordre normal, compression et inversion des potentiels redox

Nous raisonnerons pour un processus d'oxydation à 2 e<sup>-</sup> pour un donneur donné (D → D<sup>+</sup> → D<sup>2+</sup>), mais le raisonnement est identique pour un processus de réduction à 2 e<sup>-</sup> d'un accepteur. Les potentiels redox peuvent soit être ordonnés, compressés ou inversés (Fig. I-9). Dans la majorité des processus de TE à 2 e<sup>-</sup>, la perte du 2<sup>nd</sup> électron se produit moins facilement que le 1<sup>er</sup> ( $E^{\circ}_1 < E^{\circ}_2$ , éq. 6). Par conséquent, l'intermédiaire généré (D<sup>+</sup>) est stable par rapport à la dimutation (éq. 5) et est moins réducteur que le donneur de départ (D). Ceci se traduit par deux vagues à 1 e<sup>-</sup> chacune en voltammétrie cyclique (CV). Dans le cas d'une compression des potentiels redox, la perte du 2<sup>nd</sup> électron peut soit se produire aussi facilement ( $E^{\circ}_1 = E^{\circ}_2$ , éq. 6) ou moins facilement que la 1<sup>ère</sup> perte ( $E^{\circ}_1 < E^{\circ}_2$ , éq. 6). De ce fait, l'intermédiaire généré est moins stable par rapport à la dimutation comparé au cas où les potentiels sont ordonnés et cet intermédiaire (D<sup>+</sup>) peut soit être aussi réducteur ou moins réducteur que le donneur de départ (D). La CV d'une molécule ayant des potentiels compressés montre une seule vague à 2 e<sup>-</sup>. Il existe des cas où le 2<sup>nd</sup> transfert électronique (TE) a lieu plus facilement que le 1<sup>er</sup> TE ( $E^{\circ}_1 > E^{\circ}_2$ , éq. 6). Ce phénomène est connu sous le nom d'inversion des potentiel redox ou croisement des potentiels (ancienne dénomination, surtout utilisée dans les articles de microbiologie sur la BE).<sup>47</sup> Dans ces conditions, l'intermédiaire (D<sup>+</sup>) est instable et est plus réducteur que le donneur de départ (D). La CV dans ce cas montre une seule vague à 2 e<sup>-</sup>.<sup>45,67</sup> L'inversion des potentiels a été observée dans des molécules organiques<sup>45,68-73</sup> et dans des complexes organométalliques.<sup>74-77</sup>



**Fig. I-9.** Représentation schématique des différents types d'ordre des potentiels redox ainsi que leurs voltammogrammes cycliques. D : donneur réduit ; D<sup>+</sup> : donneur oxydé à 1 e<sup>-</sup> ; D<sup>2+</sup> : donneur oxydé à 2 e<sup>-</sup> ; E<sup>o</sup><sub>1</sub> : potentiel d'oxydation de D ; E<sup>o</sup><sub>2</sub> : potentiel d'oxydation de D<sup>+</sup> ; SET : single electron transfer et DET : double electron transfer.

Un équilibre de dismutation-médiamutation existe entre les trois espèces D, D<sup>+</sup> et D<sup>2+</sup> (éq. 5) et la différence entre les deux potentiels formels  $\Delta E^{\circ}$  (éq. 6), dicte si la dismutation de 2 D<sup>+</sup> en D et D<sup>2+</sup> (inversion des potentiels, éq. 5 et 6) ou la médiamutation de D et D<sup>2+</sup> en 2 D<sup>+</sup> aura lieu (ordre normal des potentiels, éq. 5 et 6). Dans le cas de potentiels inversés,  $\Delta E^{\circ}$  est appelé « degré d'inversion » ou « étendue d'inversion ». Le calcul de  $\Delta E^{\circ}$  peut se faire à partir des simulations de CV (voltammétrie cyclique),<sup>70,72,73,78-83</sup> des calculs DFT (density functional theory),<sup>84</sup> du dosage de la concentration de l'intermédiaire D<sup>+</sup> à l'équilibre par UV-Vis ou par RPE (résonance paramagnétique électronique),<sup>72,85</sup> comme nous le verrons plus en détail dans la section II.1. La constante de dismutation donne une idée de la stabilité de l'intermédiaire D<sup>+</sup> et peut être calculée à partir des potentiels redox formels E<sup>o</sup><sub>1</sub> et E<sup>o</sup><sub>2</sub> (éq. 7) ou des concentrations de D, D<sup>+</sup> et D<sup>2+</sup> à l'équilibre (éq. 8). L'énergie libre de dismutation  $\Delta G^{\circ}_{dism}$  peut être calculée à partir de cette constante de dismutation ou à partir des potentiels redox formels E<sup>o</sup><sub>1</sub> et E<sup>o</sup><sub>2</sub> (éq. 7). Lorsque les potentiels sont inversés, la 1<sup>ère</sup> oxydation (E<sup>o</sup><sub>1</sub>) se fait à un potentiel plus haut que la 2<sup>ème</sup> oxydation (E<sup>o</sup><sub>2</sub>) ce qui fait que  $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 > 0$  résultant en un  $\Delta G^{\circ}_{dism} < 0$ . En conséquence, la réaction de dismutation est favorisée par rapport à la médiamutation, résultant en un intermédiaire D<sup>+</sup> instable puisque sa concentration [D<sup>+</sup>]<sup>2</sup> est inversement proportionnelle à K<sub>dism</sub> (éq. 8).<sup>45,75,79</sup>



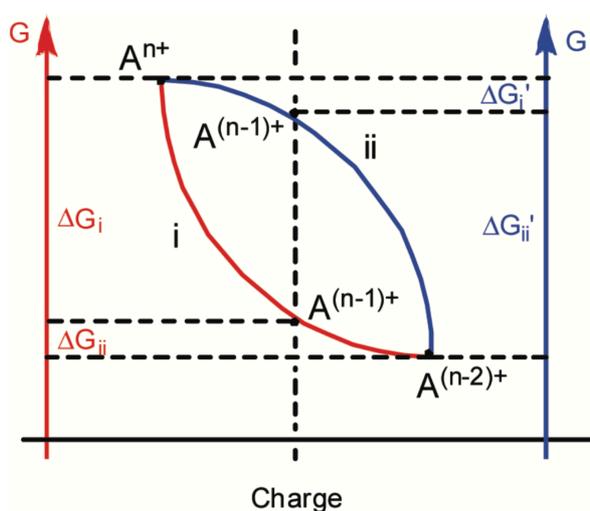
$$\Delta E^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2$$

Inversion des potentiels :  $\Delta E^\circ > 0$  (6)  
Ordre normal des potentiels :  $\Delta E^\circ < 0$   
Compression des potentiels :  $\Delta E^\circ < 0$  ou  $\Delta E^\circ = 0$

$$\Delta G^\circ_{\text{dism}} = -RT \ln K_{\text{dism}} = F(E^\circ_1 - E^\circ_2) \quad (7)$$

$$K_{\text{dismut}} = \frac{[D][D^{2+}]}{[D^+]^2} = \frac{1}{K_{\text{médiamutation}}} \quad (8)$$

Lord *et al.* expliquent que le transfert à 2 e<sup>-</sup> avec une inversion des potentiels pose un paradoxe fondamental puisque, pour un processus de réduction à deux électrons (A → A<sup>-</sup> → A<sup>2-</sup>), l'ajout d'un électron à A<sup>-</sup> devrait être plus difficile que l'ajout d'un électron à A (ordre normal des potentiels) pour des considérations électrostatiques et conformément au principe de convexité (Fig. I-10, courbe rouge). Or, lorsque les potentiels redox sont inversés, la réduction de A<sup>-</sup> libère plus d'énergie que la réduction de A. Les systèmes moléculaires en solution peuvent violer ce principe en utilisant un certain nombre d'effets chimiques pour obtenir ce comportement non classique, comme la solvation, l'effet d'appariement des ions, le changement structural, les liaisons H, la protonation, la coordination de ligands (voir la section suivante I.2.2.). L'énergie globale libérée après le transfert à 2 e<sup>-</sup> doit être répartie de manière asymétrique en faveur de la réduction de A<sup>-</sup> (2<sup>ème</sup> réduction) afin de déformer les énergies relatives, et se traduit par une courbe concave (courbe bleue Fig. I-10).<sup>76</sup>



**Fig. I-10.** Diagramme énergétique montrant un ordre normal ( $\Delta G_i < \Delta G_{ii}$ ), donnant une courbe convexe (rouge), et une inversion des potentiels ( $\Delta G_i' > \Delta G_{ii}'$ ), donnant une courbe concave (bleue).  $\Delta G_i$  est lié au 1<sup>er</sup> TE et  $\Delta G_{ii}$  est lié au 2<sup>nd</sup> TE. Le diagramme provient de la réf.<sup>76</sup>

## I.2.2. Paramètres permettant d'influencer l'ordre des potentiels

### I.2.2.1. Effet du solvant et de l'appariement des ions sur l'ordre des potentiels

La force redox de l'intermédiaire D<sup>+</sup> peut être facilement modulée en jouant sur l'environnement du donneur électronique comme dans le cas des flavines bifurquantes. Plus les potentiels sont inversés, et plus la force réductrice de l'intermédiaire augmente. Les paramètres principaux permettant d'influencer l'ordre des potentiels  $\Delta E^\circ$  sont généralement le solvant, la nature du contre-ion du donneur et la réorganisation structurale.

La manipulation de la valeur de  $\Delta E^\circ$  est rendue possible en jouant sur le contre-ion du donneur et se fait à l'aide des effets d'appariement des ions (interaction entre le donneur chargé positivement et son anion). Plus les conditions d'appariement des ions sont fortes, plus les potentiels seront inversés et plus l'intermédiaire  $D^+$  sera déstabilisé (voir le Chapitre II et III). Pour un processus d'oxydation à 2 e<sup>-</sup> durant lequel un donneur se charge positivement, l'effet de l'appariement des ions déplace les potentiels des couples  $D^+/D$  et  $D^{2+}/D^+$  vers des potentiels plus positifs mais l'effet sur le potentiel du couple  $D^{2+}/D^+$  est plus prononcé pour des considérations électrostatiques.<sup>75,86,87</sup> Les anions faiblement coordinants ayant des charges négatives hautement dispersées ( $[B(C_6F_5)_4]^-$  noté  $BAR^{F_5^-}$  et  $[B(C_2H_3(CF_3)_2)_4]^-$  noté  $BAR^{F_4^-}$ , Schéma I-3) ont un effet d'appariement des ions plus faible que les anions traditionnels ( $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $OTf^{20}$ ), qui eux-mêmes ont un effet plus faible que les halogénures, qui sont des anions coordinants.<sup>75,88-91</sup>

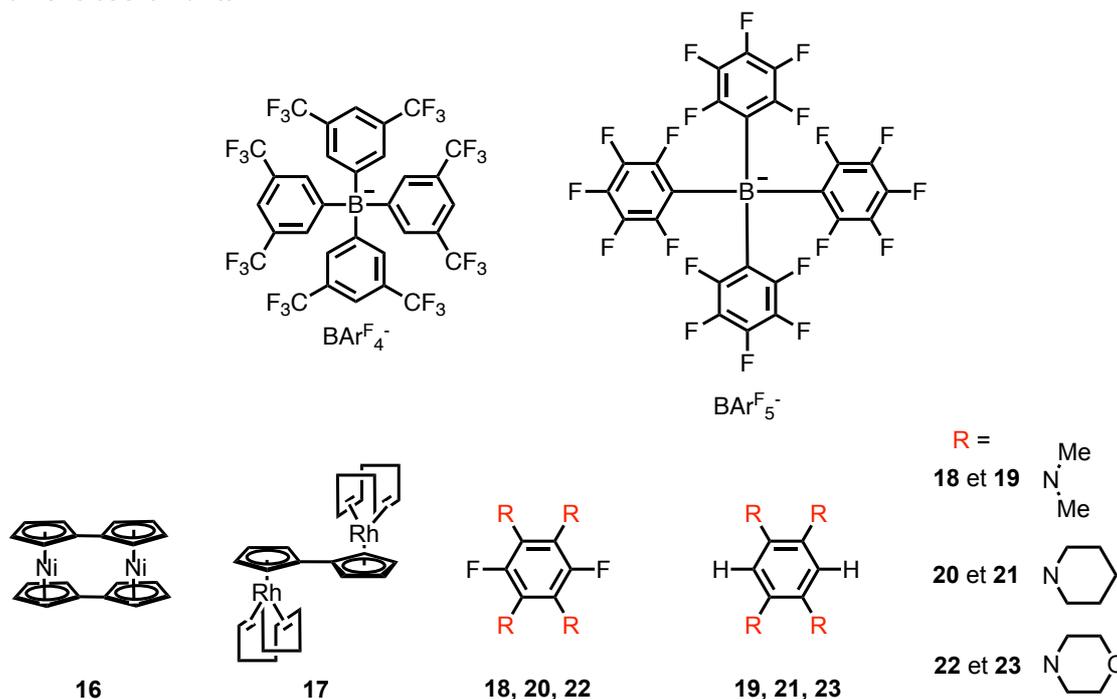


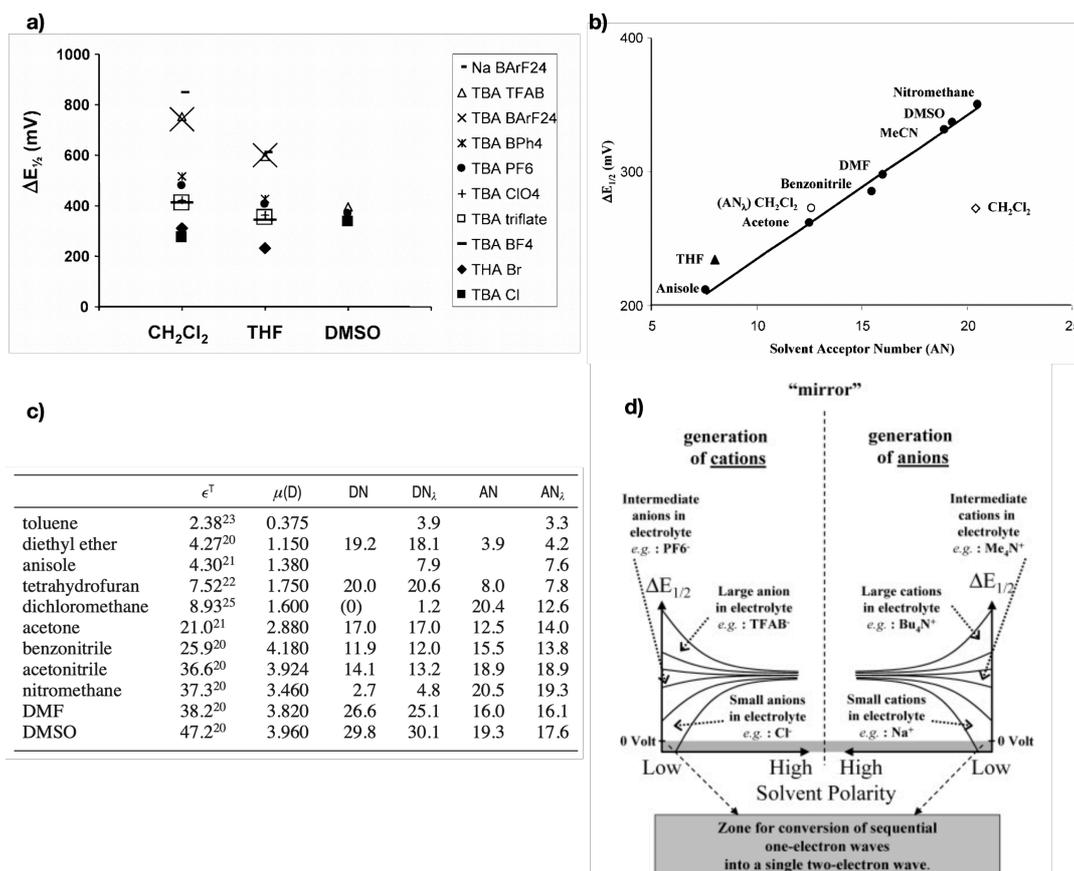
Schéma I-3. Structures moléculaires des anions  $BAR^{F_4^-}$  et  $BAR^{F_5^-}$  et des molécules **16-23**.<sup>75,91,92</sup>

Il est aussi possible de jouer sur le solvant afin de moduler la valeur du  $\Delta E^\circ$  à l'aide de trois paramètres : la constante diélectrique, le nombre de donneurs et le nombre d'accepteurs<sup>21</sup> du solvant qui mesurent l'acidité ou la basicité de Lewis des solvants. Les solvants à nombre de donneurs élevés ont des énergies libres de solvation plus grandes que les solvants à faibles nombre de donneurs et permettent de stabiliser thermodynamiquement  $D^{2+}$ , ce qui permet de réduire l'amplitude de  $\Delta E^\circ$  ou  $\Delta E_{1/2}$  allant jusqu'à des potentiels inversés (Fig. I-11a).<sup>75</sup> La Fig. I-11b montre l'effet du nombre d'accepteurs des solvants sur  $\Delta E^\circ$  ou  $\Delta E_{1/2}$  de **16** (Schéma I-3).<sup>45,91</sup> Les solvants qui permettent de diminuer le plus la valeur de  $\Delta E^\circ$  de **16** sont : nitrométhane, DMSO,  $CH_3CN$  et DMF.<sup>75,94</sup> Les paramètres importants des solvants permettant d'influencer  $\Delta E^\circ$  sont résumés dans la Fig. I-11c. L'effet d'appariement des ions est seulement valable dans les solvants peu polaires comme  $CH_2Cl_2$ , car dans

<sup>20</sup> OTf : triflate  $CF_3SO_3^-$ .

<sup>21</sup> Une approche qui permet d'exprimer et quantifier les propriétés des solvants inventée par Victor Gutmann. Il a défini le nombre de donneurs, DN (également appelé "donicité"), comme une mesure quantitative de la tendance du solvant à donner des électrons aux accepteurs. Le nombre d'accepteurs (AN), comme une mesure des propriétés électrophiles d'un solvant, à savoir la capacité à accepter des électrons.<sup>93</sup> Les informations sur le nombre de donneurs des solvants permettent d'estimer la force des interactions entre le solvant et les ions des complexes métalliques dissous, ou d'autres acides de Lewis.

les solvants polaires, c'est l'effet du solvant sur  $\Delta E^\circ$  qui domine par rapport à l'effet d'appariement des ions.<sup>45,75,89</sup> Ainsi, afin d'inverser les potentiels, il faut simultanément tirer avantage de l'effet de l'appariement des ions et du solvant et trouver un compromis entre ces deux effets. Il faut un solvant donneur avec une constante diélectrique qui doit être faible ( $\epsilon < 10$ ) afin de conserver de forts effets d'appariement des ions avec des anions coordinants.<sup>91</sup> Le résumé des paramètres qui permettent de contrôler  $\Delta E^\circ$  est représenté dans la Fig. I-11d. Nous étudierons l'effet de l'appariement des ions sur les complexes **1** et **2** dans les chapitres II et III, et c'est pour ceci que nous effectuerons les études dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Fig. I-11.** Représentation schématique de : **a)** L'influence du nombre donneur du solvant sur  $\Delta E_{1/2}$  pour le complexe **16**. ; **b)** L'influence du nombre accepteur du solvant sur l'effet de l'appariement des ions et sur  $\Delta E_{1/2}$  pour le complexe **16**. ; **c)** Paramètres importants des solvants permettant d'influencer l'ordre des potentiels.  $\epsilon^T$  : la constante diélectrique à la température T (°C) ;  $\mu$ (D) : le moment dipolaire en Debye ; DN et AN sont les nombres de donneurs et d'accepteurs.<sup>22</sup> ; **d)** Effet de la nature de l'électrolyte sur l'ordre des potentiels. Les figures proviennent de la réf.<sup>91</sup>

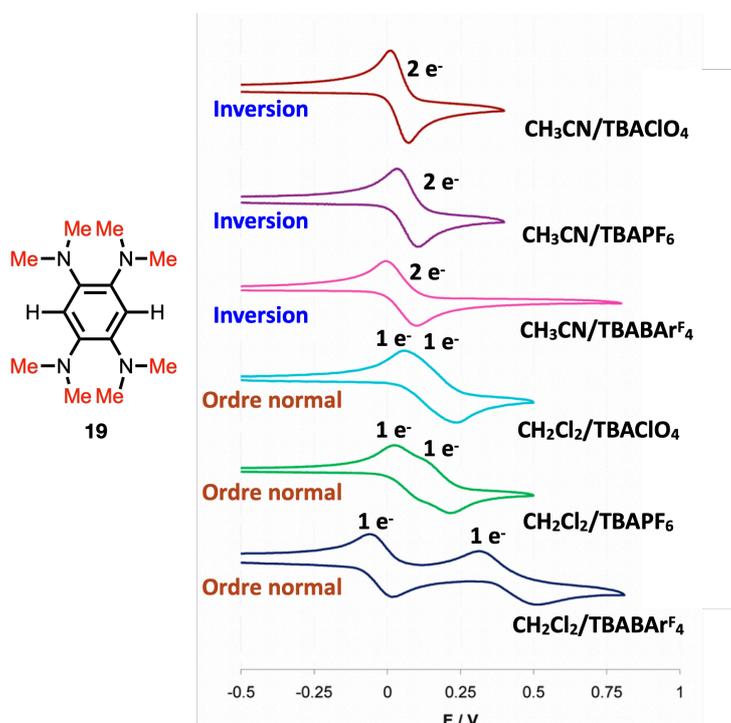
Barrière et Geiger ont étudié l'effet du solvant et de l'anion sur  $\Delta E_{1/2}$  dans **16** (Schéma I-3). Ils ont pu augmenter la valeur de  $\Delta E_{1/2}$  de 640 mV en remplaçant le mélange anisole/TBACl ( $\Delta E_{1/2} = 212$  mV) par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaBArF}_4$  ( $\Delta E_{1/2} = 850$  mV). Ils observent aussi que dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\Delta E_{1/2}$  augmente lorsque l'anion passe de  $\text{BF}_4^-$  ( $\Delta E_{1/2} = 410$  mV) à  $\text{BArF}_5^-$  ( $\Delta E_{1/2} = 753$  mV). Cependant, l'effet de l'association anisole/TBACl n'était pas assez prononcé pour inverser les potentiels de **16**.<sup>91</sup> La modulation du solvant/contre-ion permet d'avoir des changements importants de  $\Delta E_{1/2}$  qui permettent d'exercer un contrôle sur la stabilité de l'intermédiaire et donc sur la réaction de médiamutation et l'ordre des

<sup>22</sup> Le nombre accepteur (AN) est issu des données de déplacement chimique en <sup>31</sup>P de Gutmann pour  $\text{Et}_3\text{PO-SbCl}_5$  dans un solvant donné. Le nombre accepteur a aussi été rapporté comme  $\text{AN}_\lambda$ , basés sur des données de solvatochromisme. Dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  les valeurs obtenues en utilisant les deux approches sont différentes avec AN : 20,4 et  $\text{AN}_\lambda$  : 12,6.

potentiels. Ils ont trouvé les plus petites valeurs de  $\Delta E_{1/2}$  (vers l'inversion des potentiels) pour l'oxydation de **16** dans des solvants de faible polarité avec un faible nombre d'accepteurs et les plus grandes valeurs de  $\Delta E_{1/2}$  (potentiels plus ordonné) avec des solvants de faible polarité ayant de faibles nombres de donneurs.<sup>91</sup>

Nafady *et al.* ont étudié l'effet de l'appariement des ions et du solvant sur la valeur de  $\Delta E_{1/2}$  dans un complexe de rhodium (**17**, Schéma I-3). Ils ont pu diminuer la valeur de  $\Delta E_{1/2}$  de 330 mV pour **17** en changeant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBABAr}^{\text{F}_4}$  ( $\Delta E_{1/2} = 280$  mV, ordre normal des potentiels) par diméthoxyethane/TBAPF<sub>6</sub> ( $\Delta E_{1/2} = -50$  mV, inversion des potentiels). Ici, l'inversion des potentiels est due à l'effet du solvant et l'effet de l'appariement des ions et non pas à un changement structural.<sup>75</sup>

Adams *et al.* ont étudié l'effet du solvant et de l'appariement des ions sur  $\Delta E^\circ$  dans des 1,2,4,5-tétrakis(amino)benzènes (molécules **18** à **23**, Schéma I-3).<sup>92</sup> Dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$ , la molécule **18** possède la plus grande valeur de  $\Delta E^\circ$  (230 mV) et **19** la plus petite valeur (108 mV). Ils ont ensuite effectué la CV de **19** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{CH}_3\text{CN}$  avec de différents électrolytes (Fig. I-12). Cette dernière montre que dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBABAr}^{\text{F}_4}$ , **19** possède un ordre normal des potentiels avec deux vagues bien séparées ( $\Delta E^\circ = 0,418$  V). En présence de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$  ( $\Delta E^\circ = 0,101$  V) et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAClO}_4$  ( $\Delta E^\circ = 0,045$  V), les deux vagues sont très rapprochées mais **19** possède toujours un ordre normal. L'effet de  $\text{ClO}_4^-$  sur  $\Delta E^\circ$  est plus grand que  $\text{PF}_6^-$  qui est plus grand que  $\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$  car  $\text{ClO}_4^-$  possède le plus grand effet d'appariement des ions parmi ces anions (rayon ionique de 0,290 nm pour  $\text{ClO}_4^-$  et de 0,301 nm pour  $\text{PF}_6^-$ ). En revanche, dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ , quel que soit l'anion utilisé ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  et  $\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$ ), la séparation entre les deux vagues ( $\Delta E^\circ < 0,011$  V) est la même et un seul processus à 2 e<sup>-</sup> a été observé, signifiant que les potentiels sont inversés. Ceci est cohérent avec les résultats de Barrière et Geiger,<sup>91</sup> qui ont démontré que dans les solvants de polarité élevée comme  $\text{CH}_3\text{CN}$ , l'effet dominant sur  $\Delta E^\circ$  est la solvatation de  $\text{D}^{2+}$ . Dans ces conditions, faire varier l'anion a moins d'effet sur  $\Delta E^\circ$  que le solvant.



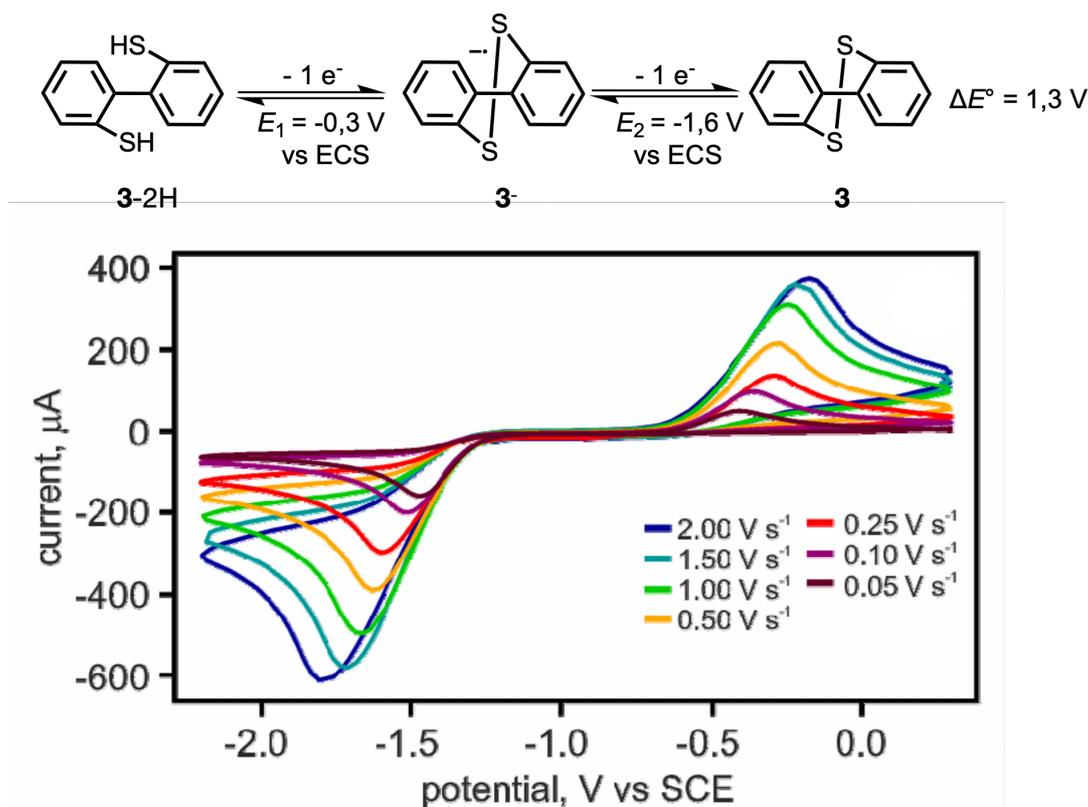
**Fig. I-12.** Voltammogrammes cycliques de **19** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de  $\text{TBABAr}^{\text{F}_4}$ ,  $\text{TBAPF}_6$  et  $\text{TBAClO}_4$ , et dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  en présence de  $\text{TBABAr}^{\text{F}_4}$ ,  $\text{TBAPF}_6$  et  $\text{TBAClO}_4$  à 50 mV/s. La figure est adaptée de la réf.<sup>92</sup>

Leconte *et al.* ont aussi montré que l'ordre des potentiels d'un complexe de Ni à base de ligands o-diaminobenzènes peut être modulé en jouant sur l'effet d'appariement des ions.<sup>95</sup> Lors de l'oxydation,

ce complexe possède deux vagues à 1 e<sup>-</sup> en présence de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> mais une seule vague à 2 e<sup>-</sup> en présence de BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>. Les effets de l'appariement des ions et du solvant ont été reportés dans plusieurs autres études.<sup>74,76,92,96-99</sup> Nous avons aussi trouvé plusieurs molécules qui possèdent des potentiels inversés dus à des effets autres que le solvant/appariement des ions, comme : la réorganisation structurale, liaison H, changement d'haptacité ou à cause d'un effet stérique (partie suivante).

### I.2.2.2. Autres paramètres permettant d'influencer l'ordre des potentiels

Lord *et al.* suggèrent que l'inversion des potentiels dans un complexe dinucléaire composé de Mo et W est due à un changement de structure.<sup>76</sup> D'autres équipes ont aussi reporté une réorganisation structurale qui a lieu lors de l'oxydation/réduction de la molécule qui possède des potentiels inversés.<sup>67,72,74,82,96,97,100</sup> Ce changement de structure a lieu plutôt lors du 2<sup>ème</sup> TE.<sup>76</sup> La dibenzo-(*c,e*)-1,2-dithiine (**3**) est connue pour avoir le plus grand degré d'inversion dans la littérature  $\Delta E^\circ = 1,3$  V (Schéma I-4).<sup>101</sup> L'inversion des potentiels dans cette molécule est liée à une large réorganisation structurale. En effet, après réduction de **3** à 1 e<sup>-</sup>, l'intermédiaire **3**<sup>-</sup> généré possède une liaison S-S allongée à cause de la population d'une orbitale  $\sigma^*$ . Après une 2<sup>ème</sup> réduction, la liaison S-S de **3**<sup>-</sup> se clive et les groupes thiolate s'éloignent l'un de l'autre pour minimiser la répulsion électrostatique (**3-2H**). Cette réorganisation structurale est la principale origine de l'inversion du potentiel redox. La CV de **3** a été enregistrée dans CH<sub>3</sub>CN et 0,1 M TBAPF<sub>6</sub> (Schéma I-4), l'effet du solvant est donc plus important que l'appariement des ions dans CH<sub>3</sub>CN. En revanche, le changement de structure est beaucoup plus important que l'effet du solvant et de l'appariement des ions.

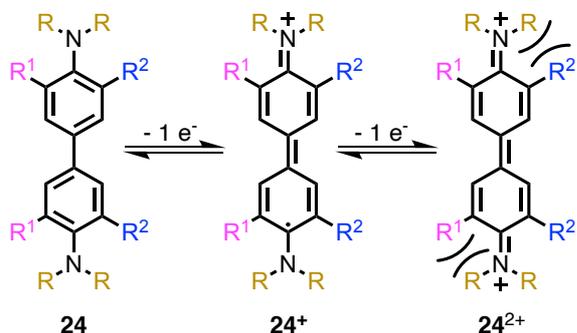


**Schéma I-4.** Effet d'un large réarrangement structural sur le degré de l'inversion  $\Delta E^\circ$  de **3**. Voltammogramme cyclique de **3** (5,1 mM) dans CH<sub>3</sub>CN anhydre sous Ar, 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>. Les vitesses de balayage du potentiel sont indiquées sur la figure. La CV provient de la réf.<sup>101</sup>

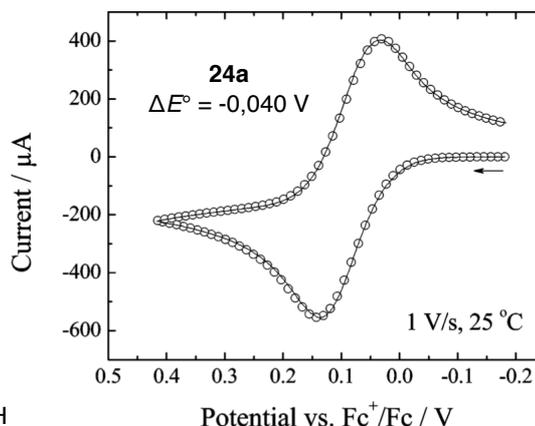
Il y a aussi d'autres paramètres qui permettent d'influencer l'ordre des potentiels comme les effets stériques (Schéma I-5 à I-8). En effet, Macías-Ruvalcaba et Evans montrent que l'inversion des potentiels peut être induite par des effets stériques mineurs dans les benzidines **24a** et **24b** (Schéma.

I-5).<sup>78</sup> La CV de **24a** est représentée dans le Schéma. I-5. Le degré d'inversion de **24a** ( $\Delta E^\circ = -0,040$  V) et **24b** ( $\Delta E^\circ = -0,147$  V) a été simulé par CV.

#### Inversion des potentiels par effet stérique mineur

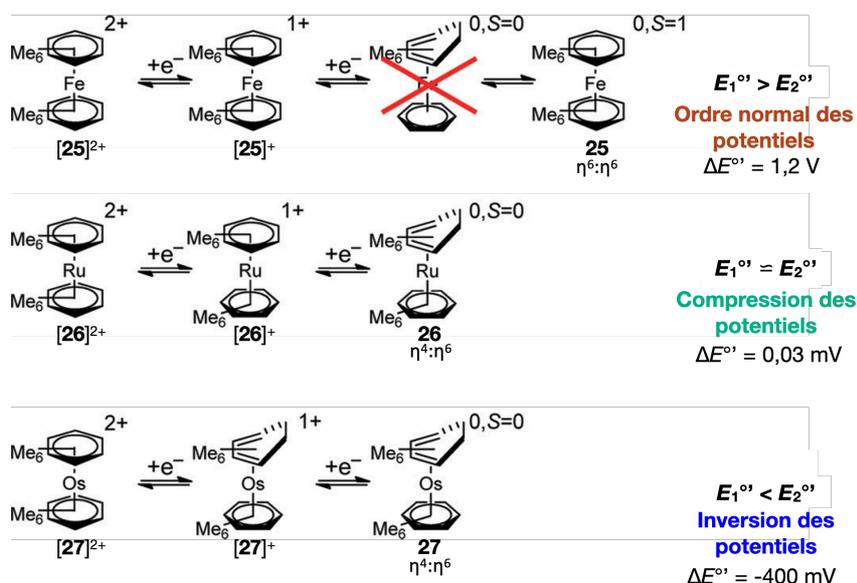


**24a** :  $\Delta E^\circ = -0,040$  V ; R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ; R<sup>1</sup> = OCH<sub>3</sub> ; R<sup>2</sup> = H  
**24b** :  $\Delta E^\circ = -0,147$  V ; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H



**Schéma I-5.** Influence de l'effet stérique sur l'ordre des potentiels. Structure des benzidines ayant des potentiels inversés (**24a** et **24b**), ainsi que la CV de **24a**. Les valeurs de  $\Delta E^\circ$  ont été déterminées par simulation des CVs. La CV de 3,94 mM de **24a** a été enregistrée à 25°C avec une vitesse de balayage de 1 V/s (CV expérimentale : cercles et simulation : ligne droite) et provient de la réf.<sup>78</sup>

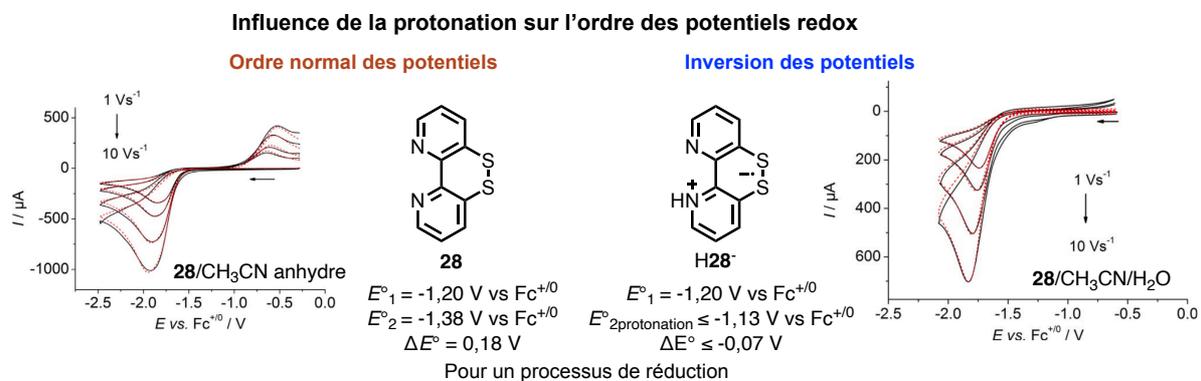
Lord *et al.* montrent que le changement de la structure électronique peut influencer l'ordre des potentiels dans des complexes organométalliques à base de Fe (**25**), Ru (**26**), Os (**27**) qui possèdent des ligands bis(hexaméthylbenzène). En effet, le changement de l'hapticité ( $\eta$ ) est à l'origine de l'inversion lors de la réduction du complexe d'osmium (**27**,  $\Delta E^\circ = -400$  mV) qui favorise un état  $\eta^4:\eta^6$  et de la compression des potentiels dans le complexe de Ru où un état  $\eta^4:\eta^6$  est aussi favorisé (**26**,  $\Delta E^\circ = 0,03$  V) (Schéma I-6). Le complexe de Fe (**25**) qui ne subit pas de changement d'hapticité ( $\eta^6:\eta^6$ ) durant la réduction à 2 e<sup>-</sup>, possède une ordre normal des potentiels  $\Delta E^\circ = 1,3$  V (Schéma I-6).<sup>77</sup>



**Schéma I-6.** Influence de l'hapticité ( $\eta$ ) sur l'ordre des potentiels de trois complexes organométalliques à base de Fe (**25**), Ru (**26**), Os (**27**). Schéma adapté de la réf.<sup>77</sup>

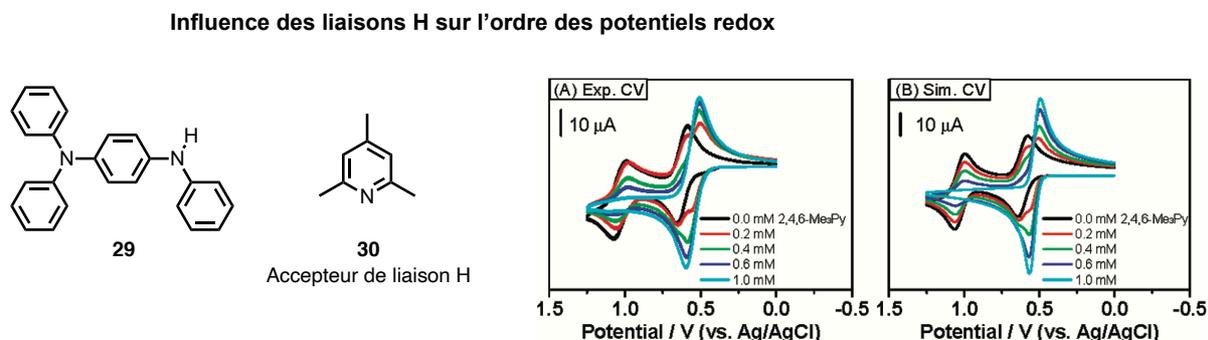
Cattaneo *et al.* ont montré que la [1,2]dithiino[4,3-b:5,6-b']dipyridine (**28**) a initialement un ordre normal des potentiels avec  $E_1^\circ = -1,20$  V vs Fc<sup>+0</sup> et  $E_2^\circ = -1,38$  V vs Fc<sup>+0</sup> et qu'en présence d'eau, la

forme intermédiaire  $\text{H28}^+$  se protone causant une diminution du  $E^{\circ}_2$  ( $E^{\circ}_{2\text{protonation}} \leq -1,13 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ ) et donc une inversion des potentiels (Schéma I-7).<sup>83</sup> Les potentiels redox  $E^{\circ}_1$ ,  $E^{\circ}_2$  et  $E^{\circ}_{2\text{protonation}}$  ont été déterminés à partir des simulations des voltammogrammes cycliques (CVs) de **28**, en présence et en absence de  $\text{H}_2\text{O}$  (Schéma. I-7).



**Schéma I-7.** Influence de la protonation sur l'ordre des potentiels de **28**. Voltammogrammes cycliques de **28** en présence et en absence de  $\text{H}_2\text{O}$ , adaptées de la référence.<sup>83</sup>

Chung *et al.*, montrent que l'inversion des potentiels peut être causée par une liaison hydrogène ionique entre un phénylènediamine (**29**, une molécule qui s'oxyde) et 2,4,6-Me<sub>3</sub>Py (**30**, Schéma I-8). La CV de 1 mM de **29** montre un ordre normal des potentiels (deux vagues à 1 e<sup>-</sup>) avec  $E^{\circ}_1 = 0,61 \text{ V vs Ag/AgCl}$  et  $E^{\circ}_2 = 1,03 \text{ V vs Ag/AgCl}$ . Après ajout de 1 mM de **30**, le 2<sup>ème</sup> couple redox subit un décalage en potentiel  $E^{\circ}_2 = 0,53 \text{ V vs Ag/AgCl}$  et les potentiels de **30** s'inversent (une vague à 2 e<sup>-</sup>).<sup>81</sup> La coordination des ligands au métal pendant les processus d'oxydation/réduction peut donc aussi influencer l'ordre des potentiels redox (voir la section III-1).<sup>82,100</sup>



**Schéma I-8.** Influence de la formation des liaisons H entre **29** et **30** sur l'ordre des potentiels. Voltammogrammes cycliques expérimentaux et simulés de 1 mM de **29** avec des quantités croissantes de **30** (0,1 M TBAPF<sub>6</sub> dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  à température ambiante avec 0,1 V/s), adaptés de la référence.<sup>81</sup>

### I.2.3. Importance de l'inversion des potentiels

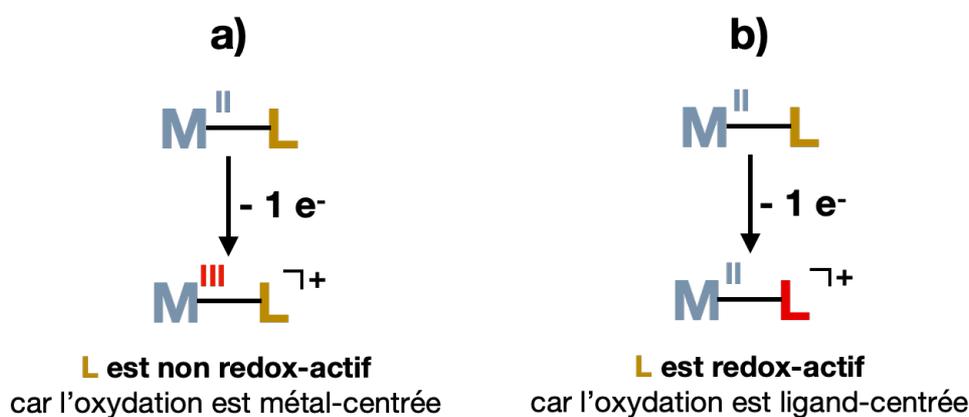
L'étendue de l'inversion  $\Delta E^{\circ}$  (éq. 6) dépend de l'environnement la molécule mais aussi de la concentration, la stabilité et la force réductrice de l'intermédiaire  $\text{D}^+$ . Plus le degré d'inversion  $\Delta E^{\circ}$  augmente, plus l'intermédiaire  $\text{D}^+$  est instable/réducteur et plus le transfert de deux électrons sera facilité. Les transferts multielectroniques sont utilisés dans des réactions importantes telles que la production de l'hydrogène,<sup>102-104</sup> l'oxydation de l'eau<sup>105</sup> et la réduction de  $\text{N}_2$ .<sup>106</sup> De plus, le transfert de deux électrons empêche la formation de l'intermédiaire qui peut être radicalaire et induire des réactions parasites.<sup>76</sup>

Dans la nature, les flavoenzymes exploitent l'inversion des potentiels pour réaliser des réactions endergoniques. En dehors de la biologie, certains auteurs ont exploité l'inversion des potentiels dans les transferts multiélectroniques, le stockage d'électrons ainsi que le contrôle de l'ordre des potentiels dans une molécule pour jouer sur la stabilité de l'intermédiaire.<sup>82,100</sup> Ceci est discuté dans la section III.1.

### I.3. Complexes à base de ligands redox-actifs

#### I.3.1. Ligands redox-actifs et non redox-actifs

Les ligands redox-actifs et les ligands non redox-actifs sont représentés dans la Fig. I-13. Les complexes d'Alfred Werner (Prix Nobel de chimie 1913) par exemple sont à base de ligands non redox-actifs, *i.e.*, qu'il n'y a pas d'ambiguïté quant à leur degré d'oxydation (D.O.). Dans le complexe *cis*-[Co<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl de Werner (1893), le Co est au D.O. : +III, car les ligands sont non redox-actifs (NH<sub>3</sub> : ligand de type L, Cl : ligand de type X et le complexe est chargé 1+).<sup>107</sup> Dans ce type de complexe, c'est uniquement le métal qui subit le processus d'oxydation ou de réduction (Fig. I-13a).



**Fig. I-13.** Représentation schématique de la différence entre les ligands redox-actifs et non-redox-actifs. M : métal ; L : ligand ; D.O. : degré d'oxydation.

L'histoire des ligands redox-actifs commence en 1962 avec la synthèse et l'étude d'un complexe de nickel dithiolènes (**31**, Schéma I-9) par Schrauzer and Mayweg.<sup>108</sup> La structure électronique de ce complexe a d'abord été assimilée à **32** qui possède un Ni<sup>0</sup> et deux ligands dithiolate (ligand de type L<sub>2</sub>). Cependant, des études spectroscopiques ont révélé que c'est un complexe plan carré comportant un Ni<sup>II</sup>, indiquant que les deux ligands sont des radicaux-anions (réduit à 1 e<sup>-</sup> chacun) qui couplent de manière antiferromagnétique (**33**). Ceci est le cas expliqué dans la Fig I-13b. Le nickel dithiolène peut être décrit sous trois formes de résonance **31**, **32** et **33** (Schéma I-9), appelées tautomères de valence.<sup>23</sup>

<sup>23</sup> Le terme « tautomérie de valence » dans les complexes combine des ligands redox-actifs et des ions de métaux de transition avec deux états d'oxydation accessibles ou plus, présentant deux états électroniques presque dégénérés avec des structures électroniques localisées. C'est un réarrangement électronique modifiant la nature simple ou double des liaisons mais sans migration d'atomes (IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed. (1997)). Ce concept est à distinguer de la tautomérie "classique" impliquant le mouvement concomitant d'un atome d'hydrogène et d'une liaison π.

### Tautomérie de valence

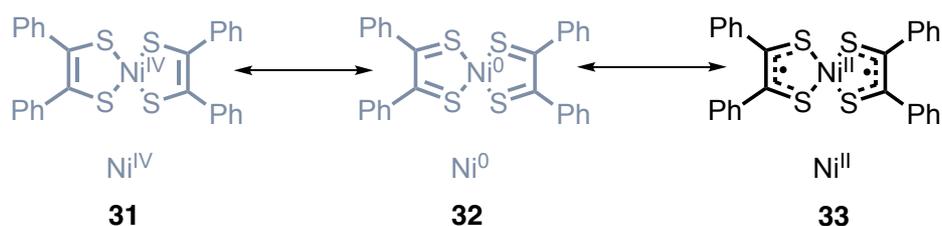


Schéma I-9. Tautomères de valence du complexe de nickel dithiolène.

En 1962 et 1963, le groupe de Harry B. Gray a introduit des complexes de nickel à base maleonitriledithiolate (**34**, Schéma I-10) and toluènedithiolate (**35**, Schéma I-10).<sup>109,110</sup> À l'aide de plusieurs techniques spectroscopiques, Gray a montré que ces ligands présentaient une activité redox bien définie. Les différents états redox de ces complexes sont représentés dans le Schéma I-10. Le cas décrit ici correspond à celui de la Fig. I-13b. En 1968, McCleverty a souligné le caractère redox actif des dithiolènes.<sup>111</sup> Les études sur les dithiolènes sont décrites dans la revue d'Eisenberg et Gray.<sup>112</sup>

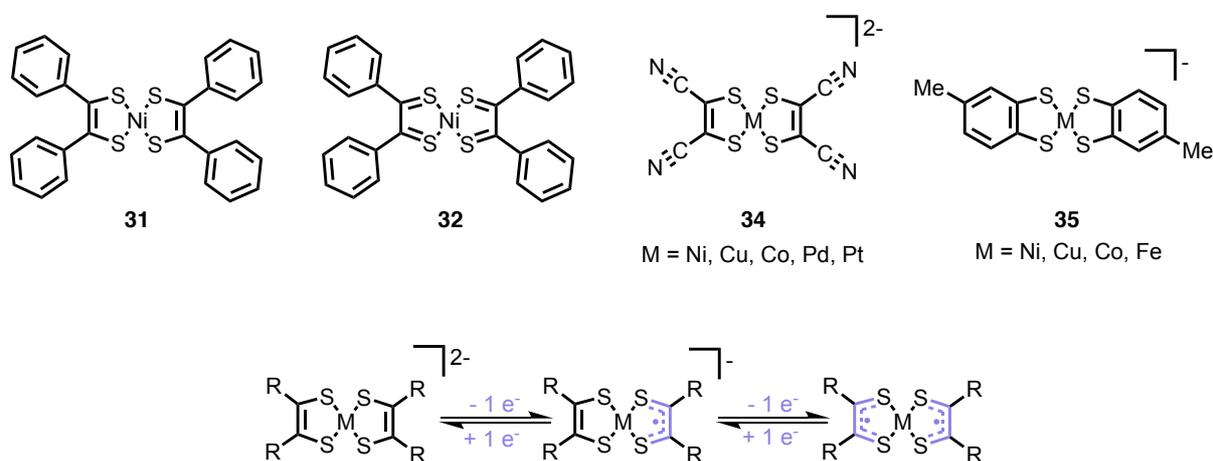


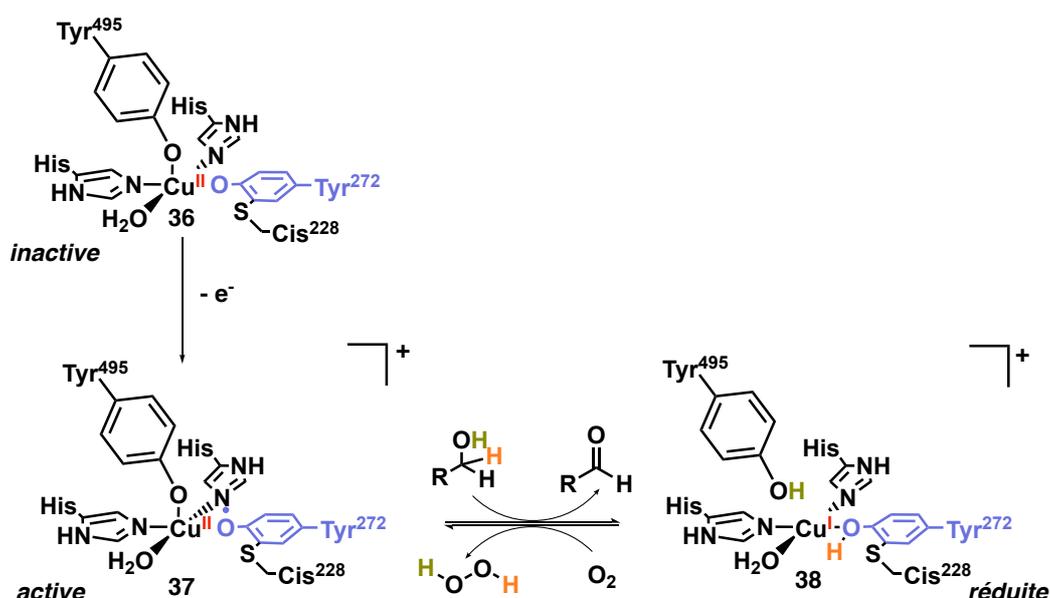
Schéma I-10. Structures des complexes à base de ligands dithiolènes (**31-35**) ainsi que leurs différents états redox.

En 1966, Jørgensen a défini la non-innocence des ligands. Il explique que les ligands sont non redox-actifs lorsqu'ils permettent de définir leur état redox comme dans le cas de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  or  $\text{Cl}^-$ .<sup>113</sup> Un ligand est dit redox-actif ou non-innocent lorsqu'il crée une ambiguïté quant à la détermination de son degré d'oxydation. Ceci est le cas de  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}/\text{O}_2^{2-}$  ou  $\text{NO}^+/\text{NO}^{\cdot}/\text{NO}^-$ . Dans les complexes de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ , l'éthylène adopte une structure intermédiaire entre  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$ . Dans ce cas, il n'est pas possible d'attribuer l'état d'oxydation de Ti (+II ou +IV) car le ligand est redox-actif, ce qui induit une ambiguïté quant à la détermination du D.O. de Ti. Cette ambiguïté conduit « au concept de l'état d'oxydation formel dans lequel l'éthylène est toujours considéré comme s'il s'agissait d'un ligand  $\text{C}_2\text{H}_4$  ». <sup>112,113</sup> Un certain nombre de revues traitent le sujet des ligands redox-actifs en détail.<sup>114-116</sup> La plupart des publications ne font pas de distinction entre ligands non-innocents et redox-actifs,<sup>116</sup> mais des distinctions ont été faites dans certains cas.<sup>117</sup>

### I.3.2. Ligands redox-actifs dans la nature, la galactose oxydase

L'utilisation des complexes à base de ligands redox-actifs comme catalyseurs s'inspire des réactions enzymatiques de certaines métalloprotéines. Ces complexes permettent de contourner la chimie à 1 e<sup>-</sup> en réalisant des transformations multiélectroniques en faisant participer le métal et le ligand.<sup>115,116,118</sup> L'un des exemples les mieux compris est la galactose oxydase (GAO) qui est une métalloprotéine de Cu qui catalyse l'oxydation à 2 e<sup>-</sup> des alcools primaires du galactose en aldéhydes (Schéma I-12).<sup>116,119</sup> Ce mécanisme fait intervenir une espèce inactive qui est un Cu<sup>II</sup> coordonné à ligand tyrosine 272 (Tyr<sup>272</sup>) modifié (**36**). Ce dernier subit une oxydation centrée sur le ligand pour générer un radical tyrosyle modifié, de type phénoxy, et qui est l'espèce active (**37**). Cette étape est importante pour l'abstraction de l'hydrogène en position alpha de l'alcool primaire. Par conséquent, l'alcool s'oxyde à 2 e<sup>-</sup> en aldéhyde et la métalloprotéine se réduit à 2 e<sup>-</sup> pour générer **38**. Lors de cette réduction, le Cu<sup>II</sup> se réduit à 1 e<sup>-</sup> en Cu<sup>I</sup> et le ligand Tyr<sup>272</sup> se réduit aussi à 1 e<sup>-</sup>. La forme active initiale (**36**) est régénérée grâce à la réduction du O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

De nombreux mimes de la GAO, basés sur la présence d'un radical phénoxy sur le ligand, ont été développés par les groupes de Wieghardt et Stack,<sup>120-123</sup> suivi d'autres groupes.<sup>124-127</sup> Cet exemple montre bien la synergie entre le métal et le ligand et c'est la raison pour laquelle les complexes à base de ligands redox-actifs sont utilisés dans le domaine de la catalyse coopérative.<sup>128</sup>



**Schéma I-12.** Mécanisme de l'oxydation des alcools primaires en aldéhyde par la métalloprotéine galactose oxydase qui possède un complexe de cuivre à base de ligands redox-actifs. Tyr : tyrosine ; Cys : cystéine.

### I.3.3. Comment déterminer la nature électronique des ligands redox-actifs ?

Lors de l'oxydation ou de la réduction d'un complexe à base de ligands redox-actifs, le métal ou/et le ligand peut subir ces événements d'oxydoréduction. Il existe des méthodes expérimentales modernes et théorique qui permettent de lever les ambiguïtés créées par les ligands redox-actifs et permettent donc d'identifier leurs états redox.

Les longueurs de liaisons des ligands redox-actifs dans un complexe donnent accès à la nature de cette liaison, qui peut être soit simple (**39**), double (**41**) ou intermédiaire (**40**). Les valeurs de ces longueurs de liaisons sont déterminées grâce à la structure obtenue par diffraction des rayons X et permettent

l'attribution de l'état redox du ligand. Comme représenté dans le Schéma I-13, les longueurs des liaisons (en Å) sont affectées par l'état redox du ligand.<sup>129</sup>



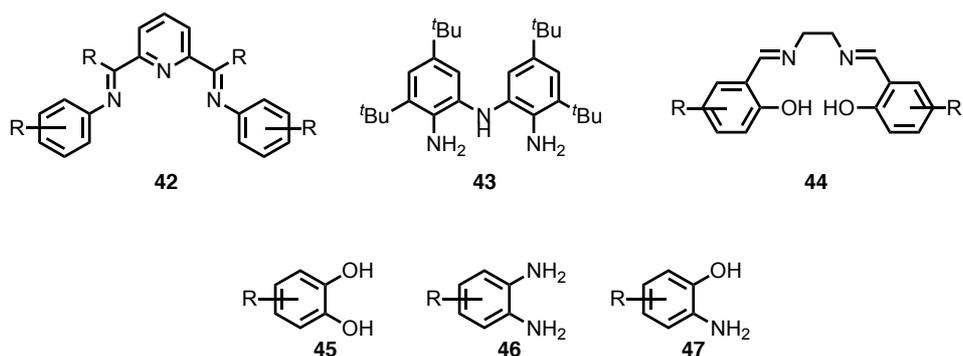
**Schéma I-13.** Influence de l'état redox sur les longueurs des liaisons (en Å).<sup>129</sup>

Un électron non-apparié possède des propriétés magnétiques en raison de son moment angulaire intrinsèque, connu sous le nom de « spin de l'électron ». Dans un champ magnétique, le spin de l'électron a tendance à s'aligner de manière parallèle ou antiparallèle au champ magnétique externe appliqué. Deux techniques spectroscopiques permettent de sonder les espèces paramagnétiques : la RPE (résonance paramagnétique électronique) et le SQUID (superconducting quantum interference device). La spectroscopie RPE<sup>130</sup> est fondée sur l'absorption des micro-ondes par une espèce paramagnétique lorsqu'elle est placée dans un champ magnétique. Pour une espèce paramagnétique donnée, l'absorption des micro-ondes se produit à des fréquences et à des champs magnétiques spécifiques, qui dépendent du type de l'espèce paramagnétique, selon la relation :  $h\nu = g\beta B$  ( $h$  = constante de Planck ;  $\nu$  = fréquence ; le facteur  $g$  = une constante qui dépend de la nature du radical ;  $\beta$  = magnéton de Bohr ; et  $B$  = champ magnétique appliqué). La valeur du tenseur  $g$  est liée à la nature du radical. Pour un électron libre,  $g_e = 2,0023$ , cette dernière diverge un peu lorsque le radical est centré sur le ligand (faible couplage spin-orbite) et elle diverge énormément lorsque l'électron célibataire est sur un métal à cause de leur fort couplage spin-orbite. Les mesures de susceptibilité magnétique à l'aide d'un magnétomètre SQUID donne le nombre d'électrons non-appariés ainsi que le type de couplage entre ces électrons. Les calculs DFT permettent de savoir où est la densité électronique dans un complexe et donc donne une idée sur son état redox.

La spectroscopie UV-Vis permet de sonder les transitions électroniques qui ne sont pas les mêmes en fonction de l'état redox du ligand. Comme montré dans le Chapitre II, les différents états redox des ligands donnent des spectres UV-Vis différents. Enfin, la voltammétrie cyclique permet de savoir le nombre d'états redox ainsi que leurs potentiels, mais ne permet pas de savoir si l'oxydation ou la réduction est ligand-centrée ou métal-centrée.

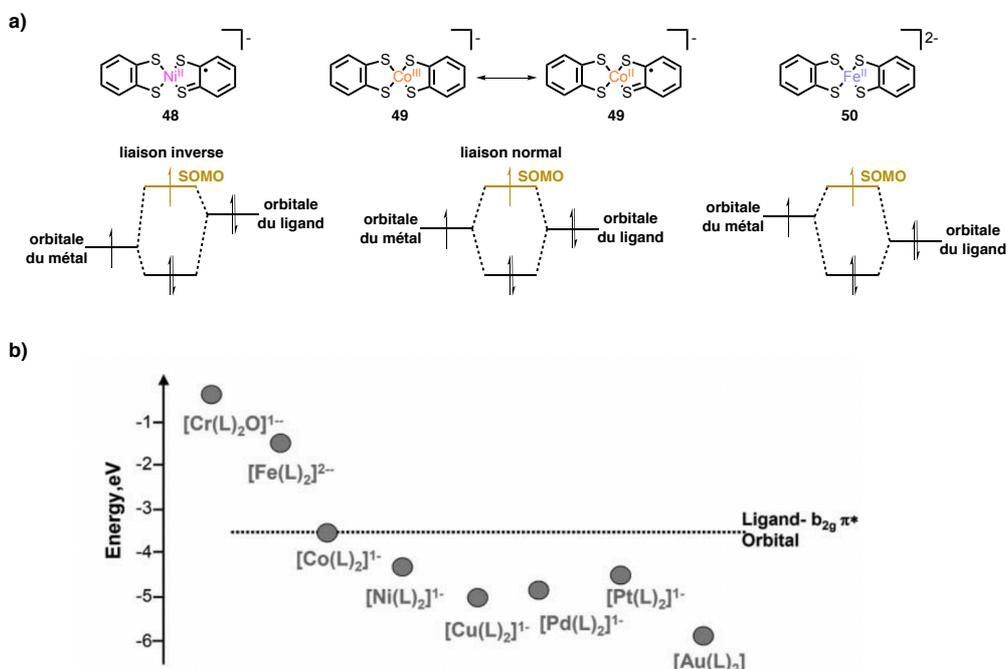
#### I.3.4. Quelques ligands redox-actifs

Dans le Schéma I-11, nous retrouvons quelques ligands redox-actifs connus à l'heure actuelle comme les bis(imino)pyridines (**42**),<sup>131,132</sup> les diarylamines (**43**),<sup>133,134</sup> les salines (**44**) et leurs dérivés,<sup>135-138</sup> les *o*-catéchols (**45**),<sup>139,140</sup> les *o*-phénylènediamines (**46**)<sup>141,142</sup> et les *o*-aminophénols (**47**).<sup>143,144</sup> La stabilisation de ces ligands est due à leurs structures  $\pi$ -conjuguées étendues. Nous nous sommes intéressés au ligand *o*-aminophénol (**47**) au cours de cette thèse.



**Schéma I-11.** Structures de quelques ligands redox-actifs.

Il n'existe pas de critères qui permettent l'ingénierie d'un comportement redox-actif d'un ligand dans un complexe donné. En revanche, une étude par Wieghardt sur des complexes à base de ligands dithiolènes (Schéma I-12) a mis en évidence que la charge nucléaire effective du métal influence la proximité énergétique des orbitales du ligand et le métal, ce qui influence le caractère redox actif des ligands dans un complexe donné.<sup>129</sup> Le Schéma I-12b résume l'énergie calculée de l'orbitale  $d_{xz}$  du métal par rapport à l'énergie de l'orbitale  $\pi^*-b_{2g}$  du ligand pour les différents complexes étudiés. Ils ont observé une diminution du caractère radicalaire lors du passage du complexe Au au complexe Ni. Ils ont attribué cette observation à la variation des énergies des orbitales du métal par rapport à celles du ligand, qui à son tour dépend la charge effective qui influence la position énergétique des orbitales de l'ion métallique. L'orbitale  $d_{xz}$  de l'or dans  $Au^{III}(L^2-)(L^-)$  est située très bas en raison de la charge nucléaire effective élevée de l'ion  $Au^{III}$  de sorte que la SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) possède un caractère ligand maximal ( $\sim 60\%$  de caractère S 3p). Pour les métaux qui présentent une forte charge effective comme que le nickel (**48**), l'énergie des orbitales du ligand se situe au-dessus du niveau d'énergie des orbitales d du métal. La SOMO est issue d'une forte contribution du ligand et donc une inversion des niveaux d'énergie peut avoir lieu et qui est le cas dans cet article (Schéma I-12a).



**Schéma I-12. a)** Structures de quelques complexes (**48-50**) étudiés dans l'article de Wieghardt ainsi qu'une représentation schématique des orbitales pour les complexes de Co et Ni.<sup>129</sup> Le schéma est adapté de la référence.<sup>145</sup> ; **b)** Énergie calculée de l'orbitale  $d_{xz}$  du métal par rapport à l'énergie de l'orbitale  $\pi^*-b_{2g}$  du ligand pour les différents complexes. La Figure provient de la référence.<sup>129</sup>

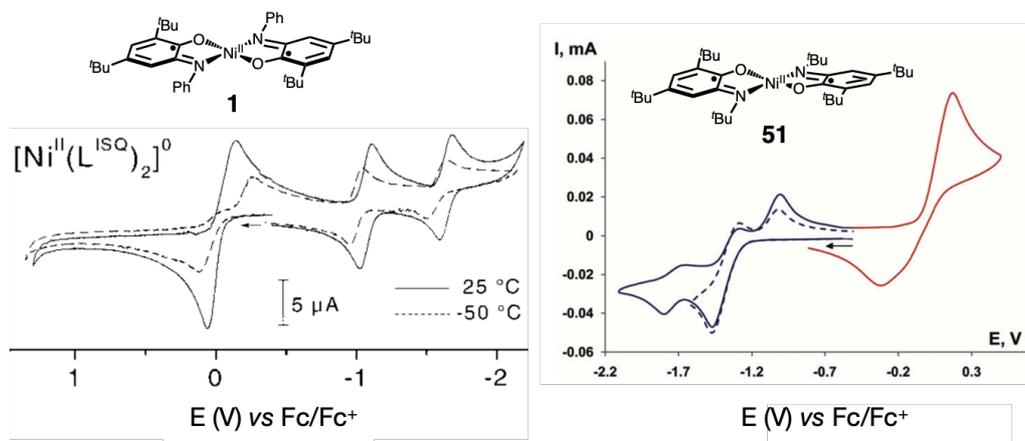
Les orbitales du métal et celles du ligand dans un complexe qui possède des ligands redox-actifs sont proches énergétiquement et ceci résulte en une SOMO qui a une contribution du métal et du ligand. En effet, dans le complexe de cobalt (**49**), l'orbitale  $d_{xz}$  est située à une énergie comparable à celle de l'orbitale du ligand, ce qui en fait une SOMO avec un caractère métal-ligand (45 % du caractère S 3p du ligand). En conséquence, l'état d'oxydation du cobalt ne peut pas être attribué sans ambiguïté et le complexe est représenté sous forme de deux tautomères de valence (**49**, Schéma I-12).

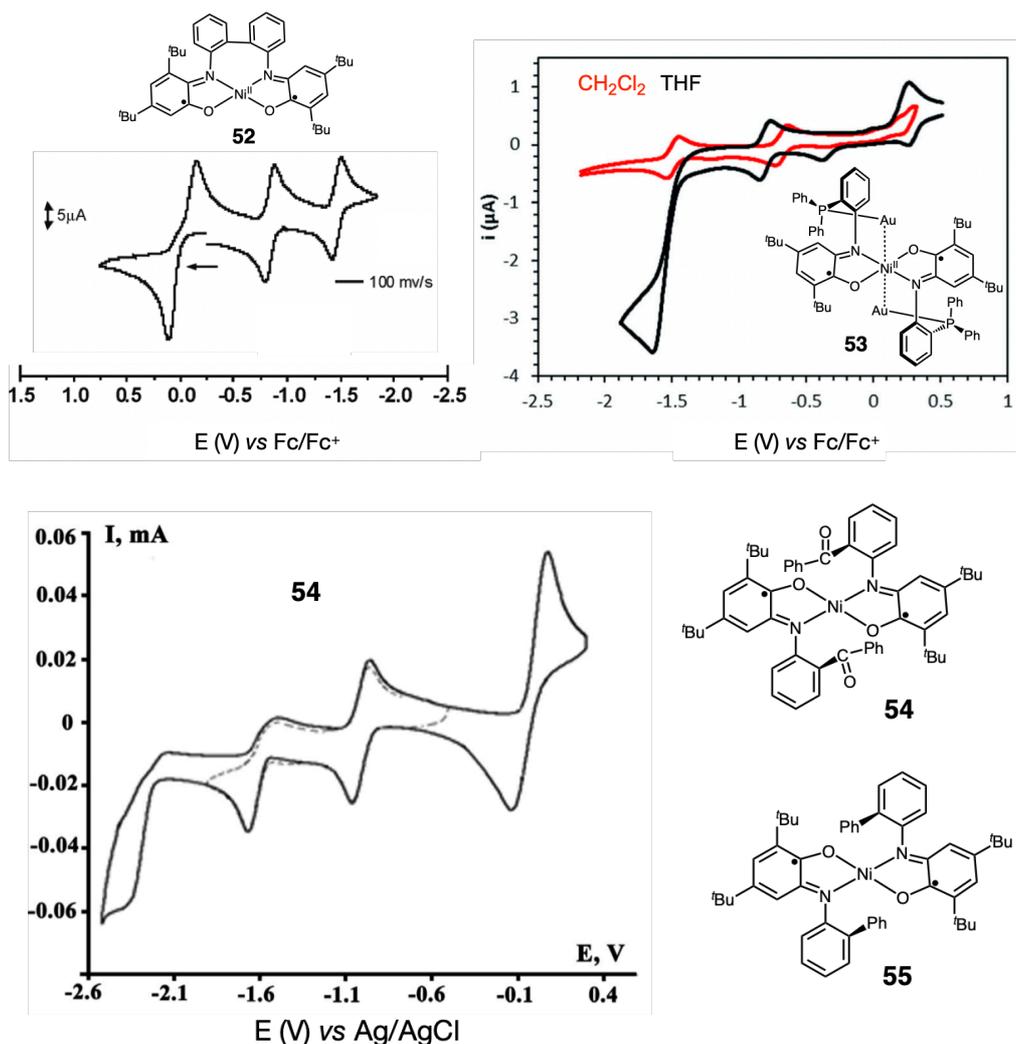
Pour le complexe de Fe (**50**), les processus d'oxydoréduction sont métal-centrés car l'orbitale  $d_{xz}$  du métal est à une énergie plus élevée que celle du ligand (Schéma I-12).

### I.3.5. Complexes de nickel à base de ligands *o*-iminobenzosemiquinonates

Plusieurs complexes de nickel avec des ligands *o*-iminobenzosemiquinonates ont été reportés (Schéma I-13) mais qui n'ont pas tous les mêmes propriétés électrochimiques. Nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse au complexe **1** qui a été reporté par Wieghardt et possède une vague à 2  $e^-$  en oxydation en présence de  $PF_6^-$  (voir le Chapitre II).<sup>146</sup> Le complexe **51** a été reporté par Ershova *et al.*, ce dernier possède une vague à 2  $e^-$  en oxydation signifiant que ses potentiels sont soit inversés ou compressés.<sup>147</sup> En revanche, l'ordre des potentiels de ce complexe (**51**) ainsi que les autres complexes mentionnés ici n'est pas discuté par les auteurs. Mukherjee *et al.* ont reporté un complexe de nickel (**52**) à base d'un ligand tétradentate *N,N'*-bis(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphényl)-2,2'-diaminobiphényl qui possède une vague à 2  $e^-$  en oxydation.<sup>148</sup> Dans une étude effectuée par Broere *et al.* nous remarquons que dans un complexe trinuclear  $Au_2Ni$  **53** (Schéma I-13), les deux vagues à 1  $e^-$  deviennent une seule vague à 2  $e^-$  après passage du THF au  $CH_2Cl_2$  qui est un solvant plus polaire.<sup>149</sup> Cependant, le même complexe sans Au (**56**, Schéma I-14), possède un ordre normal des potentiels avec deux vagues à 1  $e^-$  chacune en oxydation.<sup>149</sup> L'inversion ou la compression des potentiels dans **53** est donc due à la présence de Au. Les complexes **54** et **55** ont été reportés par Piskunov *et al.*<sup>150</sup> Comme le montre la CV du complexe **54** dans le Schéma I-13, ce dernier possède une vague à 2  $e^-$  en oxydation située à 0,04 V vs  $Fc/Fc^+$ . Les auteurs ont précisé que le complexe **55** possède aussi une vague à 2  $e^-$  en oxydation située à 0,05 V vs  $Fc/Fc^+$  mais n'ont pas reporté la CV de ce dernier. Contrairement à **54** et **55**, les analogues à base de Cu possèdent deux vagues à 1  $e^-$  en oxydation et donc un ordre normal des potentiels.<sup>151</sup> Les auteurs suggèrent que la vague biélectronique est due à un processus rapide de TE (RIET : Redox-Induced Electron Transfer) qui facilite le 2<sup>nd</sup> TE. Nous verrons dans les Chapitres II et III que ceci n'est pas la raison à l'origine de la vague à 2  $e^-$  observée dans ces complexes.

#### Complexes possédants des potentiels inversés ou compressés



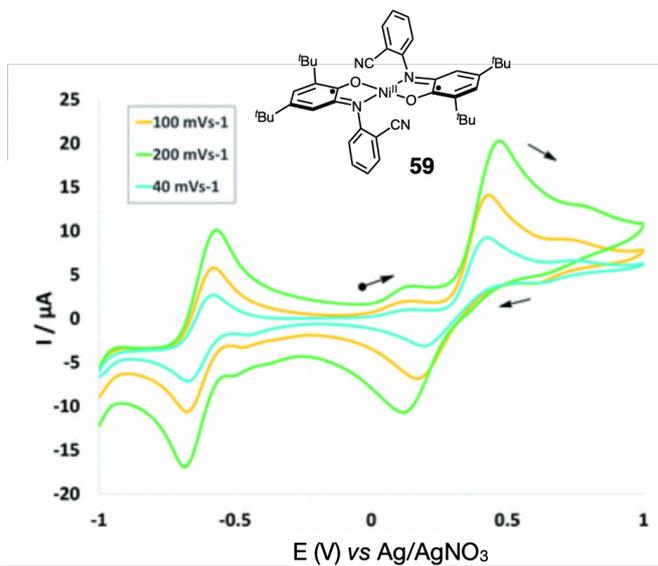
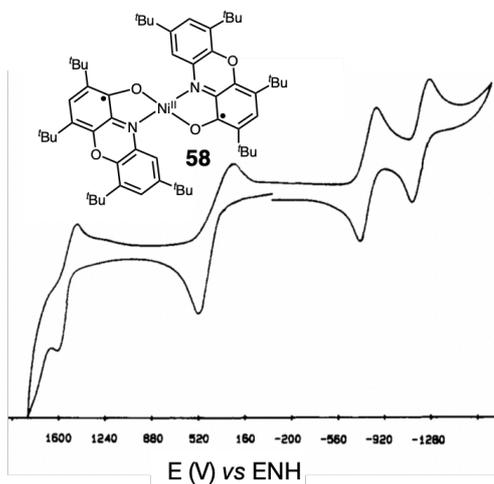
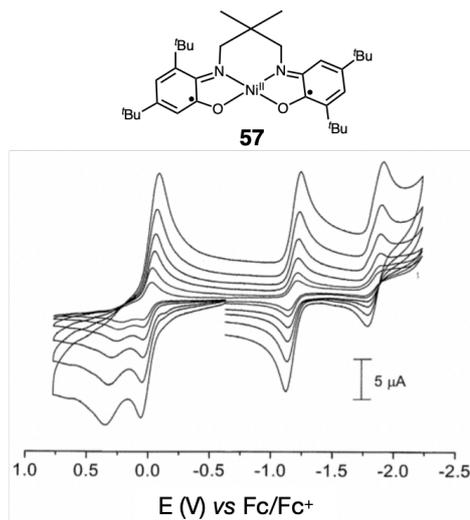
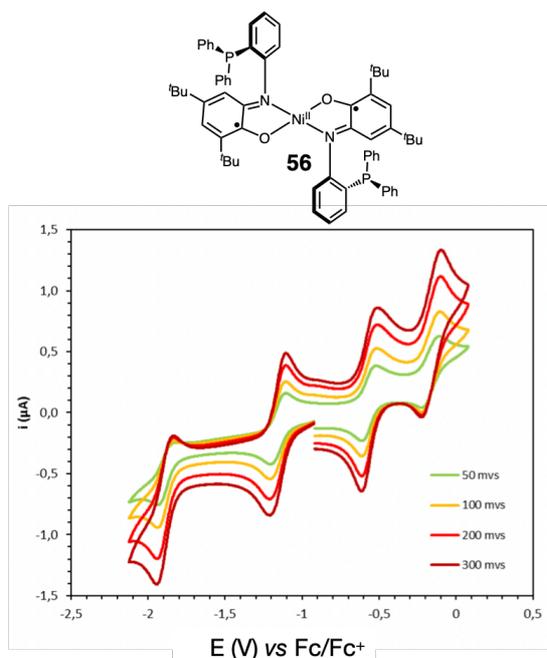


**Schéma I-13.** Structures des complexes de Ni à base de ligands *o*-iminobenzosemiquinonates possédants des potentiels inversés ou compressés : **50** (CV dans 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à ta et 200 mV/s),<sup>146</sup> **51** (CV de 2 mM de **51** dans 0,1 M TBAClO<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à ta et 200 mV/s),<sup>147</sup> **52** (CV dans 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à ta et 100 mV/s),<sup>148</sup> **53** (CV de 1 mM de **53** avec 0,1 M TBAPF<sub>6</sub> à ta et 100 mV/s dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (courbe rouge) et THF (courbe noire)),<sup>149</sup> **54** (CV de 3 mM de **54** dans 0,1 M TBAClO<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à ta)<sup>150</sup> et **55**.<sup>150</sup> Les voltammogrammes cycliques proviennent des références mentionnées pour chaque complexe.

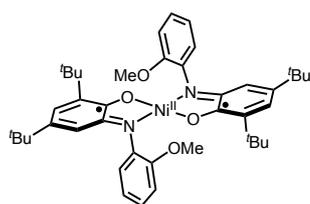
Le complexe **57** (Schéma I-14) a été synthétisé et étudié par le groupe de Wieghardt et possède deux vagues en oxydation qui ne sont pas bien séparées autour de 0,26 V vs Fc/Fc<sup>+</sup> correspondant donc à un ordre normal des potentiels.<sup>152</sup> La CV de ce dernier ressemble à celle du complexe **1** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBABAr<sup>F</sup><sub>4</sub> (Section II.1). Le complexe devrait donc avoir des potentiels inversés dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBACl comme dans le cas de **1** (voir les chapitres II et III). Le groupe de Pierpont a reporté un complexe de nickel possédant un ligand phénoxyl (**58**) qui possède deux vagues à 1 e<sup>-</sup> en oxydation à 0,432 V vs ENH et 1,524 V vs ENH.<sup>153</sup> Nasibipour *et al.* ont reporté un complexe de nickel (**59**) qui effectue la réaction d'homocouplage des dérivés du phénylacétylène. Ce dernier subit deux processus quasi-réversibles en oxydation à 1 e<sup>-</sup> et qui sont ligand-centrés.<sup>154</sup> La CV du complexe **60** a été rapportée par A. Mukherjee et R. Mukherjee, et montre deux vagues à 1 e<sup>-</sup> qui sont très proches dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAPF<sub>6</sub>,<sup>155</sup> nous nous attendions donc à avoir une inversion des potentiels en présence de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBACl comme dans le cas de **1** (voir les chapitres II et III). Les auteurs n'ont pas pu caractériser la forme intermédiaire du complexe [**60**]<sup>+</sup> en la générant par électrolyse et ont obtenu directement la forme doublement oxydée [**60**]<sup>2+</sup>. Le complexe **61** possède aussi deux vagues monoélectroniques en oxydation.<sup>156</sup>

Certains complexes de nickel (**62**,<sup>157</sup> **63**,<sup>157</sup> **64**<sup>146</sup> et **65**<sup>158</sup>) ont été rapportés mais leurs comportements électrochimiques n'ont pas été discutés. Les exemples ci-dessus montrent que la fonctionnalisation du ligand *o*-iminobenzosemiquinonate influence fortement l'ordre des potentiels redox. Les autres complexes de Ni à base de ligands *o*-iminobenzosemiquinonates (et avec d'autres métaux) sont résumés dans la revue de Poddel'sky.<sup>143</sup>

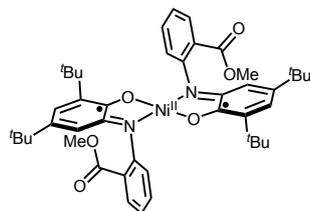
**a) Complexes possédant un ordre normal des potentiels :**



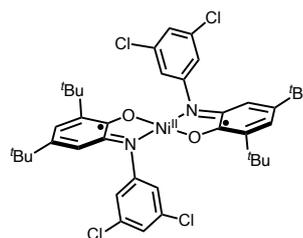
### b) Complexes dont la CV n'a pas été reportée :



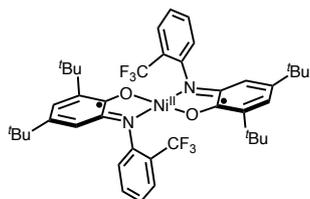
62



63



64

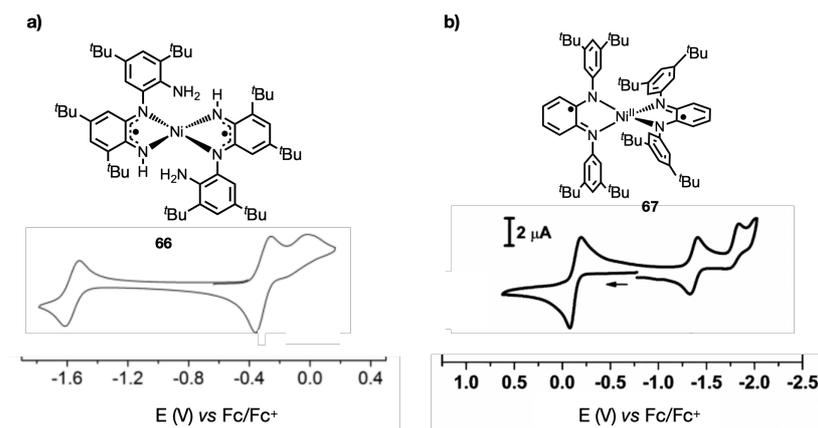


65

**Schéma I-14. a)** Structures des complexes de Ni à base de ligands *o*-iminobenzosemiquinonates possédant un ordre normal des potentiels : **56** (CV de 1 mM de **56** avec 0,1 M TBAPF<sub>6</sub> à ta dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à plusieurs vitesses de balayage),<sup>149</sup> **57** (CV avec 0,1 M TBAPF<sub>6</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 20 °C et à 100 mV/s),<sup>152</sup> **58** (CV dans TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 100 mV/s),<sup>153</sup> **59** (CV de 1 mM de **59** dans 0,1 M TBAClO<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à ta et à 40, 100, 200 mV/s),<sup>154</sup> **60** (CV de 1 mM de **60** dans 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 298 K et à 100 mV/s),<sup>155</sup> **61** (CV dans 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 233 K et 298 K à 100 mV/s).<sup>156</sup> ; **b)** Structures des complexes de Ni à base de ligands *o*-iminobenzosemiquinonates dont la CV n'a pas été reportée : **62**,<sup>157</sup> **63**,<sup>157</sup> **64**<sup>146</sup> et **65**.<sup>158</sup> Les voltammogrammes cycliques proviennent des références mentionnées pour chaque complexe.

### I.3.6. Complexes de nickel à base de ligands *o*-diaminobenzènes

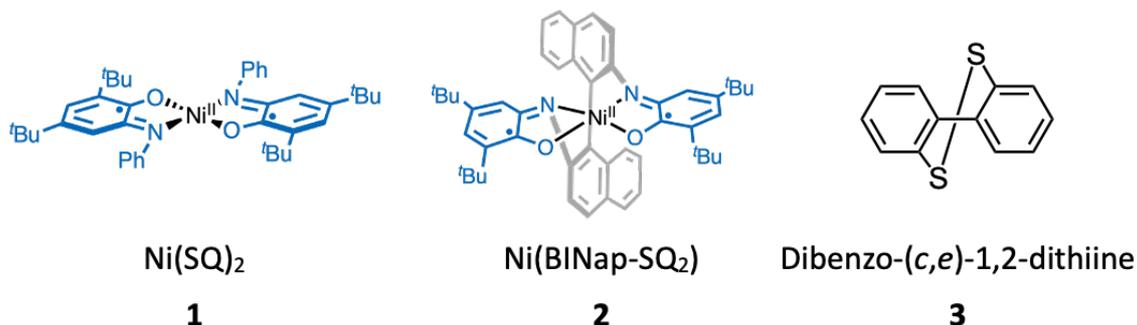
Un comportement à 2 e<sup>-</sup> a été donc observé dans plusieurs complexes de nickel possédant des ligands *o*-iminobenzosemiquinonates (section I.3.5.). D'autres part, les complexes de nickel à base de ligands *o*-diaminobenzène (**46**, Schéma I-11) possèdent principalement des vagues à 1 e<sup>-</sup> et donc un ordre normal des potentiels.<sup>159-161</sup> Nous avons trouvé un complexe de nickel à base de ligands bis(2-amino-3,5-*di-tert*-butylphényl) amine (**66**, Schéma I-15a) qui a été étudié par Leconte *et al.* et possède un comportement à 2 e<sup>-</sup> lors de l'oxydation. Ils ont montré que le complexe possède deux vagues à 1 e<sup>-</sup> dans ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et PF<sub>6</sub><sup>-</sup> avec  $E_{1/2}^1 = -0,31 \text{ V vs Fc/Fc}^+$  et  $E_{1/2}^2 = 0,02 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ ,  $E_{1/2}^1 = -0,29 \text{ V vs Fc/Fc}^+$  et  $E_{1/2}^2 = 0 \text{ V vs Fc/Fc}^+$  respectivement (ordre des potentiels), mais qu'une seule vague à 2 e<sup>-</sup> en présence de BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> avec  $E_{1/2} = -0,34 \text{ V vs Fc/Fc}^+$  (inversion ou compression des potentiels) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>95</sup> Chlopek *et al.* ont reporté un complexe de nickel contenant deux ligands *o*-diiminobenzosemiquinonates (**67**) qui possède une vague biélectronique en oxydation.<sup>162</sup> L'analogue de **67** à base de Pd possède aussi une vague à 2 e<sup>-</sup> mais en sa réduction.<sup>162</sup>



**Schéma I-15.** a) Structure du complexe **66** ainsi que sa CV (0,5 mM de complexe, 0,1 M TBAX dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 298 K et à 100 mV/s).<sup>95</sup> ; b) Structure du complexe **67** ainsi que sa CV (0,1 M TBAPF<sub>6</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 20 °C et à 200 mV/s).<sup>162</sup> Les voltammogrammes cycliques proviennent des références mentionnées pour chaque complexe.

#### I.4. Conclusion et objectifs de la thèse

Les travaux de cette thèse reposent sur un concept bioinspiré qui est le processus de bifurcation électronique nécessitant un donneur électronique (quinone ou flavine) qui possède des potentiels inversés. L'ordre des potentiels ainsi que l'étendue de l'inversion des flavines bifurquantes dépendent de leurs environnements. Plusieurs études ont montré qu'il est possible de contrôler l'ordre des potentiels en dehors du cadre de la biologie et avec des molécules organiques ou des complexes organométalliques en jouant sur leurs milieux (solvant, contre-ions, etc...). Aucune machine moléculaire de BE artificielle n'a été développée à ce jour à cause du manque d'études poussées sur l'inversion des potentiels. En effet, la plupart des études modulent l'ordre des potentiels d'une molécule donnée par voltammétrie cyclique et s'arrêtent à ce stade. Les quinones et les flavines bifurquantes sont des molécules organiques redox-actives et notre laboratoire est spécialisé dans ce domaine. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à trois molécules redox-actives **1**, **2** et **3** (Schéma I-16). Nous étudierons le contrôle de l'ordre des potentiels dans les complexes **1** et **2**, puis, l'effet de l'ordre des potentiels sur la réactivité de **1** ainsi que la caractérisation de son état intermédiaire qui n'a jamais été caractérisé. Nous nous intéresserons ensuite à la réactivité des molécules issues des réactions étudiées dans les chapitres II et III. Enfin, dans l'optique de développer un système de bifurcation électronique artificiel, nous étudierons **1** (conditions où les potentiels sont très inversés) et **3** (possède des potentiels très inversés) en tant que donneurs électroniques. Les objectifs de la thèse sont détaillés dans l'introduction générale.



**Schéma I-16.** Structures des molécules étudiées au cours de cette thèse.

## I.5. Références

- (1) Schäfer, G. Membrane-Associated Energy Transduction in Bacteria and Archaea. In *Encyclopedia of Biological Chemistry (Second Edition)*; Lennarz, W. J., Lane, M. D., Eds.; Academic Press: Waltham, 2013; pp 28–35. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-378630-2.00207-3>.
- (2) Schoelmerich, M. C.; Katsyv, A.; Dönig, J.; Hackmann, T. J.; Müller, V. Energy Conservation Involving 2 Respiratory Circuits. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2020**, *117* (2), 1167–1173. <https://doi.org/10.1073/pnas.1914939117>.
- (3) Peters, J. W.; Miller, A.-F.; Jones, A. K.; King, P. W.; Adams, M. W. Electron Bifurcation. *Current Opinion in Chemical Biology* **2016**, *31*, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2016.03.007>.
- (4) Herrmann, G.; Jayamani, E.; Mai, G.; Buckel, W. Energy Conservation via Electron-Transferring Flavoprotein in Anaerobic Bacteria. *Journal of Bacteriology* **2008**, *190* (3), 784–791. <https://doi.org/10.1128/JB.01422-07>.
- (5) Dunn, J.; Grider, M. H. Physiology, Adenosine Triphosphate. In *StatPearls*; StatPearls Publishing: Treasure Island (FL), 2022.
- (6) Buckel, W.; Thauer, R. K. Energy Conservation via Electron Bifurcating Ferredoxin Reduction and Proton/Na<sup>+</sup> Translocating Ferredoxin Oxidation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2013**, *1827* (2), 94–113. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2012.07.002>.
- (7) Brandão, F. G. S. L.; Plenio, M. B. Entanglement Theory and the Second Law of Thermodynamics. *Nature Phys* **2008**, *4* (11), 873–877. <https://doi.org/10.1038/nphys1100>.
- (8) Perrot, P.; Perrot, P. *A to Z of Thermodynamics*; Oxford University Press: Oxford, New York, 1998.
- (9) Buckel, W.; Thauer, R. K. Flavin-Based Electron Bifurcation, Ferredoxin, Flavodoxin, and Anaerobic Respiration With Protons (Ech) or NAD<sup>+</sup> (Rnf) as Electron Acceptors: A Historical Review. *Frontiers in Microbiology* **2018**, *9*.
- (10) Definition of bifurcate | Dictionary.com. [www.dictionary.com. https://www.dictionary.com/browse/bifurcate](https://www.dictionary.com/browse/bifurcate) (accessed 2022-10-22).
- (11) Wikström, M. K. F.; Berden, J. A. Oxidoreduction of Cytochrome b in the Presence of Antimycin. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1972**, *283* (3), 403–420. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(72\)90258-7](https://doi.org/10.1016/0005-2728(72)90258-7).
- (12) Lawford, H. G.; Garland, P. B. Proton Translocation Coupled to Quinol Oxidation in Ox Heart Mitochondria. *Biochemical Journal* **1973**, *136* (3), 711–720. <https://doi.org/10.1042/bj1360711>.
- (13) Papa, S.; Paradies, G. On the Mechanism of Translocation of Pyruvate and Other Monocarboxylic Acids in Rat-Liver Mitochondria. *European Journal of Biochemistry* **1974**, *49* (1), 265–274. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1974.tb03831.x>.
- (14) Mitchell, P. Chemiosmotic Coupling in Oxidative and Photosynthetic Phosphorylation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2011**, *1807* (12), 1507–1538. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2011.09.018>.
- (15) Jormakka, M.; Byrne, B.; Iwata, S. Protonmotive Force Generation by a Redox Loop Mechanism. *FEBS Letters* **2003**, *545* (1), 25–30. [https://doi.org/10.1016/S0014-5793\(03\)00389-2](https://doi.org/10.1016/S0014-5793(03)00389-2).
- (16) Mitchell, P. The Protonmotive Q Cycle: A General Formulation. *FEBS Letters* **1975**, *59* (2), 137–139. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(75\)80359-0](https://doi.org/10.1016/0014-5793(75)80359-0).
- (17) Mitchell, P. Possible Molecular Mechanisms of the Protonmotive Function of Cytochrome Systems. *Journal of Theoretical Biology* **1976**, *62* (2), 327–367. [https://doi.org/10.1016/0022-5193\(76\)90124-7](https://doi.org/10.1016/0022-5193(76)90124-7).
- (18) Mazat, J.-P.; Ransac, S. Le complexe bc1 de la chaîne respiratoire mitochondriale fonctionne selon l'hypothèse du cycle Q de Mitchell - La preuve par une approche stochastique ? *Med Sci (Paris)* **2010**, *26* (12), 1079–1086. <https://doi.org/10.1051/medsci/201026121079>.
- (19) Buckel, W.; Thauer, R. K. Flavin-Based Electron Bifurcation, A New Mechanism of Biological Energy Coupling. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (7), 3862–3886. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00707>.
- (20) Poudel, S.; Dunham, E. C.; Lindsay, M. R.; Amenabar, M. J.; Fones, E. M.; Colman, D. R.; Boyd, E. S. Origin and Evolution of Flavin-Based Electron Bifurcating Enzymes. *Frontiers in Microbiology* **2018**, *9*.
- (21) Yuly, J. L.; Lubner, C. E.; Zhang, P.; Beratan, D. N.; Peters, J. W. Electron Bifurcation: Progress and Grand Challenges. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (79), 11823–11832. <https://doi.org/10.1039/C9CC05611D>.
- (22) Kayastha, K.; Vitt, S.; Buckel, W.; Ermler, U. Flavins in the Electron Bifurcation Process. *Archives of Biochemistry and Biophysics* **2021**, *701*, 108796. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2021.108796>.
- (23) Das, A.; Hessin, C.; Ren, Y.; Desage-El Murr, M. Biological Concepts for Catalysis and Reactivity: Empowering Bioinspiration. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (23), 8840–8867. <https://doi.org/10.1039/D0CS00914H>.

- (24) Bergdoll, L.; ten Brink, F.; Nitschke, W.; Picot, D.; Baymann, F. From Low- to High-Potential Bioenergetic Chains: Thermodynamic Constraints of Q-Cycle Function. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2016**, *1857* (9), 1569–1579. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2016.06.006>.
- (25) Brandt, U. Energy Conservation by Bifurcated Electron-Transfer in the Cytochrome-Bc1 Complex. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1996**, *1275* (1), 41–46. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(96\)00048-5](https://doi.org/10.1016/0005-2728(96)00048-5).
- (26) Tikhonov, A. N. The Cytochrome B6 Complex at the Crossroad of Photosynthetic Electron Transport Pathways. *Plant Physiol. Biochem.* **2014**, *81*, 163–183. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.12.011>.
- (27) Crofts, A. R.; Hong, S.; Wilson, C.; Burton, R.; Victoria, D.; Harrison, C.; Schulten, K. The Mechanism of Ubiquinol Oxidation at the Qo-Site of the Cytochrome Bc1 Complex. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2013**, *1827* (11), 1362–1377. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2013.01.009>.
- (28) Baymann, F.; Schoepp-Cothenet, B.; Duval, S.; Guiral, M.; Brugna, M.; Baffert, C.; Russell, M. J.; Nitschke, W. On the Natural History of Flavin-Based Electron Bifurcation. *Front. Microbiol.* **2018**, *9*, 1357. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01357>.
- (29) Marcus, R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24* (5), 966–978. <https://doi.org/10.1063/1.1742723>.
- (30) Thauer, R. K.; Kaster, A.-K.; Seedorf, H.; Buckel, W.; Hedderich, R. Methanogenic Archaea: Ecologically Relevant Differences in Energy Conservation. *Nat Rev Microbiol* **2008**, *6* (8), 579–591. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1931>.
- (31) Losey, N. A.; Mus, F.; Peters, J. W.; Le, H. M.; McInerney, M. J. Syntrophomonas Wolfei Uses an NADH-Dependent, Ferredoxin-Independent [FeFe]-Hydrogenase To Reoxidize NADH. *Appl Environ Microbiol* **2017**, *83* (20), e01335-17. <https://doi.org/10.1128/AEM.01335-17>.
- (32) Peters, J. W.; Beratan, D. N.; Schut, G. J.; Adams, M. W. W. On the Nature of Organic and Inorganic Centers That Bifurcate Electrons, Coupling Exergonic and Endergonic Oxidation–Reduction Reactions. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (33), 4091–4099. <https://doi.org/10.1039/C8CC01530A>.
- (33) Peters, J. W.; Beratan, D. N.; Bothner, B.; Dyer, R. B.; Harwood, C. S.; Heiden, Z. M.; Hille, R.; Jones, A. K.; King, P. W.; Lu, Y.; Lubner, C. E.; Minteer, S. D.; Mulder, D. W.; Raugei, S.; Schut, G. J.; Seefeldt, L. C.; Tokmina-Lukaszewska, M.; Zadovnyy, O. A.; Zhang, P.; Adams, M. W. A New Era for Electron Bifurcation. *Current Opinion in Chemical Biology* **2018**, *47*, 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2018.07.026>.
- (34) Baffert, C.; Kpebe, A.; Avilan, L.; Brugna, M. Hydrogenases and H<sub>2</sub> Metabolism in Sulfate-Reducing Bacteria of the Desulfovibrio Genus. *Adv Microb Physiol* **2019**, *74*, 143–189. <https://doi.org/10.1016/bs.ampbs.2019.03.001>.
- (35) Ledbetter, R. N.; Garcia Costas, A. M.; Lubner, C. E.; Mulder, D. W.; Tokmina-Lukaszewska, M.; Artz, J. H.; Patterson, A.; Magnuson, T. S.; Jay, Z. J.; Duan, H. D.; Miller, J.; Plunkett, M. H.; Hoben, J. P.; Barney, B. M.; Carlson, R. P.; Miller, A.-F.; Bothner, B.; King, P. W.; Peters, J. W.; Seefeldt, L. C. The Electron Bifurcating FixABCX Protein Complex from Azotobacter Vinelandii: Generation of Low-Potential Reducing Equivalents for Nitrogenase Catalysis. *Biochemistry* **2017**, *56* (32), 4177–4190. <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.7b00389>.
- (36) Lubner, C. E.; Peters, J. W. Electron Bifurcation Makes the Puzzle Pieces Fall Energetically into Place in Methanogenic Energy Conservation. *ChemBioChem* **2017**, *18* (23), 2295–2297. <https://doi.org/10.1002/cbic.201700533>.
- (37) Schut, G. J.; Adams, M. W. W. The Iron-Hydrogenase of Thermotoga Maritima Utilizes Ferredoxin and NADH Synergistically: A New Perspective on Anaerobic Hydrogen Production. *J Bacteriol* **2009**, *191* (13), 4451–4457. <https://doi.org/10.1128/JB.01582-08>.
- (38) Sommer, C.; Adamska-Venkatesh, A.; Pawlak, K.; Birrell, J. A.; Rüdiger, O.; Reijerse, E. J.; Lubitz, W. Proton Coupled Electronic Rearrangement within the H-Cluster as an Essential Step in the Catalytic Cycle of [FeFe] Hydrogenases. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (4), 1440–1443. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12636>.
- (39) Seedorf, H.; Hagemeyer, C. H.; Shima, S.; Thauer, R. K.; Warkentin, E.; Ermler, U. Structure of Coenzyme F<sub>420</sub>H<sub>2</sub> Oxidase (FprA), a Di-Iron Flavoprotein from Methanogenic Archaea Catalyzing the Reduction of O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O. *FEBS J* **2007**, *274* (6), 1588–1599. <https://doi.org/10.1111/j.1742-4658.2007.05706.x>.
- (40) Warkentin, E.; Mamat, B.; Sordel-Klippert, M.; Wicke, M.; Thauer, R. K.; Iwata, M.; Iwata, S.; Ermler, U.; Shima, S. Structures of F<sub>420</sub>H<sub>2</sub>:NADP<sup>+</sup> Oxidoreductase with and without Its Substrates Bound. *The EMBO Journal* **2001**, *20* (23), 6561–6569. <https://doi.org/10.1093/emboj/20.23.6561>.
- (41) Mohamed, A. E.; Ahmed, F. H.; Arulmozhiraja, S.; Lin, C. Y.; Taylor, M. C.; Krausz, E. R.; Jackson, C. J.; Coote, M. L. Protonation State of F<sub>420</sub>H<sub>2</sub> in the Prodrug-Activating Deazaflavin Dependent Nitroreductase (Ddn) from Mycobacterium Tuberculosis. *Mol. Biosyst.* **2016**, *12* (4), 1110–1113. <https://doi.org/10.1039/C6MB00033A>.

- (42) Thamer, W.; Cirpus, I.; Hans, M.; Pierik, A. J.; Selmer, T.; Bill, E.; Linder, D.; Buckel, W. A Two [4Fe-4S]-Cluster-Containing Ferredoxin as an Alternative Electron Donor for 2-Hydroxyglutaryl-CoA Dehydratase from *Acidaminococcus Fermentans*. *Arch Microbiol* **2003**, *179* (3), 197–204. <https://doi.org/10.1007/s00203-003-0517-8>.
- (43) Knight, E.; Hardy, R. W. F. Isolation and Characteristics of Flavodoxin from Nitrogen-Fixing *Clostridium Pasteurianum*. *Journal of Biological Chemistry* **1966**, *241* (12), 2752–2756. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)96528-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)96528-2).
- (44) Hans, M.; Bill, E.; Cirpus, I.; Pierik, A. J.; Hetzel, M.; Alber, D.; Buckel, W. Adenosine Triphosphate-Induced Electron Transfer in 2-Hydroxyglutaryl-CoA Dehydratase from *Acidaminococcus Fermentans*. *Biochemistry* **2002**, *41* (18), 5873–5882. <https://doi.org/10.1021/bi020033m>.
- (45) Evans, D. H. One-Electron and Two-Electron Transfers in Electrochemistry and Homogeneous Solution Reactions. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (7), 2113–2144. <https://doi.org/10.1021/cr068066l>.
- (46) Müller, V.; Chowdhury, N. P.; Basen, M. Electron Bifurcation: A Long-Hidden Energy-Coupling Mechanism. *Annu. Rev. Microbiol.* **2018**, *72* (1), 331–353. <https://doi.org/10.1146/annurev-micro-090816-093440>.
- (47) Nitschke, W.; Russell, M. J. Redox Bifurcations: Mechanisms and Importance to Life Now, and at Its Origin: A Widespread Means of Energy Conversion in Biology Unfolds.... *Bioessays* **2012**, *34* (2), 106–109. <https://doi.org/10.1002/bies.201100134>.
- (48) Zhang, P.; Yuly, J. L.; Lubner, C. E.; Mulder, D. W.; King, P. W.; Peters, J. W.; Beratan, D. N. Electron Bifurcation: Thermodynamics and Kinetics of Two-Electron Brokering in Biological Redox Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (9), 2410–2417. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00327>.
- (49) Efficient and Reversible Electron Bifurcation with Either Normal or Inverted Potentials at the Bifurcating Cofactor. *Chem* **2021**, *7* (7), 1870–1886. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.03.016>.
- (50) Hoben, J. P.; Lubner, C. E.; Ratzloff, M. W.; Schut, G. J.; Nguyen, D. M. N.; Hempel, K. W.; Adams, M. W. W.; King, P. W.; Miller, A.-F. Equilibrium and Ultrafast Kinetic Studies Manipulating Electron Transfer: A Short-Lived Flavin Semiquinone Is Not Sufficient for Electron Bifurcation. *J Biol Chem* **2017**, *292* (34), 14039–14049. <https://doi.org/10.1074/jbc.m117.794214>.
- (51) Zhang, H.; Chobot, S.; Osyczka, A.; Wraight, C. A.; Dutton, P. L.; Moser, C. Quinone and Non-Quinone Redox Couples in Complex III. *J Bioenerg Biomembr* **2008**, *40* (5), 493–499. <https://doi.org/10.1007/s10863-008-9174-6>.
- (52) Lubner, C. E.; Jennings, D. P.; Mulder, D. W.; Schut, G. J.; Zadvornyy, O. A.; Hoben, J. P.; Tokmina-Lukaszewska, M.; Berry, L.; Nguyen, D. M.; Lipscomb, G. L.; Bothner, B.; Jones, A. K.; Miller, A.-F.; King, P. W.; Adams, M. W. W.; Peters, J. W. Mechanistic Insights into Energy Conservation by Flavin-Based Electron Bifurcation. *Nat Chem Biol* **2017**, *13* (6), 655–659. <https://doi.org/10.1038/nchembio.2348>.
- (53) Marcus, R. A.; Sutin, N. Electron Transfers in Chemistry and Biology. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics* **1985**, *811* (3), 265–322. [https://doi.org/10.1016/0304-4173\(85\)90014-X](https://doi.org/10.1016/0304-4173(85)90014-X).
- (54) Kuss-Petermann, M.; S. Wenger, O. Unusual Distance Dependences of Electron Transfer Rates. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (28), 18657–18664. <https://doi.org/10.1039/C6CP03124B>.
- (55) Moser, C. C.; Farid, T. A.; Chobot, S. E.; Dutton, P. L. Electron Tunneling Chains of Mitochondria. *Biochim Biophys Acta* **2006**, *1757* (9–10), 1096–1109. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2006.04.015>.
- (56) Schut, G. J.; Adams, M. W. W. The Iron-Hydrogenase of *Thermotoga Maritima* Utilizes Ferredoxin and NADH Synergistically: A New Perspective on Anaerobic Hydrogen Production. *Journal of Bacteriology* **2009**, *191* (13), 4451–4457. <https://doi.org/10.1128/JB.01582-08>.
- (57) Wagner, T.; Koch, J.; Ermler, U.; Shima, S. Methanogenic Heterodisulfide Reductase (HdrABC-MvhAGD) Uses Two Noncubane [4Fe-4S] Clusters for Reduction. *Science* **2017**, *357* (6352), 699–703. <https://doi.org/10.1126/science.aan0425>.
- (58) Buckel, W. Enzymatic Reactions Involving Ketyls: From a Chemical Curiosity to a General Biochemical Mechanism. *Biochemistry* **2019**, *58* (52), 5221–5233. <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.9b00171>.
- (59) Birch, A. J.; Hinde, A. L.; Radom, L. A Theoretical Approach to the Birch Reduction. Structures and Stabilities of Cyclohexadienes. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (2), 284–289. <https://doi.org/10.1021/ja00392a006>.
- (60) Schoepp-Cothenet, B.; van Lis, R.; Atteia, A.; Baymann, F.; Capowicz, L.; Ducluzeau, A.-L.; Duval, S.; ten Brink, F.; Russell, M. J.; Nitschke, W. On the Universal Core of Bioenergetics. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2013**, *1827* (2), 79–93. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2012.09.005>.
- (61) Martin, W. F.; Bryant, D. A.; Beatty, J. T. A Physiological Perspective on the Origin and Evolution of Photosynthesis. *FEMS Microbiology Reviews* **2018**, *42* (2), 205–231. <https://doi.org/10.1093/femsre/fux056>.
- (62) Sousa, F. L.; Preiner, M.; Martin, W. F. Native Metals, Electron Bifurcation, and CO<sub>2</sub> Reduction in Early

- Biochemical Evolution. *Current Opinion in Microbiology* **2018**, *43*, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.mib.2017.12.010>.
- (63) Crofts, A. R.; Meinhardt, S. W.; Jones, K. R.; Snozzi, M. The Role of the Quinone Pool in the Cyclic Electron-Transfer Chain of *Rhodospseudomonas Sphaeroides* A Modified Q-Cycle Mechanism. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1983**, *723* (2), 202–218. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(83\)90120-2](https://doi.org/10.1016/0005-2728(83)90120-2).
- (64) Koepf, M.; Teillout, A.-L.; Llansola-Portoles, M. J. Artificial Photosynthesis: An Approach for a Sustainable Future. In *Handbook of Ecomaterials*; Martínez, L. M. T., Kharissova, O. V., Kharisov, B. I., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 1–25. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1\\_109-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_109-1).
- (65) Kondratenko, E. V.; Mul, G.; Baltrusaitis, J.; Larrazábal, G. O.; Pérez-Ramírez, J. Status and Perspectives of CO<sub>2</sub> Conversion into Fuels and Chemicals by Catalytic, Photocatalytic and Electrocatalytic Processes. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (11), 3112–3135. <https://doi.org/10.1039/C3EE41272E>.
- (66) *Methanogenic heterodisulfide reductase (HdrABC-MvhAGD) uses two noncubane [4Fe-4S] clusters for reduction* | *Science*. <https://www-science-org.scd-rproxy.u-strasbg.fr/doi/10.1126/science.aan0425> (accessed 2022-11-04).
- (67) Fortage, J.; Peltier, C.; Perruchot, C.; Takemoto, Y.; Teki, Y.; Bedioui, F.; Marvaud, V.; Dupeyre, G.; Pospíšil, L.; Adamo, C.; Hromadová, M.; Ciofini, I.; Lainé, P. P. Single-Step versus Stepwise Two-Electron Reduction of Polyarylpiperidiniums: Insights from the Steric Switching of Redox Potential Compression. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (5), 2691–2705. <https://doi.org/10.1021/ja210024y>.
- (68) Kraiya, C.; Evans, D. H. Investigation of Potential Inversion in the Reduction of 9,10-Dinitroanthracene and 3,6-Dinitrodurene. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *565* (1), 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.09.024>.
- (69) Gruhn, N. E.; Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Studies of the Inner Reorganization Energies of the Cation Radicals of 1,4-Bis(Dimethylamino)Benzene, 9,10-Bis(Dimethylamino)Anthracene, and 3,6-Bis(Dimethylamino)Durene by Photoelectron Spectroscopy and Reinterpretation of the Mechanism of the Electrochemical Oxidation of the Parent Diamines. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (17), 5650–5655. <https://doi.org/10.1021/jp060453b>.
- (70) Hall, G. B.; Kottani, R.; Felton, G. A. N.; Yamamoto, T.; Evans, D. H.; Glass, R. S.; Lichtenberger, D. L. Intramolecular Electron Transfer in Bipyridinium Disulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (10), 4012–4018. <https://doi.org/10.1021/ja500087m>.
- (71) Gruhn, N. E.; Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Studies of Potential Inversion in an Extended Tetrathiafulvalene. *Langmuir* **2006**, *22* (25), 10683–10688. <https://doi.org/10.1021/la0611460>.
- (72) Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Studies of Potential Inversion in the Electrochemical Reduction of 11,11,12,12-Tetracyano-9,10-Anthraquinodimethane and 2,3,5,6-Tetramethyl-7,7,8,8-Tetracyano-1,4-Benzoquinodimethane. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (10), 5155–5160. <https://doi.org/10.1021/jp0573893>.
- (73) Gosset, A.; Wilbraham, L.; Lachmanová, Š. N.; Sokolová, R.; Dupeyre, G.; Tuyères, F.; Ochsenbein, P.; Perruchot, C.; de Rouville, H.-P. J.; Randriamahazaka, H.; Pospíšil, L.; Ciofini, I.; Hromadová, M.; Lainé, P. P. Electron Storage System Based on a Two-Way Inversion of Redox Potentials. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (11), 5162–5176. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12762>.
- (74) Trautwein, R.; Almazahreh, L. R.; Görls, H.; Weigand, W. Steric Effect of the Dithiolato Linker on the Reduction Mechanism of [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>{μ-(XCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CRR'}] Hydrogenase Models (X = S, Se). *Dalton Trans.* **2015**, *44* (43), 18780–18794. <https://doi.org/10.1039/C5DT01387A>.
- (75) Nafady, A.; Chin, T. T.; Geiger, W. E. Manipulating the Electrolyte Medium to Favor Either One-Electron or Two-Electron Oxidation Pathways for (Fulvalendiyl)Dirhodium Complexes. *Organometallics* **2006**, *25* (7), 1654–1663. <https://doi.org/10.1021/om051101e>.
- (76) Lord, R. L.; Schultz, F. A.; Baik, M.-H. Two-Electron Redox Energetics in Ligand-Bridged Dinuclear Molybdenum and Tungsten Complexes. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (10), 4611–4619. <https://doi.org/10.1021/ic100186v>.
- (77) Lord et al. - 2011 - Ring-Slippage and Multielectron Redox Properties o.Pdf.
- (78) Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Oxidation Reactions of a Series of Benzidines: Electrochemical Detection of Dimerization of Cation Radicals and Examples of Potential Inversion Caused by Very Small Steric Effects. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (15), 5805–5811. <https://doi.org/10.1021/jp070801p>.
- (79) Hapiot, P.; Kispert, L. D.; Konovalov, V. V.; Savéant, J.-M. Single Two-Electron Transfers vs Successive One-Electron Transfers in Polyconjugated Systems Illustrated by the Electrochemical Oxidation and Reduction of Carotenoids. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (27), 6669–6677. <https://doi.org/10.1021/ja0106063>.
- (80) Guerro, M.; Carlier, R.; Boubekour, K.; Lorcy, D.; Hapiot, P. Cyclic Vinylogous TTF: A Potential Molecular Clip Triggered by Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (10), 3159–3167.

<https://doi.org/10.1021/ja0289090>.

- (81) Chung, Y.-C.; Tu, Y.-J.; Lu, S.-H.; Hsu, W.-C.; Chiu, K. Y.; Su, Y. O. Redox Potential Inversion by Ionic Hydrogen Bonding between Phenylenediamines and Pyridines. *Org. Lett.* **2011**, *13* (11), 2826–2829. <https://doi.org/10.1021/ol2007764>.
- (82) Richburg, C. S.; Farnum, B. H. Influence of Pyridine on the Multielectron Redox Cycle of Nickel Diethyldithiocarbamate. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (22), 15371–15384. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02430>.
- (83) Cattaneo, M.; Schiewer, C. E.; Schober, A.; Dechert, S.; Siewert, I.; Meyer, F. 2,2'-Bipyridine Equipped with a Disulfide/Dithiol Switch for Coupled Two-Electron and Two-Proton Transfer. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24* (19), 4864–4870. <https://doi.org/10.1002/chem.201705022>.
- (84) Benniston, A. C.; Allen, B. D.; Harriman, A.; Llarena, I.; Rostron, J. P.; Stewart, B. Accessing Molecular Memory via a Disulfide Switch. *New J. Chem.* **2009**, *33* (2), 417–427. <https://doi.org/10.1039/B814676D>.
- (85) Baik, M.-H.; Ziegler, T.; Schauer, C. K. Density Functional Theory Study of Redox Pairs. 1. Dinuclear Iron Complexes That Undergo Multielectron Redox Reactions Accompanied by a Reversible Structural Change. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (38), 9143–9154. <https://doi.org/10.1021/ja993522r>.
- (86) Baik, M.-H.; Schauer, C. K.; Ziegler, T. Density Functional Theory Study of Redox Pairs: 2. Influence of Solvation and Ion-Pair Formation on the Redox Behavior of Cyclooctatetraene and Nitrobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (37), 11167–11181. <https://doi.org/10.1021/ja016905+>.
- (87) Levin, G.; Szwarc, M. Effect of Solvents and Counterions on the Equilibrium and Kinetics of Disproportionation of Tetracenide Radical Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (14), 4211–4216. <https://doi.org/10.1021/ja00430a034>.
- (88) Evans, D. H.; Lehmann, M. W.; Burghart, A.; Little, R. D.; Silvestri, G.; Tallec, A.; Shono, T.; Toftlund, H. Two-Electron Reactions in Organic and Organometallic Electrochemistry. *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 765–774. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.53-0765>.
- (89) LeSuer, R. J.; Buttolph, C.; Geiger, W. E. Comparison of the Conductivity Properties of the Tetrabutylammonium Salt of Tetrakis(Pentafluorophenyl)Borate Anion with Those of Traditional Supporting Electrolyte Anions in Nonaqueous Solvents. *Anal. Chem.* **2004**, *76* (21), 6395–6401. <https://doi.org/10.1021/ac040087x>.
- (90) LeSuer, R. J.; Geiger, W. E. Improved Electrochemistry in Low-Polarity Media Using Tetrakis(Pentafluorophenyl)Borate Salts as Supporting Electrolytes. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (1), 248–250. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000103\)39:1<248::AID-ANIE248>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000103)39:1<248::AID-ANIE248>3.0.CO;2-3).
- (91) Barrière, F.; Geiger, W. E. Use of Weakly Coordinating Anions to Develop an Integrated Approach to the Tuning of  $\Delta E_{1/2}$  Values by Medium Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (12), 3980–3989. <https://doi.org/10.1021/ja058171x>.
- (92) Adams, C. J.; da Costa, R. C.; Edge, R.; Evans, D. H.; Hood, M. F. On the Causes of Potential Inversion in 1,2,4,5-Tetrakis(Amino)Benzenes. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (4), 1168–1178. <https://doi.org/10.1021/jo902411b>.
- (93) Mayer, U.; Gutmann, V.; Gerger, W. The Acceptor Number — A Quantitative Empirical Parameter for the Electrophilic Properties of Solvents. *Monatshefte für Chemie* **1975**, *106* (6), 1235–1257. <https://doi.org/10.1007/BF00913599>.
- (94) Barrière, F.; Camire, N.; Geiger, W. E.; Mueller-Westerhoff, U. T.; Sanders, R. Use of Medium Effects to Tune the  $\Delta E_{1/2}$  Values of Bimetallic and Oligometallic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (25), 7262–7263. <https://doi.org/10.1021/ja020309d>.
- (95) Leconte, N.; Moutet, J.; Constantin, T.; Molton, F.; Philouze, C.; Thomas, F. Coordination Chemistry of the Redox Non-Innocent Ligand Bis(2-amino-3,5-di-*Tert*-butylphenyl)Amine with Group 10 Metal Ions (Ni, Pd, Pt). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (16), 1752–1761. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701448>.
- (96) Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Study of the Effects of Ion Pairing and Activity Coefficients on the Separation in Standard Potentials for Two-Step Reduction of Dinitroaromatics. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (30), 14642–14647. <https://doi.org/10.1021/jp051641p>.
- (97) Evans, D. H.; Hu, K. Inverted Potentials in Two-Electron Processes in Organic Electrochemistry. *Faraday Trans.* **1996**, *92* (20), 3983. <https://doi.org/10.1039/ft9969203983>.
- (98) Costuas, K.; Rigaut, S. Polynuclear Carbon-Rich Organometallic Complexes: Clarification of the Role of the Bridging Ligand in the Redox Properties. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (21), 5643. <https://doi.org/10.1039/c0dt01388a>.
- (99) Lapinte, C. Magnetic Perturbation of the Redox Potentials of Localized and Delocalized Mixed-Valence Complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693* (5), 793–801. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.09.030>.

- (100) Mazumder, Md. M. R.; Burton, A.; Richburg, C. S.; Saha, S.; Cronin, B.; Duin, E.; Farnum, B. H. Controlling One-Electron vs Two-Electron Pathways in the Multi-Electron Redox Cycle of Nickel Diethyldithiocarbamate. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (17), 13388–13399. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01699>.
- (101) Nomrowski, J.; Wenger, O. S. Exploiting Potential Inversion for Photoinduced Multielectron Transfer and Accumulation of Redox Equivalents in a Molecular Heptad. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (16), 5343–5346. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02443>.
- (102) Evans, D. J.; Pickett, C. J. Chemistry and the Hydrogenases. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32* (5), 268–275. <https://doi.org/10.1039/B201317G>.
- (103) Vincent, K. A.; Parkin, A.; Armstrong, F. A. Investigating and Exploiting the Electrocatalytic Properties of Hydrogenases. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (10), 4366–4413. <https://doi.org/10.1021/cr050191u>.
- (104) Adams, M. W. W.; Stiefel, E. I. Biological Hydrogen Production: Not So Elementary. *Science* **1998**, *282* (5395), 1842–1843. <https://doi.org/10.1126/science.282.5395.1842>.
- (105) Eisenberg, R.; Gray, H. B. Preface on Making Oxygen. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (6), 1697–1699. <https://doi.org/10.1021/ic800155g>.
- (106) Howard, J. B.; Rees, D. C. Structural Basis of Biological Nitrogen Fixation. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (7), 2965–2982. <https://doi.org/10.1021/cr9500545>.
- (107) Werner, A. Beitrag Zur Konstitution Anorganischer Verbindungen. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1893**, *3* (1), 267–330. <https://doi.org/10.1002/zaac.18930030136>.
- (108) Schrauzer, G. N.; Mayweg, V. Reaction of Diphenylacetylene with Nickel Sulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (16), 3221–3221. <https://doi.org/10.1021/ja00875a061>.
- (109) Gray, H. B.; Billig, E. The Electronic Structures of Square-Planar Metal Complexes. III. High-Spin Planar Cobalt(I) and Iron(I). *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (13), 2019–2020. <https://doi.org/10.1021/ja00896a028>.
- (110) Gray, H. B.; Williams, Raymond.; Bernal, I.; Billig, E. A Spin-Free Square Planar Cobaltous Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (18), 3596–3597. <https://doi.org/10.1021/ja00877a045>.
- (111) McCleverty, J. A. Metal 1,2-Dithiolene and Related Complexes. In *Progress in Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 1968; pp 49–221. <https://doi.org/10.1002/9780470166116.ch2>.
- (112) Eisenberg, R.; Gray, H. B. Noninnocence in Metal Complexes: A Dithiolene Dawn. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (20), 9741–9751. <https://doi.org/10.1021/ic2011748>.
- (113) Jørgensen, Chr. K. Differences between the Four Halide Ligands, and Discussion Remarks on Trigonal-Bipyramidal Complexes, on Oxidation States, and on Diagonal Elements of One-Electron Energy. *Coordination Chemistry Reviews* **1966**, *1* (1), 164–178. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80170-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80170-8).
- (114) Luca, O. R.; Crabtree, R. H. Redox-Active Ligands in Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (4), 1440–1459. <https://doi.org/10.1039/C2CS35228A>.
- (115) Kaim, W.; Schwederski, B. Non-Innocent Ligands in Bioinorganic Chemistry—An Overview. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254* (13), 1580–1588. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.01.009>.
- (116) Chirik, P. J.; Wieghardt, K. Radical Ligands Confer Nobility on Base-Metal Catalysts. *Science* **2010**, *327* (5967), 794–795. <https://doi.org/10.1126/science.1183281>.
- (117) Chirik, P. J. Preface: Forum on Redox-Active Ligands. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (20), 9737–9740. <https://doi.org/10.1021/ic201881k>.
- (118) Garrido-Barros, P.; Funes-Ardoiz, I.; Drouet, S.; Benet-Buchholz, J.; Maseras, F.; Llobet, A. Redox Non-Innocent Ligand Controls Water Oxidation Overpotential in a New Family of Mononuclear Cu-Based Efficient Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (21), 6758–6761. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03977>.
- (119) Jazdzewski, B. A.; Tolman, W. B. Understanding the Copper–Phenoxy Radical Array in Galactose Oxidase: Contributions from Synthetic Modeling Studies. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *200–202*, 633–685. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00342-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00342-8).
- (120) Chaudhuri, P.; Hess, M.; Flörke, U.; Wieghardt, K. From Structural Models of Galactose Oxidase to Homogeneous Catalysis: Efficient Aerobic Oxidation of Alcohols. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37* (16), 2217–2220. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980904\)37:16<2217::AID-ANIE2217>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980904)37:16<2217::AID-ANIE2217>3.0.CO;2-D).
- (121) Chaudhuri, P.; Hess, M.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. Aerobic Oxidation of Primary Alcohols by a New Mononuclear Cu(I)-Radical Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38* (8), 1095–1098. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990419\)38:8<1095::AID-ANIE1095>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990419)38:8<1095::AID-ANIE1095>3.0.CO;2-I).
- (122) Chaudhuri, P.; Hess, M.; Müller, J.; Hildenbrand, K.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. Aerobic Oxidation of Primary Alcohols (Including Methanol) by Copper(II)- and Zinc(II)-Phenoxy Radical Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (41), 9599–9610. <https://doi.org/10.1021/ja991481t>.
- (123) Wang, Y.; Stack, T. D. P. Galactose Oxidase Model Complexes: Catalytic Reactivities. *J. Am. Chem. Soc.*

- 1996, 118 (51), 13097–13098. <https://doi.org/10.1021/ja9621354>.
- (124) Dijkman, A.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A. Cu(II)-Nitroxyl Radicals as Catalytic Galactose Oxidase Mimics. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1 (18), 3232–3237. <https://doi.org/10.1039/B305941C>.
- (125) Gamez, P.; Koval, I. A.; Reedijk, J. Bio-Mimicking Galactose Oxidase and Hemocyanin, Two Dioxygen-Processing Copper Proteins. *Dalton Trans* **2004**, No. 24, 4079–4088. <https://doi.org/10.1039/b413535k>.
- (126) John, A.; Shaikh, M. M.; Ghosh, P. Structural and Functional Mimic of Galactose Oxidase by a Copper Complex of a Sterically Demanding [N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] Ligand. *Dalton Trans.* **2008**, No. 21, 2815–2824. <https://doi.org/10.1039/B801496E>.
- (127) Chaudhuri, P.; Wieghardt, K.; Weyhermüller, T.; Paine, T. K.; Mukherjee, S.; Mukherjee, C. Biomimetic Metal-Radical Reactivity: Aerial Oxidation of Alcohols, Amines, Aminophenols and Catechols Catalyzed by Transition Metal Complexes. **2005**, 386 (10), 1023–1033. <https://doi.org/10.1515/BC.2005.118>.
- (128) Das, A.; Ren, Y.; Hessin, C.; Murr, M. D.-E. Copper Catalysis with Redox-Active Ligands. *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, 16 (1), 858–870. <https://doi.org/10.3762/bjoc.16.77>.
- (129) Ray, K.; Petrenko, T.; Wieghardt, K.; Neese, F. Joint Spectroscopic and Theoretical Investigations of Transition Metal Complexes Involving Non-Innocent Ligands. *Dalton Trans.* **2007**, No. 16, 1552–1566. <https://doi.org/10.1039/B700096K>.
- (130) Davies, M. J. Detection and Characterisation of Radicals Using Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Spin Trapping and Related Methods. *Methods* **2016**, 109, 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2016.05.013>.
- (131) Sieh, D.; Schlimm, M.; Andernach, L.; Angersbach, F.; Nüchel, S.; Schöffel, J.; Šušnjar, N.; Burger, P. Metal–Ligand Electron Transfer in 4d and 5d Group 9 Transition Metal Complexes with Pyridine, Diimine Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 2012 (3), 444–462. <https://doi.org/10.1002/ejic.201101072>.
- (132) Myers, T. W.; Berben, L. A. A Sterically Demanding Iminopyridine Ligand Affords Redox-Active Complexes of Aluminum(III) and Gallium(III). *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (3), 1480–1488. <https://doi.org/10.1021/ic201729b>.
- (133) Harkins, S. B.; Mankad, N. P.; Miller, A. J. M.; Szilagyi, R. K.; Peters, J. C. Probing the Electronic Structures of [Cu<sub>2</sub>(μ-XR<sub>2</sub>)]<sup>n+</sup> Diamond Cores as a Function of the Bridging X Atom (X = N or P) and Charge (n = 0, 1, 2). *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (11), 3478–3485. <https://doi.org/10.1021/ja076537v>.
- (134) Leconte, N.; Moutet, J.; Herasymchuk, K.; Clarke, R. M.; Philouze, C.; Luneau, D.; Storr, T.; Thomas, F. Mn(IV) and Mn(V)-Radical Species Supported by the Redox Non-Innocent Bis(2-Amino-3,5-Di-Tert-Butylphenyl)Amine Pincer Ligand. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (18), 2764–2767. <https://doi.org/10.1039/C7CC00516D>.
- (135) Clarke, R. M.; Storr, T. The Chemistry and Applications of Multimetallic Salen Complexes. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (25), 9380–9391. <https://doi.org/10.1039/C4DT00591K>.
- (136) Clarke, R. M.; Hazin, K.; Thompson, J. R.; Savard, D.; Prosser, K. E.; Storr, T. Electronic Structure Description of a Doubly Oxidized Bimetallic Cobalt Complex with Proradical Ligands. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (2), 762–774. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02231>.
- (137) de Bellefeuille, D.; Orio, M.; Barra, A.-L.; Aukauloo, A.; Journaux, Y.; Philouze, C.; Ottenwaelder, X.; Thomas, F. Redox Noninnocence of the Bridge in Copper(II) Salophen and Bis(Oxamato) Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (18), 9013–9026. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01285>.
- (138) Clarke, R. M.; Herasymchuk, K.; Storr, T. Electronic Structure Elucidation in Oxidized Metal–Salen Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, 352, 67–82. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.019>.
- (139) Pierpont, C. G. Studies on Charge Distribution and Valence Tautomerism in Transition Metal Complexes of Catecholate and Semiquinonate Ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 216–217, 99–125. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00309-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00309-5).
- (140) Martyanov, K.; Kuropatov, V. Functionalized O-Quinones: Concepts, Achievements and Prospects. *Inorganics* **2018**, 6 (2), 48. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020048>.
- (141) Blackmore, K. J.; Lal, N.; Ziller, J. W.; Heyduk, A. F. Catalytic Reactivity of a Zirconium(IV) Redox-Active Ligand Complex with 1,2-Diphenylhydrazine. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (9), 2728–2729. <https://doi.org/10.1021/ja710611v>.
- (142) van der Meer, M.; Manck, S.; Sobottka, S.; Plebst, S.; Sarkar, B. Redox Activity and Bond Activation in Iridium–Diamidobenzene Complexes: A Combined Structural, (Spectro)Electrochemical, and DFT Investigation. *Organometallics* **2015**, 34 (22), 5393–5400. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00716>.
- (143) Poddel'sky, A. I.; Cherkasov, V. K.; Abakumov, G. A. Transition Metal Complexes with Bulky 4,6-Di-Tert-Butyl-N-Aryl(Alkyl)-o-Iminobenzoquinonato Ligands: Structure, EPR and Magnetism. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, 253 (3), 291–324. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.02.004>.
- (144) van der Vlugt, J. I. Radical-Type Reactivity and Catalysis by Single-Electron Transfer to or from Redox-

- Active Ligands. *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25* (11), 2651–2662. <https://doi.org/10.1002/chem.201802606>.
- (145) Jacquet, J. Catalyse Coopérative Avec Les Ligands Rédox Non-Innocents: Processus Radicalaires et Organométalliques. 279.
- (146) Chaudhuri, P.; Verani, C. N.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. Electronic Structure of Bis(*o*-Iminobenzosemiquinonato)Metal Complexes (Cu, Ni, Pd). The Art of Establishing Physical Oxidation States in Transition-Metal Complexes Containing Radical Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (10), 2213–2223. <https://doi.org/10.1021/ja003831d>.
- (147) Ershova, I. V.; Smolyaninov, I. V.; Bogomyakov, A. S.; Fedin, M. V.; Starikov, A. G.; Cherkasov, A. V.; Fukin, G. K.; Piskunov, A. V. Tetrahedral Nickel(II) and Cobalt(II) Bis-*o*-Iminobenzosemiquinonates. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (28), 10723–10732. <https://doi.org/10.1039/C9DT01424A>.
- (148) Mukherjee, C.; Weyhermüller, T.; Bothe, E.; Chaudhuri, P. Targeted Oxidase Reactivity with a New Redox-Active Ligand Incorporating N2O2 Donor Atoms. Complexes of Cu(II), Ni(II), Pd(II), Fe(III), and V(V). *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (24), 11620–11632. <https://doi.org/10.1021/ic8011734>.
- (149) Broere, D. L. J.; Modder, D. K.; Blokker, E.; Siegler, M. A.; van der Vlugt, J. I. Metal-Metal Interactions in Heterobimetallic Complexes with Dinucleating Redox-Active Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (7), 2406–2410. <https://doi.org/10.1002/anie.201509412>.
- (150) Piskunov, A. V.; Pashanova, K. I.; Bogomyakov, A. S.; Smolyaninov, I. V.; Fukin, G. K. Nickel(II) Derivatives Based on *o*-Iminobenzoquinone-Type Ligands: Structural Modifications, Magnetism and Electrochemical Peculiarities. *Polyhedron* **2020**, *186*, 114610. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114610>.
- (151) Piskunov, A. V.; Pashanova, K. I.; Bogomyakov, A. S.; Smolyaninov, I. V.; Berberova, N. T.; Fukin, G. K. Copper(II) Complexes Bearing *o*-Iminosemiquinonate Ligands with Augmented Aromatic Substituents. *Polyhedron* **2016**, *119*, 286–292. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.08.033>.
- (152) Min, K. S.; Weyhermüller, T.; Bothe, E.; Wieghardt, K. Tetradentate Bis(*o*-Iminobenzosemiquinonate(1-))  $\pi$  Radical Ligands and Their *o*-Aminophenolate(1-) Derivatives in Complexes of Nickel(II), Palladium(II), and Copper(II). *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (9), 2922–2931. <https://doi.org/10.1021/ic0302480>.
- (153) Whalen, A. M.; Bhattacharya, S.; Pierpont, C. G. Iminoquinone Complexes of Iron and Nickel. Structural, Magnetic, and Electrochemical Properties of Complexes Containing the Phenoxazinolate Semiquinone Radical. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (2), 347–353. <https://doi.org/10.1021/ic00080a025>.
- (154) Nasibipour, M.; Safaei, E.; Sadat Masoumpour, M.; Wojtczak, A. Ancillary Ligand Electro-Activity Effects towards Phenyl Acetylene Homocoupling Reaction by a Nickel(II) Complex of a Non-Innocent *O*-Amino Phenol Ligand: A Mechanistic Insight. *RSC Advances* **2020**, *10* (41), 24176–24189. <https://doi.org/10.1039/D0RA04362A>.
- (155) Mukherjee, A.; Mukherjee, R. Bidentate Coordination Behaviour of a Potentially Tridentate Ligand. A Mononuclear Four-Coordinate Ni(II) Complex Supported by Two *o*-Iminobenzosemiquinonato Units. *INDIAN J CHEM* **2011**, *7*.
- (156) Paretzki, A.; Bubrin, M.; Fiedler, J.; Záliš, S.; Kaim, W. Correlated Coordination and Redox Activity of a Hemilabile Noninnocent Ligand in Nickel Complexes. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20* (18), 5414–5422. <https://doi.org/10.1002/chem.201304316>.
- (157) Piskunov, A. V.; Ershova, I. V.; Gulenova, M. V.; Pashanova, K. I.; Bogomyakov, A. S.; Smolyaninov, I. V.; Fukin, G. K.; Cherkasov, V. K. Effect of an Additional Functional Group on the Structure and Properties of Copper(II) and Nickel(II) *o*-Iminoquinone Complexes. *Russ Chem Bull* **2015**, *64* (3), 642–649. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0912-8>.
- (158) Bill, E.; Bothe, E.; Chaudhuri, P.; Chlopek, K.; Herebian, D.; Kokatam, S.; Ray, K.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. Molecular and Electronic Structure of Four- and Five-Coordinate Cobalt Complexes Containing Two *o*-Phenylenediamine- or Two *o*-Aminophenol-Type Ligands at Various Oxidation Levels: An Experimental, Density Functional, and Correlated Ab Initio Study. *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11* (1), 204–224. <https://doi.org/10.1002/chem.200400850>.
- (159) Cheng, H.-Y.; Lin, C.-C.; Tzeng, B.-C.; Peng, S.-M. Synthesis and Crystal Structure of Metal Complexes of *N*-Phenyl-*o*-Benzoquinonediimine (M = Ru<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>). *Journal of the Chinese Chemical Society* **1994**, *41* (6), 775–781. <https://doi.org/10.1002/jccs.199400108>.
- (160) Herebian, D.; Bothe, E.; Neese, F.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. Molecular and Electronic Structures of Bis-(*o*-Diiminobenzosemiquinonato)Metal(II) Complexes (Ni, Pd, Pt), Their Monocations and -Anions, and of Dimeric Dications Containing Weak Metal–Metal Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (30), 9116–9128. <https://doi.org/10.1021/ja030123u>.
- (161) Khusniyarov, M. M.; Harms, K.; Burghaus, O.; Sundermeyer, J.; Sarkar, B.; Kaim, W.; Slagere, J. van;

Duboc, C.; Fiedler, J. A Series of Metal Complexes with the Non-Innocent *N,N'*-Bis(pentafluorophenyl)-*o*-Phenylenediamido Ligand: Twisted Geometry for Tuning the Electronic Structure. *Dalton Trans.* **2008**, No. 10, 1355–1365. <https://doi.org/10.1039/B714974C>.

(162) Chłopek, K.; Bothe, E.; Neese, F.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. Molecular and Electronic Structures of Tetrahedral Complexes of Nickel and Cobalt Containing *N,N'*-Disubstituted, Bulky *o*-Diiminobenzosemiquinonate(1-)  $\pi$ -Radical Ligands. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (16), 6298–6307. <https://doi.org/10.1021/ic060242l>.

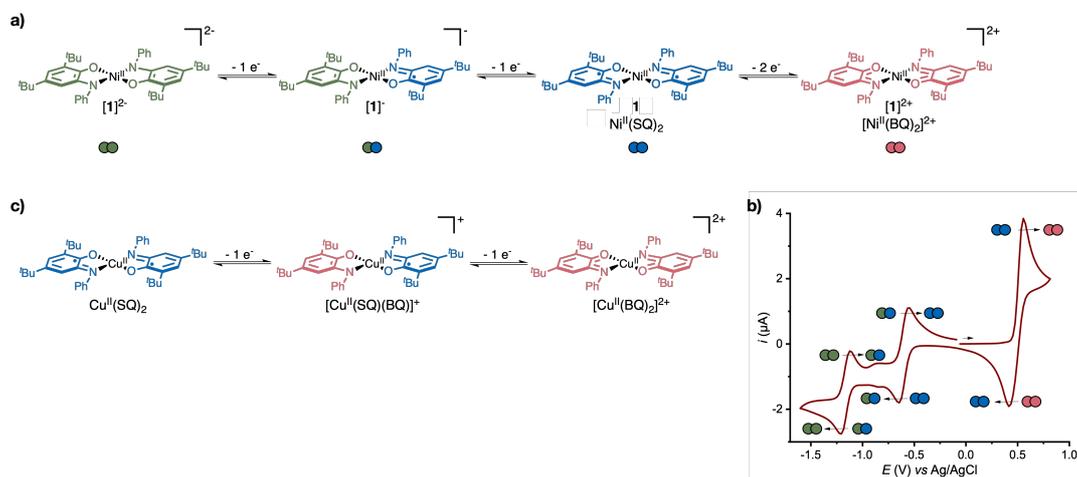


## **Chapitre II. Contrôle de l'ordre des potentiels dans des complexes de nickel avec des ligands redox-actifs**

Dans ce chapitre nous étudierons le contrôle de l'ordre des potentiels dans deux complexes de nickel à base de ligands redox-actifs de types *o*-iminosemiquinonate (**1** et **2**, Schéma 1 dans l'introduction générale). La littérature sur l'ordre des potentiels redox ainsi que les ligands redox-actifs est présentée en détail dans les sections I.2. et I.3.

## II.1. Contrôle électrochimique de l'ordre des potentiels de Ni<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub>

Comme expliqué dans la section I.2., des études par le groupe de Geiger montrent que lors d'un processus anodique impliquant des produits chargés positivement, l'anion joue un rôle important sur l'ordre des potentiels redox  $\Delta E^\circ$  ( $\Delta E^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2$ ) de la molécule. Le  $\Delta E^\circ$  est la différence entre le potentiel de la 1<sup>ère</sup> oxydation ( $E^\circ_1$ ) et le potentiel de la 2<sup>ème</sup> oxydation ( $E^\circ_2$ ). Concrètement, si une molécule présente deux vagues à 1 e<sup>-</sup>,  $\Delta E^\circ$  serait la différence de  $E^\circ$  entre ces deux vagues. La manipulation de la valeur de  $\Delta E^\circ$  est rendue possible par la modulation de l'effet de l'appariement des ions qui traduit l'interaction entre la molécule chargée positivement et son contre-ion chargé négativement. L'effet de l'appariement des ions a été démontré avec des halogénures (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>), des anions traditionnels (OTf<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) ou encore des anions faiblement coordinants tels que : tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate (BAR<sup>F4</sup>) et tétrakis(pentafluorophényl)borate (BAR<sup>F5</sup>) (Schéma II-1, section II.3.3.).<sup>1,2</sup> Plus l'effet d'appariement des ions est fort, plus la valeur de  $\Delta E^\circ$  augmente et plus les potentiels s'inversent. La force de l'appariement des ions est la plus marquée en présence des halogénures et diminue dans l'ordre suivant : anions coordinants > anions classiques > anions faiblement coordinants. La valeur de  $\Delta E^\circ$  dicte l'ordre des potentiels, *i.e.*, pour une oxydation à 2 e<sup>-</sup>, si  $\Delta E^\circ > 0$ , les potentiels sont inversés, si  $\Delta E^\circ < 0$ , les potentiels sont ordonnés et si  $\Delta E^\circ \leq 0$  (vague biélectronique), les potentiels sont compressés.<sup>3</sup> La voltammétrie cyclique (CV) du complexe Ni<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub> (**1**) a été reportée par l'équipe de Wieghardt dans le dichlorométhane comme solvant et avec le tétrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>) comme sel de fond (**1**, Schéma I-13).<sup>4</sup> Cette dernière montre que le complexe possède deux vagues monoélectroniques en réduction (**1** → TBA[**1**] → (TBA)<sub>2</sub>[**1**]) et une seule vague biélectronique en oxydation (**1** → [**1**](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>), ce comportement a pu être reproduit au laboratoire (Fig. II-1a et II-1b).



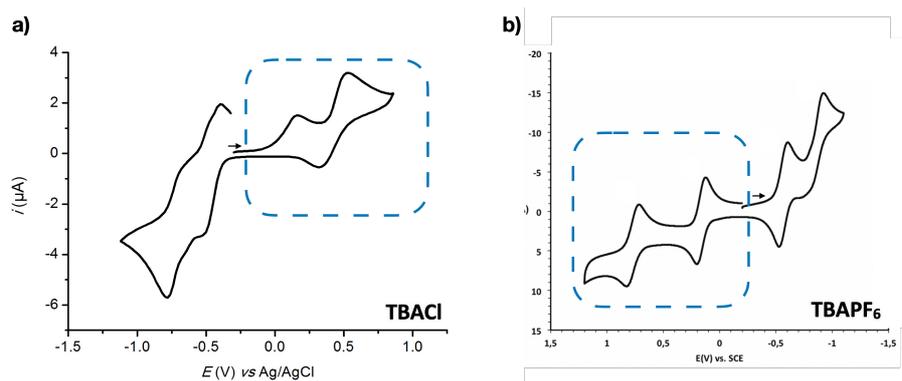
**Fig. II-1. a)** États redox de **1** impliquant des transferts électroniques ligand-centrés (amidophénolate AP en vert, iminosemiquinone SQ en bleu, iminobenzoquinone BQ en rose). ; **b)** CV de **1** (1 mM) enregistrée dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> comme électrolyte support à une vitesse de balayage de 0,1 V/s à 298 K (4800 Ω avec I = 10 μA). Conditions : électrode de carbone vitreux de 1 mm ; Pt ; potentiels référencés vs Ag/AgCl (KCl 3 M). La flèche indique la direction du balayage initiale. ; **c)** États redox de Cu<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub> impliquant des transferts électroniques ligand-centrés (iminosemiquinone SQ en bleu, iminobenzoquinone BQ en rose).

À notre connaissance, aucune autre étude n'a été menée sur **1** pour comprendre l'origine de la vague biélectronique en oxydation, qui contraste fortement avec le comportement électrochimique observé pour l'analogue Cu<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub>, qui, dans les mêmes conditions, présente deux vagues monoélectroniques



potentiels en présence de TBABAr<sup>F</sup><sub>4</sub>. Ce complexe possède soit des potentiels inversés, soit une forte compression des potentiels en présence de Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup> et BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ce qui serait en accord avec l'effet d'appariement des ions expliqués par Geiger.<sup>1,2</sup>

De manière intéressante, la CV de [Cu<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub>] en présence de TBACl (Fig. II-3a) montre deux vagues en oxydation qui sont plus proches l'une de l'autre qu'en présence de TBAPF<sub>6</sub> (Fig. II-3b) à cause du fort effet d'appariement des ions en présence de Cl<sup>-</sup> qui augmente la valeur du ΔE°. En revanche, les potentiels restent ordonnés même en présence d'un anion qui possède de forte capacité d'appariement des ions et l'effet n'était pas suffisant pour inverser les potentiels.<sup>7</sup> Ce complexe ne se comporte donc pas comme **1**.



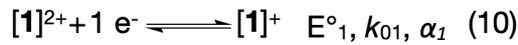
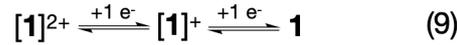
**Fig. II-3.** CV de : **a)** Cu<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub> (1 mM) enregistrés dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec 0,1 M de TBACl comme électrolyte support à une vitesse de balayage de 0,1 V/s à 298 K (4800 Ω avec I = 10 μA). Conditions : électrode de carbone vitreux de 1 mm ; Pt ; potentiels référencés vs Ag/AgCl). La flèche indique la direction du balayage initiale. ; **b)** Cu<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub> (0,5 mM) enregistré dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> comme électrolyte support à une vitesse de balayage de 0,1 V/s 298 K. La CV provient de la référence.<sup>7</sup>

## II.2. Détermination du degré d'inversion ΔE° de [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] et de Ni<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub> en présence de Cl<sup>-</sup> par simulation des CVs

Le degré d'inversion ou l'étendue de l'inversion ΔE°, est l'un des paramètres les plus importants lorsque les potentiels d'une molécule donnée sont inversés (éq. 10-12). Il peut être déterminé à l'aide de trois méthodes : soit par la simulation des CVs,<sup>3,8-15</sup> par DFT<sup>16</sup> ou à partir de la concentration de l'intermédiaire [1]X à l'équilibre à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV-Vis ou de la RPE (éq. 7 et éq. 7 et 8 dans la section I.2.1. et éq. 18, section II.3.3.1.).<sup>13,17</sup> La détermination de ΔE° à l'aide de ces deux dernières méthodes est la plus fiable. La fiabilité quant à la détermination précise de l'étendue ΔE° par simulation des CVs est discutée dans plusieurs rapports et cette méthode n'est généralement pas expliquée de manière claire dans la littérature.<sup>18-22</sup> Nous nous sommes donc intéressés à la détermination de l'étendue de l'inversion de **1** en présence de Cl<sup>-</sup> par simulation des CV à plusieurs vitesses de balayage, en collaboration avec le Dr. Christophe Léger et le Dr. Vincent Fourmond. Le complexe **1** devrait avoir le plus grand degré d'inversion en présence de Cl<sup>-</sup> parmi les anions utilisés dans la section II.1. (voir l'explication dans la section I.2.). Nous nous intéresserons dans un premier temps à la simulation de la forme doublement oxydée [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] et nous confirmerons les résultats obtenus à l'aide des simulations des CVs de **1** en présence de Cl<sup>-</sup>. Par la suite, nous appellerons les formes doublement oxydées [1](X)<sub>2</sub> où X est le contre-ion du complexe. Les anions Cl<sup>-</sup> se comportent comme des ligands et non pas des contre-ions, pour cette raison la forme doublement oxydée en présence de Cl<sup>-</sup> sera notée [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] (structure dans le Schéma II-2, structure RX dans la Fig. II-17a) et il en est de même en présence de Br<sup>-</sup>. Les structures RX des complexes doublement oxydés sont représentées dans le Chapitre III. La synthèse de [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] est décrite dans la partie expérimentale du Chapitre III.

En ce qui concerne la CV d'une espèce à deux électrons, si les potentiels sont ordonnés, la CV consiste en deux vagues à 1 e<sup>-</sup> ( $E^{\circ}_1 > E^{\circ}_2$ , pour une réduction à 2 e<sup>-</sup>), comme décrit dans de nombreux manuels.<sup>23,24</sup> Nous décrivons la CV dans le cas d'une inversion des potentiels pour une réduction à 2 e<sup>-</sup> ( $E^{\circ}_1 < E^{\circ}_2$ ), ce qui n'a pas été clairement abordé dans la littérature : en particulier, les équations qui donnent la séparation des pics des CV en fonction des paramètres :  $E^{\circ}$ , vitesse de balayage, etc.

Nous allons d'abord nous intéresser à la simulation des CVs de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ . La CV de ce dernier présente un comportement irréversible avec une seule vague à 2 e<sup>-</sup> et se réduit donc en **1** (Fig. II-4a). Pour un processus de réduction à 2 e<sup>-</sup> (éq. 9), nous définissons les paramètres suivants :  $[\mathbf{1}]^{2+}$  : la forme doublement oxydée du complexe **1**,  $E^{\circ}_1$  : le potentiel de réduction de  $[\mathbf{1}]^{2+}$  et  $E^{\circ}_2$  : le potentiel de réduction de  $[\mathbf{1}]^+$ ,  $k_{01}$  : la constante de vitesse du 1<sup>er</sup> TE,  $k_{02}$  : la constante de vitesse liée au 2<sup>ème</sup> TE,  $\alpha_1$  : coefficient de transfert de charge lié au 1<sup>er</sup> TE et  $\alpha_2$  : coefficient de transfert de charge lié au 2<sup>ème</sup> TE.



$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 \quad (12)$$

Nous montrons ci-dessous que les positions des deux pics observés  $E^{\text{pc}}$  (position du pic cathodique, éq. 13) et  $E^{\text{pa}}$  (position du pic anodique, éq. 14) pour les réactions irréversibles à deux électrons avec  $E^{\circ}_1 < E^{\circ}_2$  (inversion des potentiels) sont simplement obtenues à partir des équations dérivées par Nicholson et Shain pour les transformations redox à 1 e<sup>-</sup>.<sup>25</sup> La séparation des pics  $\Delta E^{\text{p}} = E^{\text{pa}} - E^{\text{pc}}$  (éq. 15),<sup>24</sup> a une grande contribution thermodynamique ( $E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1$ ), en plus d'une contribution cinétique dépendante de la vitesse du TE ( $k_0$ ) et de la vitesse de balayage ( $\nu$ ) :

$$E^{\text{pc}} = E_1^0 - \frac{RT}{\alpha_1 F} \left( 0.780 + \ln \sqrt{D_O \alpha_1 F \nu / k_{01}^2 RT} \right) \quad (13)$$

$$E^{\text{pa}} = E_2^0 + \frac{RT}{(1 - \alpha_2) F} \left( 0.780 + \ln \sqrt{D_O (1 - \alpha_2) F \nu / k_{01}^2 RT} \right) \quad (14)$$

$$\Delta E^{\text{p}} = \underbrace{E_2^0 - E_1^0}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{\frac{RT}{\alpha F} \left( 2 \times 0.78 + \ln \frac{D \alpha F \nu}{k_0^2 RT} \right)}_{\text{cinétique}} \quad (15)$$

$$\Delta E^{\text{p}} \neq -\Delta E^{\circ} \quad (16)$$

Où  $E^{\circ}_1$  : le potentiel de réduction de  $[\mathbf{1}]^{2+}$  ;  $E^{\circ}_2$  : le potentiel de réduction de  $[\mathbf{1}]^+$  ;  $F$  : la constante de Faraday ;  $R$  : la constante des gaz parfaits ;  $T$  : la température ;  $D_O$  : le coefficient de diffusion d'une espèce oxydée ; et  $\nu$  : la vitesse de balayage ;  $k_{01}$  : la constante de vitesse du 1<sup>er</sup> TE ;  $k_{02}$  : la constante de vitesse liée au 2<sup>ème</sup> TE,  $k_{02}$  : la constante de vitesse globale ;  $\alpha_1$  : coefficient de transfert de charge lié au 1<sup>er</sup> TE ;  $\alpha_2$  : coefficient de transfert de charge lié au 2<sup>ème</sup> TE.

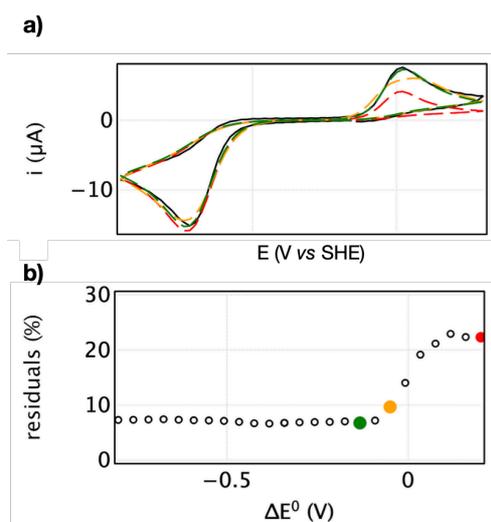
Le signe de la contribution cinétique peut être positif ou négatif, et donc la séparation des pics  $\Delta E^{\text{p}}$  peut être supérieure ou inférieure à  $\Delta E^{\circ}$ , ce qui signifie que ces deux dernières ne sont pas égales (éq.

<sup>24</sup> Obtenue à partir des équations 13 et 14 dans la limite de l'irréversibilité en supposant que  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$  et  $k_{01} = k_{02}$ .

16). Dans certains rapports, les valeurs de  $E^{\circ}_1$  et  $E^{\circ}_2$  ont été calculées directement et uniquement à partir des  $E^{\text{pc}}$  et  $E^{\text{pa}}$  respectivement.<sup>26</sup> Les positions des pics sont reliées aux valeurs de  $E^{\circ}_1$  et  $E^{\circ}_2$  mais elles ne sont pas égales. Le degré d'inversion des potentiels ne peut pas être mesuré sans ambiguïté, car une grande inversion ( $\Delta E^{\circ} < 0$ ) ou une cinétique de TE lente (petit  $k_0$ ) ont le même effet sur la séparation des pics (grande séparation) et ne peuvent pas être distingués. En effet, la Fig. I-7 montre la CV de la dithiine **H28** qui possède des potentiels inversés (CV de droite) et une large séparation des pics alors que l'étendue de l'inversion est seulement de  $\Delta E^{\circ} = -0,07$  V. La large séparation est donc due à une cinétique lente du TE ( $k = 10^{-4}$  cm/s).<sup>15</sup> En revanche, la dibenzo-(c,e)-1,2-dithiine (**3**) possède une large séparation des pics qui est due à un grand degré d'inversion  $\Delta E^{\circ} = 1,3$  V (Schéma I-4). Comme nous le confirmerons dans le Chapitre III à l'aide des calculs DFT (density functional theory), le complexe  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  possède aussi une large séparation des pics qui est due à un grand degré d'inversion  $\Delta E^{\circ} = 1,54$  V.

La méthode de mesure de  $\Delta E^{\circ}$  par CV consiste souvent à simuler la CV de la vague à deux électrons, ou une série de CVs enregistrées à différentes vitesses de balayage. Nous avons utilisé cette dernière méthode sur les CV de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  pour démontrer que l'indétermination demeure même si la forme de la vague complète est simulée, et nous proposons une méthode systématique qui donne la gamme de valeurs de  $\Delta E^{\circ}$  qui est cohérente avec un ensemble de données particulier. Le modèle dépend de 8 paramètres :  $E^{\circ}_1$ ,  $E^{\circ}_2$ ,  $k_{01}$ ,  $k_{02}$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $D$  (le coefficient de diffusion, qui est supposé être le même pour les trois états redox), et AC (A est la surface de l'électrode, C la concentration, le produit  $AC(D)^{1/2}$  définit la magnitude globale du signal), la température T et la vitesse de balayage  $v$ . Le coefficient de diffusion  $D = 9.10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s a été déterminé par RMN DOSY à partir de **1** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Fig. II-22, section II.7.). Nous avons utilisé le programme maison QSoas<sup>27</sup> pour rechercher les meilleures valeurs des paramètres. Nous présenterons ici uniquement les simulations des CVs à 2 V/s pour simplifier la compréhension.

La Fig. II-4a montre la CV expérimentale (courbe noire) et les simulations des CVs de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (1 mM) avec 0,1 M TBABF<sub>4</sub> en forçant la valeur de  $\Delta E^{\circ}$ . Les simulations obtenues en fixant  $\Delta E^{\circ}$  à toute valeur supérieure à -90 mV sont mauvaises (à en juger par l'œil, Fig. II-4a, ou par la plus grande valeur du résidu total dans la Fig. II-4b). En revanche, des simulations toutes aussi bonnes sont obtenues avec  $\Delta E^{\circ}$  fixé à toute valeur inférieure à -90 mV (Fig. II-4b). Nous ne pouvons donc pas donner une valeur précise de  $\Delta E^{\circ}$  mais une valeur minimum ( $\Delta E^{\circ} < -90$  mV).



**Fig. II-4.** **a)** Simulations de la CV expérimentale (en noire) de 1 mM de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec 0,1 M TBABF<sub>4</sub> à 298 K avec 2 V/s obtenues après avoir forcé  $\Delta E^{\circ} = -133$  mV (vert), -50 mV (orange) et +200 mV (rouge). ; **b)** Résidus relatifs des meilleurs simulations de la CV à 2 V/s en forçant  $\Delta E^{\circ}$  dans la gamme -0,8 à 0,2 V et en ajustant les autres paramètres à partir de chaque valeur de  $\Delta E^{\circ}$  avec  $(E^{\circ}_1 + E^{\circ}_2)/2 \in [0 - 0,4$  V],  $k_{01}$  et  $k_{02} \in [10^{-8} - 1$  cm/s]

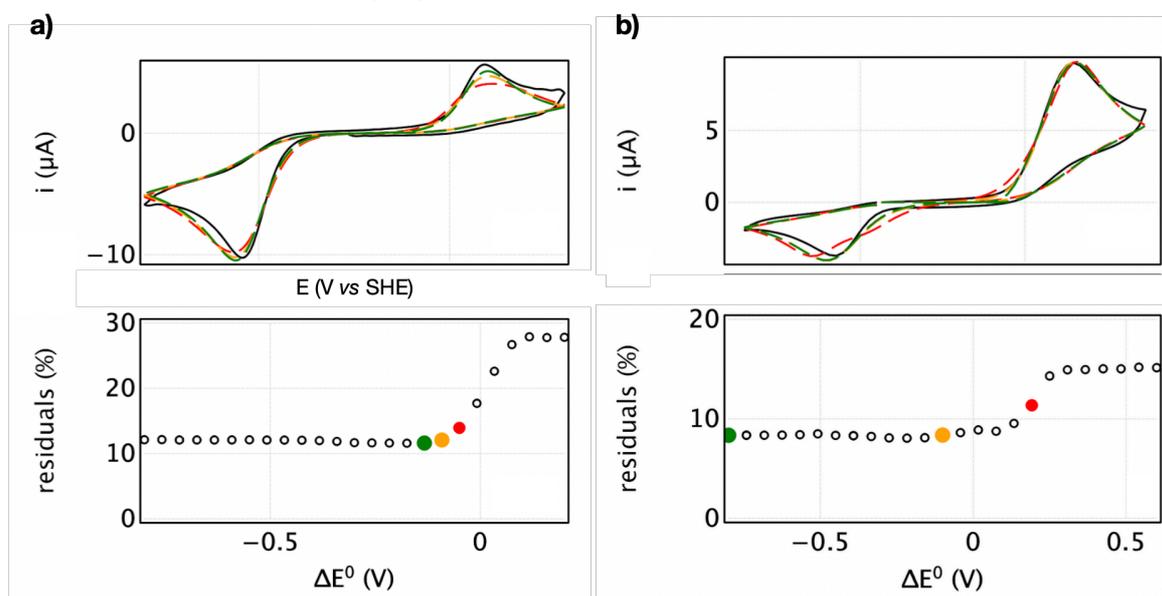
(sur une échelle logarithmique),  $AC \in [6 - 9.10^{-6} \text{ mol/cm}]$ ,  $\alpha_1 = 0,5$ ,  $\alpha_2 = 0,3$ ,  $D = 9.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Le graphique montre que les simulations sont bonnes pour toutes les valeurs de  $\Delta E^\circ < -90 \text{ mV}$ . Bons (vert) et mauvais (orange, rouge).

Toute valeur de  $\Delta E^\circ$  inférieure à la limite déterminée ci-dessus serait cohérente avec les données. En revanche, plus  $\Delta E^\circ$  est faible, plus la valeur de  $k_0$  nécessaire pour obtenir la même séparation des pics  $\Delta E^p$  est grande. En supposant une valeur maximum de  $k_0$  et en utilisant l'équation 15, on obtient la limite inférieure de  $\Delta E^\circ$  (éq. 17) :

$$\Delta E_{\min}^0 = -\Delta E^p + \frac{RT}{\alpha F} \left( 2 \times 0.78 + \ln \frac{D\alpha F\nu}{k_{0\max}^2 RT} \right) \quad (17)$$

Pour la CV dans la Fig. II-4a, on obtient un degré d'inversion minimum de  $\Delta E_{\min}^0 \simeq -1 \text{ V}$  avec les paramètres suivants :  $\Delta E^p = 640 \text{ mV}$  à une vitesse de balayage de  $\nu = 2 \text{ V/s}$ , et si on assume que  $k_{0\max} = 1 \text{ cm/s}$ .<sup>28</sup>

Les données de la Fig. II-4a ont été acquises en utilisant TBABF<sub>4</sub> comme électrolyte support, mais lorsque TBABF<sub>4</sub> est remplacé par TBACl, les conclusions quantitatives de notre analyse sont les mêmes (Fig. II-5a). La Fig. II-5b montre la CV du complexe **1** en présence de 0,1 M de TBACl, nous obtenons également des résultats similaires. Ces expériences suggèrent que les pics oxydatifs et réducteurs correspondent à la même transformation à deux électrons. De plus, ces analyses montrent que le modèle à deux électrons décrit ci-dessus, qui est le plus souvent utilisé dans le contexte de l'inversion des potentiels, décrit bien la forme des CV et leur dépendance à la vitesse de balayage, ce qui suggère que la cinétique de la réaction est effectivement simple et que l'utilisation d'un modèle plus complexe comme dans la littérature, n'est pas justifiée.



**Fig. II-5.** **a)** Simulations des CVs de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (1 mM) en présence de 0,1 M TBACl à 2 V/s en forçant la valeur de  $\Delta E^\circ$  (noir : la CV expérimentale ; bon : vert ; mauvais : orange, rouge). Mêmes paramètres que dans la Fig. II-4. ; **b)** Simulations des CVs de **1** (1 mM) en présence de 0,1 M TBACl à 2 V/s en forçant la valeur de  $\Delta E^\circ$  (noir : la CV expérimentale ; bon : vert ; mauvais : orange, rouge). Mêmes paramètres que pour dans la Fig. II-4.

Pour plus de détails, voir la publication sur cette étude (soumis). Ces résultats ont ensuite été confirmés par DFT dans le Chapitre III et par la détermination du  $\Delta E^\circ$  à partir de la concentration de l'intermédiaire à l'équilibre à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV-Vis et de la RPE dans la section II.3.3.1.

## II.3. Étude de l'intermédiaire [1]X

### II.3.1. Nature électronique de l'intermédiaire [1]X

#### II.3.1.1. Génération de l'intermédiaire [1]X par électrolyse

L'intermédiaire [1]X n'a jamais été caractérisé en raison de son instabilité. Ce dernier peut être théoriquement présent sous deux formes :  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{BQ})]\text{X}$  ou  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})_2]\text{X}$ . Soit l'oxydation à  $1\text{ e}^-$  de **1** en [1]X est ligand-centrée, dans ce cas, un ligand semiquinone (SQ) sera oxydé en benzoquinone (BQ) et l'intermédiaire sera sous la forme  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{BQ})]\text{X}$ . Soit, l'oxydation à  $1\text{ e}^-$  de **1** en [1]X est métal-centrée, dans ce cas, le  $\text{Ni}^{\text{II}}$  sera oxydé en  $\text{Ni}^{\text{III}}$  et l'intermédiaire sera sous la forme  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})_2]\text{X}$  en raison de la « tautomérie de valence »<sup>25</sup> qui est courante dans les complexes à base de ligands rédox-actifs (Fig. II-6a).

En se basant sur les études électrochimiques précédentes, [1]X devrait être instable et présent en très faible concentration lorsque  $\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{OTf}, \text{Cl}$  et  $\text{Br}$  en raison de la vague à  $2\text{ e}^-$  (inversion ou compression) observée en présence de ces contre-ions. En revanche, il devrait être stable lorsque les potentiels sont ordonnés, *i.e.*, lorsque  $\text{X} = \text{BAr}^{\text{F}_4}$ .

Le complexe **1** est silencieux en RPE bande X car c'est un complexe diamagnétique avec un  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de configuration électronique  $d^8$  et deux ligands semiquinones qui possèdent deux radicaux fortement couplés antiferromagnétiquement et sont donc des diradicaux singulet.<sup>4</sup> Les complexes doublement oxydés  $[\mathbf{1}](\text{X})_2$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{OTf}$  et  $\text{BAr}^{\text{F}_4}$ ) contiennent deux molécules d'eau en position axiale, voir leurs structures RX dans la partie expérimentale. Les complexes  $[\mathbf{1}](\text{X})_2$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  sont silencieux en RPE bande X dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et à température ambiante car ce sont des complexes octaédriques avec un  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de spin  $S = 1$ . La seule espèce qui devrait donner un signal RPE est l'intermédiaire [1]X qui aura soit un signal RPE centré sur le métal ou sur le ligand (tautomères de valence, Fig. II-6a). Des études de RPE couplée à de l'électrolyse ( $0,4\text{ V}$  vs pseudo électrode Ag) ont été effectuées sur une solution à  $1\text{ mM}$  de **1** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à  $298\text{ K}$  et en présence de  $0,1\text{ M}$  TBAPF<sub>6</sub>, TBABF<sub>4</sub>, TBAOTf, TBACl ou  $0,02\text{ M}$  de TBABAr<sup>F<sub>4</sub></sup> (sat) en tant que sels de fond. Aucun signal n'a été détecté en présence de TBAPF<sub>6</sub>, TBABF<sub>4</sub>, TBAOTf et TBACl. Il y a donc deux hypothèses qui permettent de comprendre ce résultat, soit la concentration de [1]X est en dessous de la limite de détection en RPE qui est de l'ordre du  $1\text{ }\mu\text{M}$  à cause d'une inversion des potentiels, ou, le complexe possède des potentiels compressés. En effet, si [1]X est généré et que  $E^\circ_1 \simeq E^\circ_2$ , [1]X va nécessairement céder le 2<sup>ème</sup> électron à l'électrode. Nous verrons dans la section II.3.3. et dans le Chapitre III des expériences qui nous permettent de trancher entre compression et inversion des potentiels de **1** en présence de  $\text{PF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{OTf}^-, \text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$  ainsi que d'autres anions.

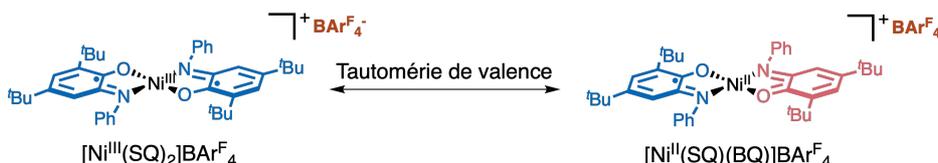
D'autre part, lorsque l'électrolyse est effectuée en présence de TBABAr<sup>F<sub>4</sub></sup>, un signal persistant et stable est observé avec un  $g_{\text{iso}} = 1,996$  à température ambiante, ce qui correspond à un radical organique avec une petite contribution métallique pouvant être attribuée à une espèce radicalaire ligand-centrée (Fig. II-6b). L'intermédiaire [1]BAr<sup>F<sub>4</sub></sup> généré consiste en un  $\text{Ni}^{\text{II}}$   $d^8$  à bas spin, plan carré avec un  $S = 0$  et un radical semiquinone ( $S = 1/2$ ) en cohérence avec les résultats précédents pour une configuration

---

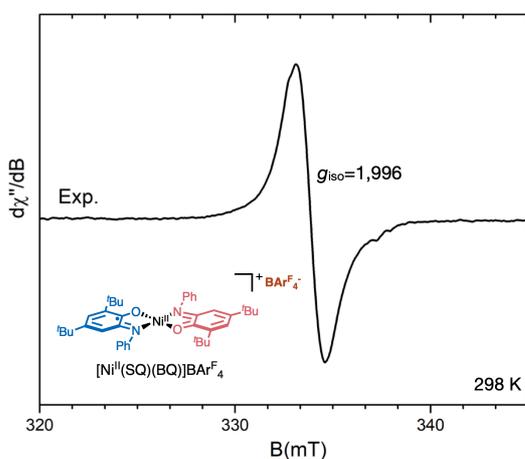
<sup>25</sup> Le terme « tautomérie de valence » dans les complexes combine des ligands redox-actifs et des ions de métaux de transition avec deux états d'oxydation accessibles ou plus, présentant deux états électroniques presque dégénérés avec des structures électroniques localisées. C'est un réarrangement électronique modifiant la nature simple ou double des liaisons mais sans migration d'atomes (IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed. (1997)). Ce concept est à distinguer de la tautomérie "classique" impliquant le mouvement concomitant d'un atome d'hydrogène et d'une liaison  $\pi$ .

plane au niveau de l'atome de nickel.<sup>29</sup> À 100 K, le spectre montre une petite anisotropie du facteur  $g$  qui peut être simulée par les paramètres hamiltoniens suivants :  $g_1 = 1,985$ ,  $g_2 = 1,997$  et  $g_3 = 2,002$  (Fig. II-6c). Ces résultats confirment la formation d'un intermédiaire mono-oxydé  $[1]BAR^F_4$  lorsque  $TBABAr^F_4$  est utilisé comme électrolyte support, et peut être assigné à l'espèce  $[Ni^{II}(SQ)(BQ)]BAR^F_4$ , issu d'une oxydation centrée sur le ligand. Le contrôle de l'ordre des potentiels permet la stabilisation de l'intermédiaire  $[1]BAR^F_4$  qui permet à l'aide de la RPE, de mieux comprendre sa structure électronique dans des conditions où l'ordre normal des potentiels est observé.

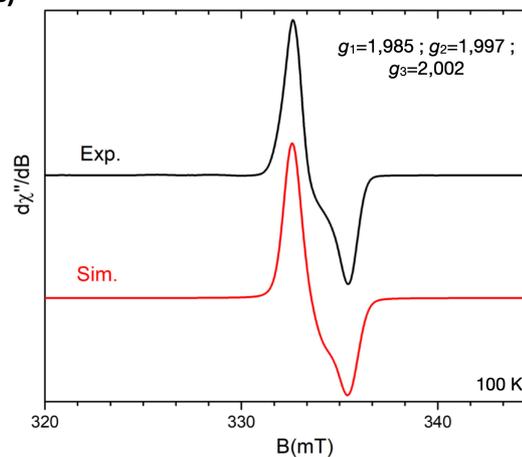
a)



b)



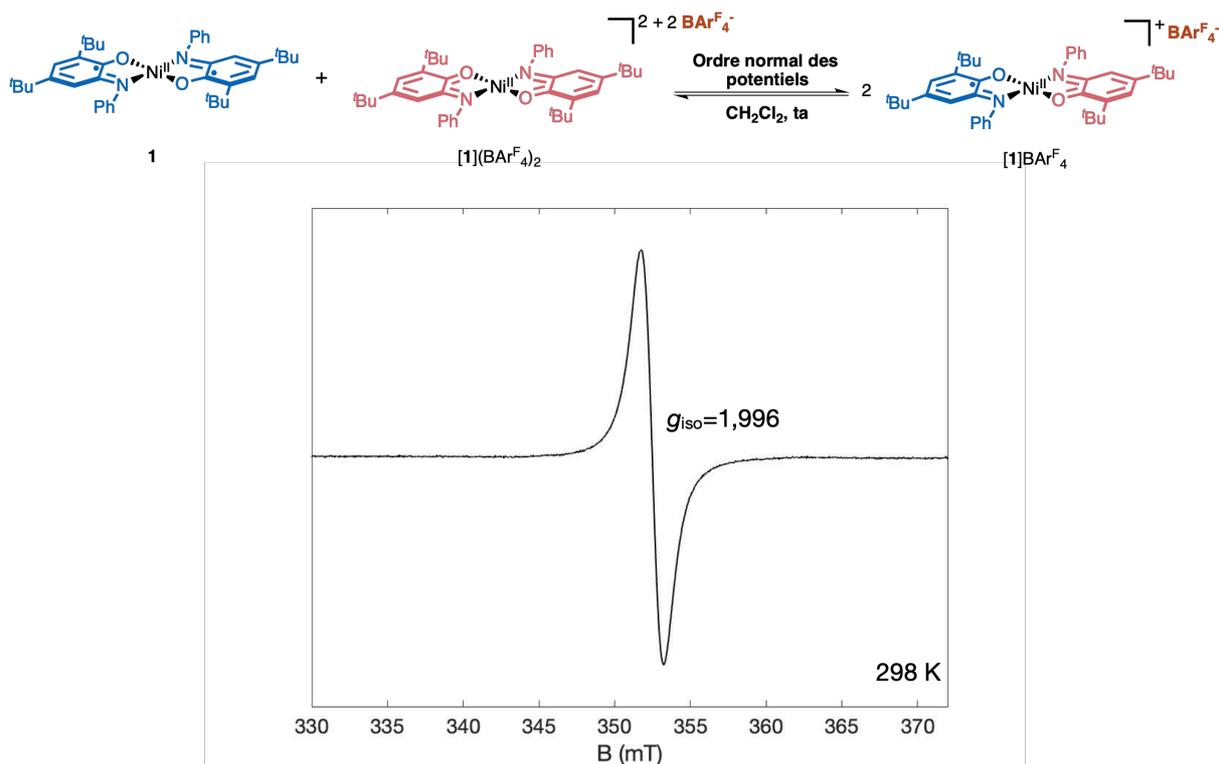
c)



**Fig. II-6. a)** Tautomérie de valence de l'intermédiaire  $[1]BAR^F_4$  qui peut être théoriquement présent sous deux formes  $[Ni^{II}(SQ)(BQ)]BAR^F_4$  ou  $[Ni^{III}(SQ)_2]BAR^F_4$ . ; **b)** Spectres RPE en bande X de l'intermédiaire  $[1]BAR^F_4$  généré par électrolyse (0,4 V vs Ag, pseudo-électrode) de **1** (1 mM) dans  $CH_2Cl_2$  et 0,02 M de  $TBABAr^F_4$  à 298 K avec  $g_{iso} = 1,996$ . ; **c)** à 100 K. La ligne noire représente le spectre expérimental alors que la ligne rouge est la simulation en utilisant les valeurs suivantes :  $g_1 = 1,985$ ,  $g_2 = 1,997$ ,  $g_3 = 2,002$ . Conditions expérimentales : fréquence micro-onde 9,32 GHz, puissance 2,38 mW ; fréquence de modulation 100 kHz ; amplitude de modulation 1 G. (Conditions de l'électrolyse : électrode de travail en Pt, contre électrode de Pt, pseudo électrode Ag).

### II.3.1.2. Génération de $[1]BAR^F_4$ chimiquement

Il est possible de générer l'intermédiaire  $[1]BAR^F_4$  par médiamutation en faisant une solution équimolaire de **1** et de  $[1](BAR^F_4)_2$ . Afin de sonder la formation de  $[1]BAR^F_4$ , la réaction de médiamutation a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-Vis et par RPE. La RPE montre qu'en faisant ainsi avec une solution équimolaire à 0,5 mM de **1** et 0,5 mM de  $[1](BAR^F_4)_2$  dans  $CH_2Cl_2$  à température ambiante (conditions où l'ordre normal est observé), l'intermédiaire a été généré puisqu'un signal avec un  $g_{iso} = 1,996$  correspondant à un radical organique ligand-centré est observé (Fig. II-7). Ce signal est le même que celui obtenu en électrolysant **1** en présence de  $TBABAr^F_4$  (Fig. II-6). Les trois espèces **1**,  $[1](BAR^F_4)_2$  et  $[1]BAR^F_4$  sont en équilibre (Fig. II-7) et  $[1]BAR^F_4$  ne peut pas être isoler. Le protocole de synthèse de  $[1](BAR^F_4)_2$  est décrit dans la partie expérimentale (section II.7).



**Fig. II-7.** Spectre RPE en bande X de l'intermédiaire  $[1]BARF_4$  généré chimiquement en mélangeant une solution équimolaire de 0,5 mM de **1** et 0,5 mM de  $[1](BARF_4)_2$  dans  $CH_2Cl_2$  à 298 K avec  $g_{\text{iso}} = 1,996$ . Conditions expérimentales : fréquence micro-onde 9,32 GHz, puissance 2,38 mW ; fréquence de modulation 100 kHz ; amplitude de modulation 1 G.

La concentration de  $[1]BARF_4$  à l'équilibre est de 0,79 mM, cette valeur a été déterminée par une analyse de RPE quantitative en utilisant du 2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle (DPPH) comme référence. Cela fait que la concentration de **1** et  $[1](BARF_4)_2$  à l'équilibre est égale à 0,105 mM, ce qui donne une constante d'équilibre de  $K_{\text{eq}} = 56,6$  (Table II-1). L'équilibre entre **1**,  $[1]BARF_4$  et  $[1](BARF_4)_2$  est en accord avec la CV de **1** dans le TBABARF<sub>4</sub> (Fig. II-2) car les 2 vagues en oxydation sont proches, afin d'isoler  $[1]BARF_4$ , il faudrait éloigner ces 2 vagues l'une de l'autre pour rendre la réaction de **1** +  $[1](BARF_4)_2$  totale (voir la section II.3.3.).

$$K_{\text{eq}} = \frac{([1]BARF_4)_{\text{eq}}^2}{(1)_{\text{eq}} \cdot ([1](BARF_4)_2)_{\text{eq}}}$$

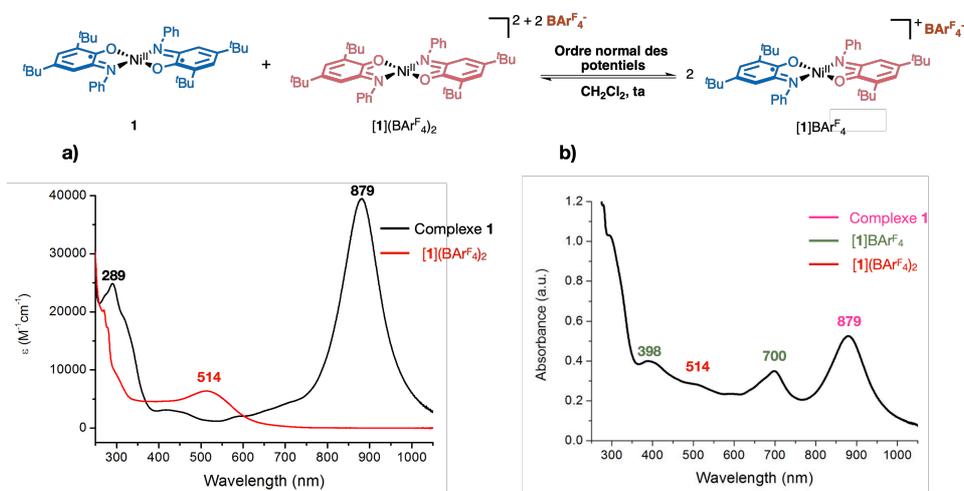
$$K_{\text{eq}} = 56,6$$

	<b>1</b>	$[1](BARF_4)_2$	$[1]BARF_4$
[Initial]	0,5 mM	0,5 mM	0
[Eq]	0,5 mM – x 0,5 mM – 0,395 mM soit 0,105 mM	0,5 mM – x 0,5 mM – 0,395 mM soit 0,105 mM	2x = 0,79 mM

**Table II-1.** Détermination des concentrations de **1**,  $[1](BARF_4)_2$  et  $[1]BARF_4$  à l'équilibre et de la constante d'équilibre  $K_{\text{eq}}$ .

La spectroscopie UV-Vis *in situ* (Fig. II-8b) montre que lorsque un mélange équimolaire de  $3 \times 10^{-5}$  mM de  $[1](BARF_4)_2$  ( $\lambda = 514$  nm, Fig. II-8a) est ajouté à  $3 \times 10^{-5}$  mM de **1** ( $\lambda = 879$  nm et 289 nm, Fig. II-8a)

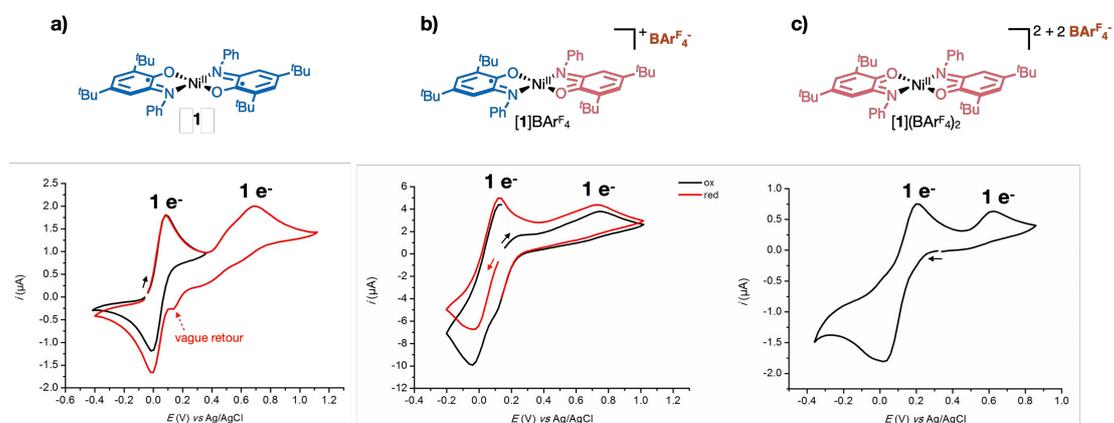
dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante, deux nouvelles bandes apparaissent à 398 nm et 700 nm qui correspondent sûrement à l'intermédiaire généré  $[1]\text{BAR}^{\text{F}_4}$ . Comme le montre le spectre UV-Vis,  $[1]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  généré n'est pas seul et est en équilibre avec **1** et  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  ce qui cohérent avec l'équilibre décrit précédemment à l'aide de la RPE quantitative.



**Fig. II-8.** Spectres d'absorption UV-Vis de : **a)**  $2,6 \times 10^{-5}$  M de **1** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante ( $\lambda = 879$  nm,  $\epsilon = 39444 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ;  $\lambda = 289$  nm,  $\epsilon = 24778 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), et  $5 \times 10^{-5}$  M de  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante ( $\lambda = 514$  nm,  $\epsilon = 6367 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ;  $\lambda = 279$  nm,  $\epsilon = 17337 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ; **b)** Mélange équimolaire comportant  $3 \times 10^{-5}$  M de  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  et  $3 \times 10^{-5}$  M de **1** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante.

### II.3.2. CV de l'intermédiaire $[1]\text{BAR}^{\text{F}_4}$

La section II.3.1.2. montre que l'intermédiaire  $[1]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  a été généré en faisant un mélange équimolaire de **1** et de  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$ . C'est pourquoi un mélange équimolaire de 1 mM de **1** et de  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  a été sondé par CV. La Fig. II-9a montre la CV de **1** (1 mM) enregistrée dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé avec 0,02 M de  $\text{TBABAR}^{\text{F}_4}$  (sat) comme sel support et montre que ce complexe peut être oxydé à 2  $e^-$ . La Fig. II-9c montre la CV de  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  (1 mM) enregistrée dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé avec 0,02 M de  $\text{TBABAR}^{\text{F}_4}$  (sat) comme sel support et montre que ce complexe peut être réduit à 2  $e^-$ . La Fig. II-9b montre la CV du mélange **1** (1 mM) +  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  (1 mM) enregistré dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec 0,02 M de  $\text{TBABAR}^{\text{F}_4}$  (sat) comme sel support et montre que ce complexe peut être oxydé à 1  $e^-$ , et peut être réduit à 1  $e^-$ , ce qui signifie que  $[1]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  a bien été généré.

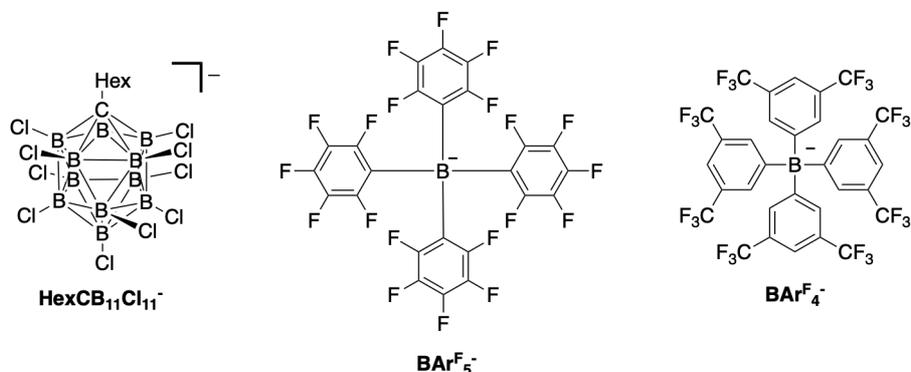


**Fig. II-9.** Voltammogrammes cycliques de : **a)** **1** (1 mM) enregistré dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec 0,02 M de  $\text{TBABAR}^{\text{F}_4}$  (sat) comme sel support à une vitesse de balayage de 0,1 V/s à 298 K (compensation de 5000  $\Omega$  avec  $I = 10 \mu\text{A}$ ) ; **b)** 1

mM de **1** + 1 mM de  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  enregistré dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec 0,02 M de  $\text{TBABAR}^{\text{F}_4}$  comme sel support à une vitesse de balayage de 0,5 V/s à 298 K (compensation de 3400  $\Omega$  avec  $I = 10 \mu\text{A}$ ). ; c)  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  (1 mM) enregistré dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec 0,02 M de  $\text{TBABAR}^{\text{F}_4}$  (sat) comme sel support à une vitesse de balayage de 0,1 V/s à 298 K (compensation de 4500  $\Omega$  avec  $I = 10 \mu\text{A}$ ). (Conditions : électrode de carbone vitreux de 1 mm ; Pt ; potentiels référencés vs Ag/AgCl). La flèche indique la direction du balayage initiale.

### II.3.3. Mélanges équimolaires et contrôle de l'ordre des potentiels

Nous obtenons un équilibre entre **1**,  $[1]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  et  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  à partir d'un mélange équimolaire **1** +  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  (section II.3.1.2.), car les 2 vagues en oxydation sont proches en présence de  $\text{TBABAR}^{\text{F}_4}$  (Fig II-2). Afin d'isoler  $[1]\text{BAR}^{\text{F}_4}$ , il faudrait éloigner ces 2 vagues l'une de l'autre pour rendre la réaction de **1** +  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  totale et donc il faudrait un anion avec un effet d'appariement plus faible que  $\text{BAR}^{\text{F}_4}$ . Pour cela, nous étudierons l'effet de l'anion carborate ( $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ ) et l'anion tétrakis(pentafluorophényl)borate ( $\text{BAR}^{\text{F}_5}$ ) qui sont des anions non-coordinants (Schéma II-1.). L'anion  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$  est un dérivé de l'anion le moins coordonnant connu dans la littérature ( $\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ ) et a été synthétisé par Satawat Tongdee (doctorante dans l'équipe du Dr. Samuel Dagorne) dans le cadre de cette étude.<sup>30,31</sup>



**Schéma II-1.** Structures des anions carborate ( $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ ), tétrakis(pentafluorophényl)borate ( $\text{BAR}^{\text{F}_5}$ ) et tétrakis(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl)borate ( $\text{BAR}^{\text{F}_4}$ ).

Afin d'étudier l'ordre des potentiels de **1** en présence des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BAR}^{\text{F}_4}$ ,  $\text{BAR}^{\text{F}_5}$  et  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ , des mélanges équimolaires de la forme réduite **1** et des formes doublements oxydées  $[1](\text{X})_2$ ,  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  ont été effectués. Les protocoles de synthèse de  $[1](\text{OTf})_2$ ,  $[1](\text{PF}_6)_2$ ,  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$ ,  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_5})_2$  et  $[1](\text{C}_7\text{H}_{13}\text{B}_{11}\text{Cl}_{11})_2$  sont décrits dans la partie expérimentale partie II.7., et ceux de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  dans la partie expérimentale du Chapitre III.

#### II.3.3.1. Inversion des potentiels de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ en présence de $\text{Cl}^-$ et $\text{OTf}^-$

Une solution de 1 mM de **1** et 1 mM de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  a été préparée sous Ar et dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé. Les deux solutions ont ensuite été placées dans une boîte à gants et une solution de 1 mL de 1 mM de **1** et 1 mL de 1 mM de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  ont été mélangées dans un Schlenk à température ambiante. La solution finale qui contient donc 0,5 mM de chacun des deux réactifs a été placée dans un capillaire de 100  $\mu\text{L}$  (Hirschmann) et a été sondée par RPE. Aucun signal n'a été détecté, signifiant qu'en effet l'inversion des potentiels a lieu en présence des anions chlorures et que l'équilibre est fortement déplacé vers la formation de **1** et de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (Schéma II-2).

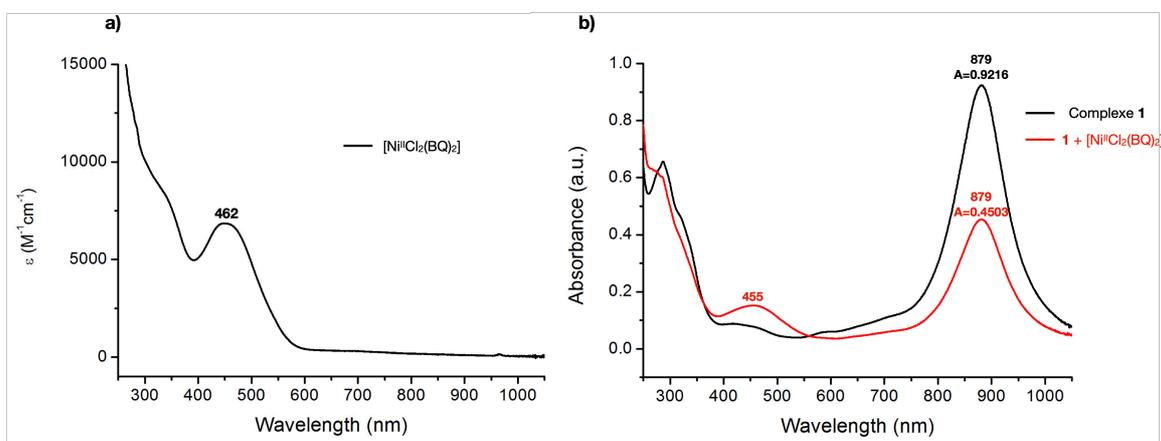


**Schéma II-2.** Ordre des potentiels pour un mélange équimolaire 1 mM de **1** + 1 mM de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ .

L'absence de signal RPE signifie que la concentration de l'espèce intermédiaire générée  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{SQ})(\text{BQ})]$  est trop faible pour être détecté par RPE, ce qui signifie que la concentration de l'espèce générée est  $\leq 1 \mu\text{M}$ . À l'aide de l'équation 18,<sup>32,33</sup> nous avons calculé un degré d'inversion  $\Delta E^\circ \geq 140 \text{ mV}$  pour une concentration à l'équilibre  $\leq 1 \mu\text{M}$  de l'intermédiaire  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{SQ})(\text{BQ})]$  (noté [I] dans l'éq. 18). Ceci confirme la valeur du degré d'inversion pour  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  ( $\Delta E^\circ \leq -90 \text{ mV}$ , processus de réduction à partir de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ , inversion lorsque  $\Delta E^\circ < 0$ ) et pour **1** en présence de  $\text{Cl}^-$  ( $\Delta E^\circ \geq 90 \text{ mV}$ , processus d'oxydation à partir de **1**, inversion lorsque  $\Delta E^\circ > 0$ ) obtenues à l'aide des simulations des CVs dans la section II.2.

$$[\text{I}]/C_0 = \left(1 + 2 \exp^{-F\Delta E^\circ/2RT}\right)^{-1} \quad (18)$$

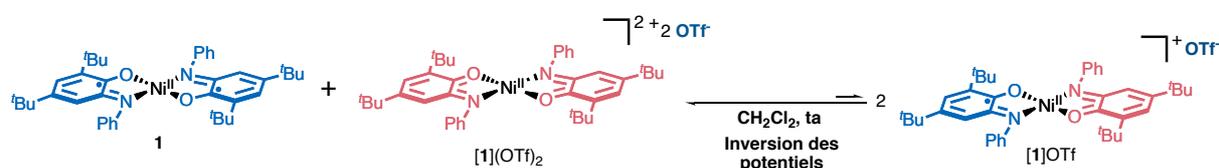
La spectroscopie UV-Vis *in situ* (Fig. II-10b) montre que lorsque 2,5 mL d'une solution à  $2,6 \times 10^{-5} \text{ mM}$  de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  ( $\lambda = 462 \text{ nm}$ , Fig. II-10a) est ajouté à 2,5 mL d'une solution à  $2,6 \times 10^{-5} \text{ mM}$  de **1** ( $\lambda = 879 \text{ nm}$  et  $289 \text{ nm}$ , Fig. II-8a) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante, aucune nouvelle bande apparaît. D'autre part, l'absorbance de **1** à  $879 \text{ nm}$  passe de 0,9216 à 0,4503 lors de l'ajout de 2,5 mL de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  car **1** a été dilué par deux. Le maximum d'absorbance est à  $455 \text{ nm}$  et n'est pas à  $462 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{max}}$  de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ ) car **1** absorbe aussi dans cette zone. Ces observations sont en accord avec la RPE et confirme que la concentration de l'espèce formée par médiaturation est en dessous de la limite de détection par spectroscopie UV-Vis. Le mélange équimolaire de **1** et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  n'a pas été effectué car nous pouvons, compte-tenu des résultats précédents, supposer que nous obtenons la même chose.



**Fig. II-10.** Spectres d'absorption UV-Vis de : **a)**  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante ( $\lambda = 462 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 6776 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 302 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 9979 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). ; **b)** Mélange équimolaire comportant  $2,6 \times 10^{-5} \text{ M}$  de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  et  $2,6 \times 10^{-5} \text{ M}$  de **1** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante.

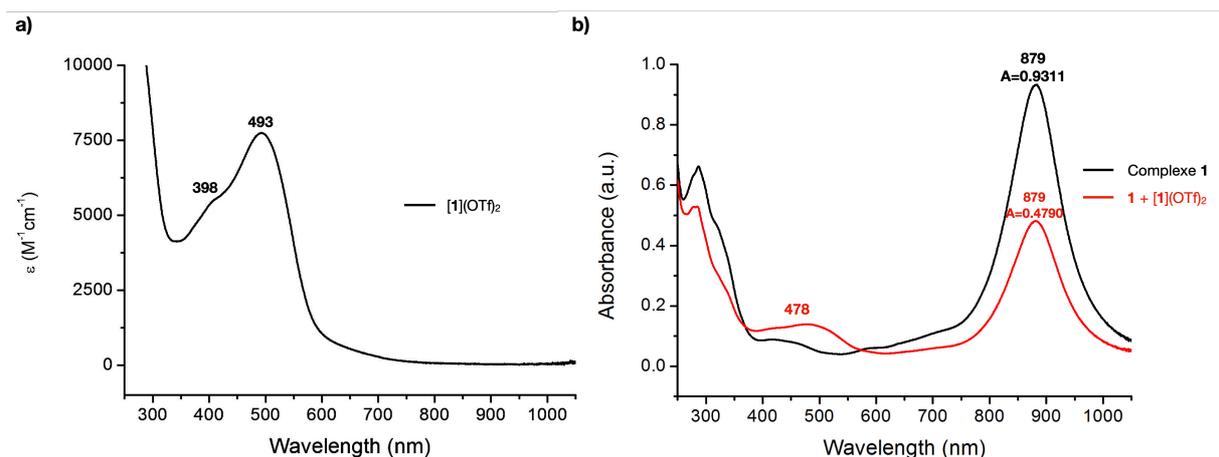
Pour l'expérience suivante, la forme entièrement oxydée  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  a été synthétisée en utilisant 1 équiv. de **1** et 1 équiv. d'AgOTf au lieu de 2 équiv. d'AgOTf, pour s'assurer qu'il ne reste aucune trace de l'oxydant. Si jamais  $[\mathbf{1}]\text{OTf}$  est généré et qu'il y a des traces d'AgOTf, il risque d'être oxydé en  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  et aucun signal ne sera observé en RPE. Cette réaction génère donc 0,5 équiv. de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ , 1 équiv. de Ag(0) et 0,5 équiv. de **1** qui n'a pas réagi. Le sous-produit Ag(0) a été éliminé par filtration du brut de réaction et le restant de **1** n'ayant pas réagi a été éliminé par trituration dans du MeOH (voir la synthèse habituelle de ce complexe dans la partie expérimentale II.7.). Ensuite, des solutions de 1 mM de **1** et 1 mM de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  ont été préparées sous Ar et dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé. Les deux solutions ont ensuite été placées dans une boîte à gants et 1 mL à 1 mM de **1** et 1 mL à 1 mM de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  ont été mélangés dans un Schlenk à température ambiante. La solution finale qui contient

0,5 mM de chacun des deux réactifs a été placée dans un capillaire de 100  $\mu\text{L}$  (Hirschmann) et a été sondée par RPE. Aucun signal RPE n'a été détecté à température ambiante, signifiant qu'en effet l'inversion des potentiels a lieu en présence des anions triflate et que l'équilibre est fortement déplacé vers **1** et  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  comme dans le cas des chlorures (Schéma II-3).



**Schéma II-3.** Ordre des potentiels pour un mélange équimolaire 1 mM de **1** + 1 mM de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ .

La spectroscopie UV-Vis *in situ* (Fig. II-11b) montre que lorsque 2,5 mL d'une solution de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  ( $\lambda = 514$  nm, Fig. II-11a) à  $2,6 \times 10^{-5}$  mM sont ajoutés à 2,5 mL d'une solution de **1** à  $2,6 \times 10^{-5}$  mM ( $\lambda = 879$  nm et 289 nm, Fig. II-8a) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante, aucune nouvelle bande apparaît et l'absorbance de **1** à 879 nm passe de 0,9311 à 0,4790 lors de l'ajout de 2,5 mL de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  car **1** a été dilué par deux. Ceci est cohérent avec la RPE et confirme que la concentration de l'espèce formée  $[\mathbf{1}]\text{OTf}$  par médiamutation est en dessous de la limite de détection par spectroscopie UV-Vis. Le mélange équimolaire de **1** et  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$  n'a pas été effectué car il devrait avoir le même comportement que le mélange équimolaire de **1** et  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ .



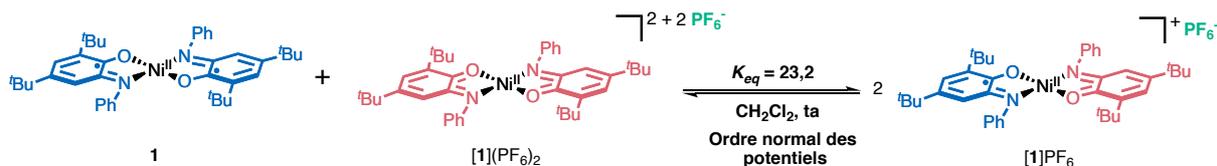
**Fig. II-11.** Spectres d'absorption UV-Vis de : **a)**  $5 \times 10^{-5}$  M de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à ta ( $\lambda = 493$  nm,  $\epsilon = 7744 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ;  $\lambda = 398$  nm,  $\epsilon = 5291 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). ; **b)** Mélange équimolaire comportant  $2,6 \times 10^{-5}$  M de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  et  $2,6 \times 10^{-5}$  M de **1** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante.

### II.3.3.2. Ordre normal et compression des potentiels de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ en présence de $\text{PF}_6^-$ et $\text{BAR}^{\text{F}_5^-}$ et $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$

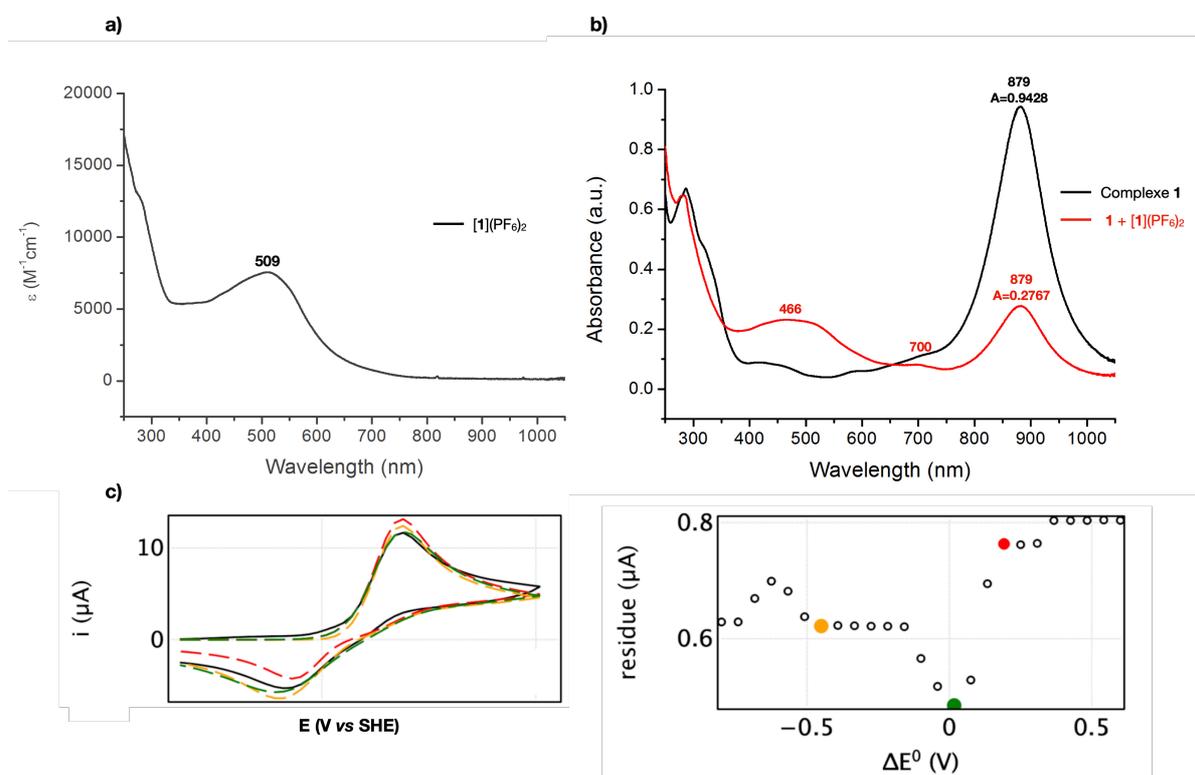
L'effet des anions  $\text{PF}_6^-$  et  $\text{BAR}^{\text{F}_5^-}$  et  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$  a ensuite été étudié par spectroscopie UV-Vis sur des mélanges équimolaires de **1** et de  $[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_5})_2$ ,  $[\mathbf{1}](\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11})_2$  et  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante.

Dans le cas de  $\text{PF}_6^-$ , la spectroscopie UV-Vis *in situ* (Fig. II-12b) montre que lorsque un mélange équimolaire d'une solution de  $[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$  à  $2,39 \cdot 10^{-5}$  M ( $\lambda = 509$  nm, Fig. II-12a) est additionné à une solution de **1** à  $2,39 \cdot 10^{-5}$  M ( $\lambda = 879$  nm, Fig. II-8a), une nouvelle bande peu intense apparaît à 700 nm, correspondant à l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$ . La faible intensité de cette nouvelle bande laisse supposer que la deuxième bande attendue à 398 nm pour cet intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$  se situe sous la large bande à 466

nm. L'absorbance de **1** passe de 0,9428 à 0,2767 lors de l'ajout de  $[1](PF_6)_2$  et cet effet n'est pas seulement dû à l'effet de la dilution mais indique également que **1** a été consommé et que  $[1]PF_6$  a été généré. Comme le montre le spectre UV-Vis, la réaction de médiamutation n'est pas totale et les trois espèces **1**,  $[1]PF_6$  et  $[1](PF_6)_2$  sont en équilibre (Schéma II-4), comme dans le cas de  $BAR^{F_4^-}$  (Fig. II-8). La CV de **1** en présence de  $TBAPF_6$  montre une vague biélectronique mais le mélange équimolaire de **1** et  $[1](PF_6)_2$  présente le comportement d'une molécule ayant un ordre normal des potentiels, ceci signifie que **1** possède une compression des potentiels en présence de  $PF_6^-$ . Afin de confirmer la compression des potentiels de **1** en présence de  $PF_6^-$ , la CV de ce dernier (1 mM) en présence de 1 mM de  $TBAPF_6$  dans  $CH_2Cl_2$  a été simulée et montre que  $\Delta E^\circ$  est autour de 0 V (Fig. II-12c). Nous confirmerons la compression des potentiels dans le Chapitre III.



**Schéma II-4.** Ordre des potentiels pour un mélange équimolaire  $2,39 \cdot 10^{-5}$  mM de **1** +  $2,39 \cdot 10^{-5}$  mM de  $[1](PF_6)_2$ .



**Fig. II-12.** Spectres d'absorption UV-Vis de : **a)**  $5 \times 10^{-5}$  M de  $[1](PF_6)_2$  dans  $CH_2Cl_2$  anhydre dégazé à température ambiante ( $\lambda = 509$  nm,  $\epsilon = 7562$   $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ). ; **b)** Mélange équimolaire comportant  $2,39 \times 10^{-5}$  M de  $[1](PF_6)_2$  et  $2,39 \times 10^{-5}$  M de **1** dans  $CH_2Cl_2$  anhydre dégazé à température ambiante. ; **c)** Simulations des CVs de **1** (1 mM) en présence de 0,1 M  $TBAPF_6$  à 2 V/s en forçant la valeur de  $\Delta E^\circ$  (noir : la CV expérimentale ; bon : vert ; mauvais : orange, rouge). Mêmes paramètres que dans la Fig. II-4.

Il est possible de déterminer la constante d'équilibre  $K_{eq}$  en mesurant la variation de la concentration de **1**. La concentration de **1** initiale est de  $2,39 \cdot 10^{-5}$  M ( $A = 0,9428$  avec  $\epsilon = 39444$   $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) et sa concentration à l'équilibre est de  $7,02 \cdot 10^{-6}$  M ( $A = 0,2767$ ). Ceci est aussi le cas de  $[1](PF_6)_2$  car il faut 1 équiv. de **1** et 1 équiv. de  $[1](PF_6)_2$  pour former  $[1]PF_6$ . En conséquence, la concentration de  $[1]PF_6$  à l'équilibre est de  $3,38 \cdot 10^{-5}$  M, ce qui donne une constante d'équilibre de  $K_{eq} = 23,2$  (Table II-2).

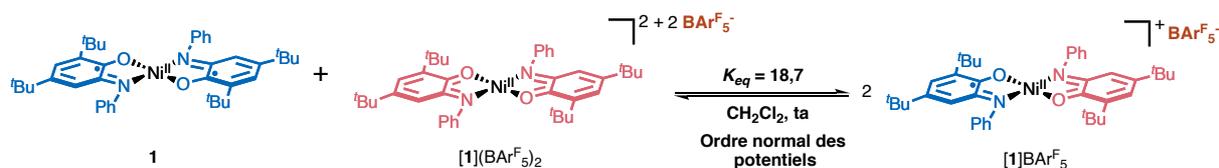
$$K_{eq} = \frac{([\mathbf{1}]\text{PF}_6)_{eq}^2}{(\mathbf{1})_{eq} \cdot ([\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2)_{eq}}$$

$$K_{eq} = 23,2$$

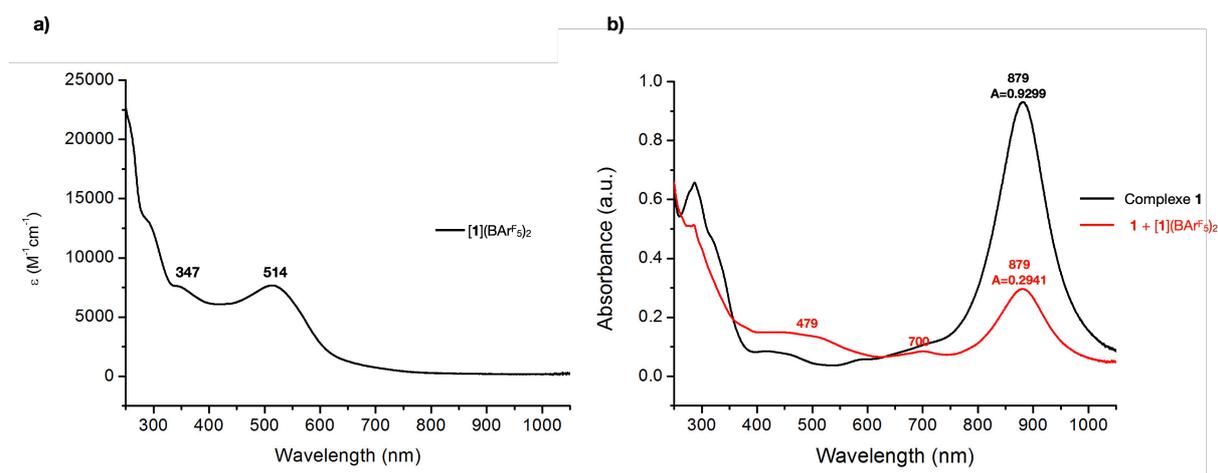
	<b>1</b>	<b>[1](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>[1]PF<sub>6</sub></b>
[Initial]	2,39.10 <sup>-5</sup> M	2,39.10 <sup>-5</sup> M	0
[Eq]	2,39.10 <sup>-5</sup> M - x 2,39.10 <sup>-5</sup> M - 1,69.10 <sup>-5</sup> M soit 7,02.10 <sup>-6</sup> M	2,39.10 <sup>-5</sup> M - x 2,39.10 <sup>-5</sup> M - 1,69.10 <sup>-5</sup> M soit 7,02.10 <sup>-6</sup> M	2x = 3,38.10 <sup>-5</sup> M

**Table II-2.** Détermination des concentrations de **1**, **[1](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>** et **[1]PF<sub>6</sub>** à l'équilibre et de la constante d'équilibre  $K_{eq}$ .

En présence de  $\text{BARF}_5^-$ , la spectroscopie UV-Vis *in situ* (Fig. II-13b) montre lorsqu'un mélange équimolaire d'une solution de **[1](BARF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>** à  $2,36.10^{-5}$  M ( $\lambda = 514$  nm, Fig. II-13a) est ajouté à une solution de **1** à  $2,36.10^{-5}$  M ( $\lambda = 879$  nm et 289 nm, Fig. II-8a), une nouvelle bande peu intense apparaît à 700 nm correspondant à l'intermédiaire **[1]BARF<sub>5</sub>**. Il y a un épaulement vers 380 nm qui correspond à la 2<sup>ème</sup> bande de l'intermédiaire (398 nm). L'absorbance de **1** passe de 0,9299 à 0,2941 lors de l'ajout de **[1](BARF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>**, ce qui indique la formation de **[1]BARF<sub>5</sub>**. Nous observons un comportement similaire à celui du mélange équimolaire avec **[1](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>** (Schéma II-5).



**Schéma II-5.** Ordre des potentiels pour un mélange équimolaire  $2,36.10^{-5}$  mM de **1** +  $2,36.10^{-5}$  mM de **[1](BARF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>**.



**Fig. II-13.** Spectres d'absorption UV-Vis de : **a)**  $5 \times 10^{-5}$  M de **[1](BARF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à ta ( $\lambda = 514$  nm,  $\epsilon = 7667 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 347$  nm,  $\epsilon = 6220 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). ; **b)** Mélange équimolaire comportant  $2,36 \times 10^{-5}$  M de **[1](BARF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>** et  $2,36 \times 10^{-5}$  M de **1** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante.

La constante d'équilibre  $K_{eq} = 18,7$  (Table II-3) a été calculée en mesurant la variation de la concentration de **1** comme dans le cas du mélange équimolaire **1** + **[1](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>** (Fig. II-12 et Table II-2).

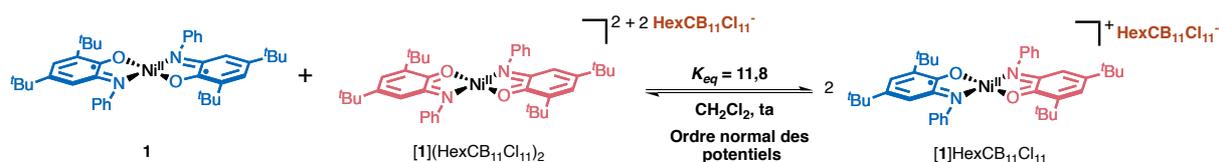
$$K_{eq} = \frac{([1]BArF_5)_{eq}^2}{(1)_{eq} \cdot ([1](BArF_5)_2)_{eq}}$$

$$K_{eq} = 18,7$$

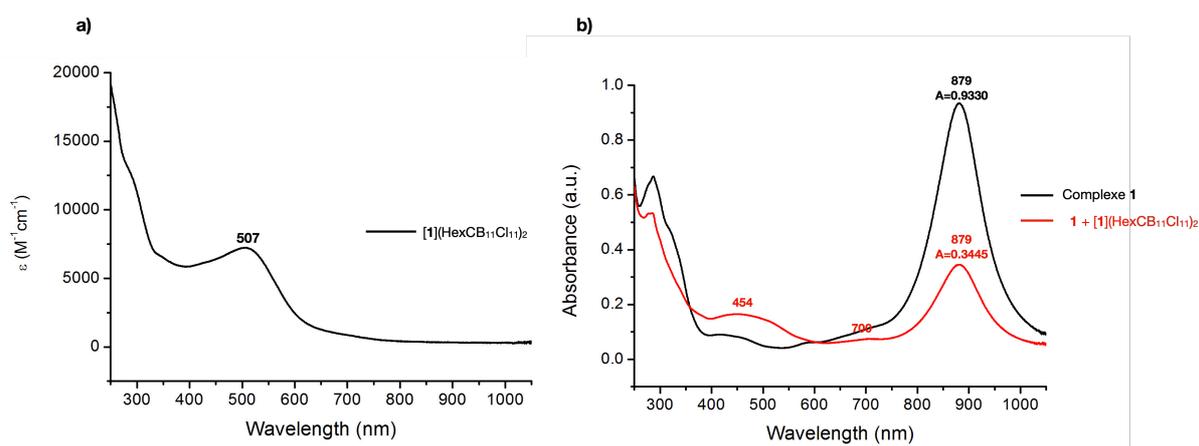
	<b>1</b>	<b>[1](BArF<sub>5</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>[1]BArF<sub>5</sub></b>
[Initial]	2,36.10 <sup>-5</sup> M	2,36.10 <sup>-5</sup> M	0
[Eq]	2,36.10 <sup>-5</sup> M - x 2,36.10 <sup>-5</sup> M - 1,614.10 <sup>-5</sup> M soit 7,46.10 <sup>-6</sup> M	2,36.10 <sup>-5</sup> M - x 2,36.10 <sup>-5</sup> M - 1,614.10 <sup>-5</sup> M soit 7,46.10 <sup>-6</sup> M	2x = 3,23.10 <sup>-5</sup> M

**Table II-3.** Détermination des concentrations de **1**, **[1](BArF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>** et **[1]BArF<sub>5</sub>** à l'équilibre et de la constante d'équilibre  $K_{eq}$ .

Le spectre UV-Vis *in situ* du mélange équimolaire d'une solution à 2,37.10<sup>-5</sup> M de **1** + **[1](HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>)<sub>2</sub>** (Fig. II-14b) montre que lorsque **[1](HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>)<sub>2</sub>** ( $\lambda = 507$  nm, Fig. II-14a) est additionné à **1** ( $\lambda = 879$  nm, Fig. II-8a), une nouvelle bande encore moins intense que dans le cas de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et BArF<sub>5</sub><sup>-</sup> apparaît à 700 nm et un épaulement vers 380 nm correspondant à l'intermédiaire **[1]HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>**. L'absorbance de **1** passe de 0,9299 à 0,2941 lors de l'ajout de **[1](HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>)<sub>2</sub>** à cause de la dilution et de la génération de l'intermédiaire.



**Schéma II-6.** Ordre des potentiels pour un mélange équimolaire 2,37.10<sup>-5</sup> mM de **1** + 2,37.10<sup>-5</sup> mM de **[1](HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>)<sub>2</sub>**.



**Fig. II-14.** Spectres d'absorption UV-Vis de : **a)** 5 x 10<sup>-5</sup> M de **[1](HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>)<sub>2</sub>** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre dégazé à ta ( $\lambda = 507$  nm,  $\epsilon = 7230$  M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). ; **b)** Mélange équimolaire comportant 2,37 x 10<sup>-5</sup> M de **[1](HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>)<sub>2</sub>** et 2,37 x 10<sup>-5</sup> M de **1** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre dégazé à température ambiante.

La constante d'équilibre  $K_{eq} = 11,8$  (Table II-4) a été calculée de la même manière que pour PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (Fig. II-12 et Table II-2).

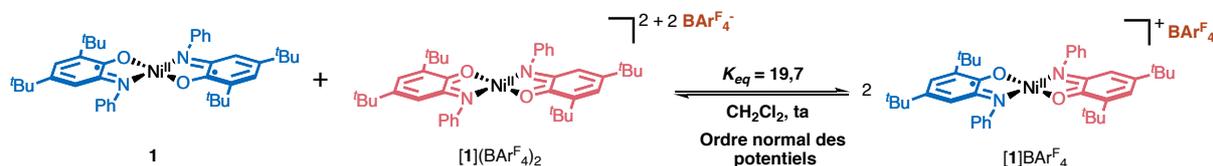
$$K_{eq} = \frac{([\mathbf{1}]\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11})_{eq}^2}{(\mathbf{1})_{eq} \cdot ([\mathbf{1}](\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11})_2)_{eq}}$$

$$K_{eq} = 11,8$$

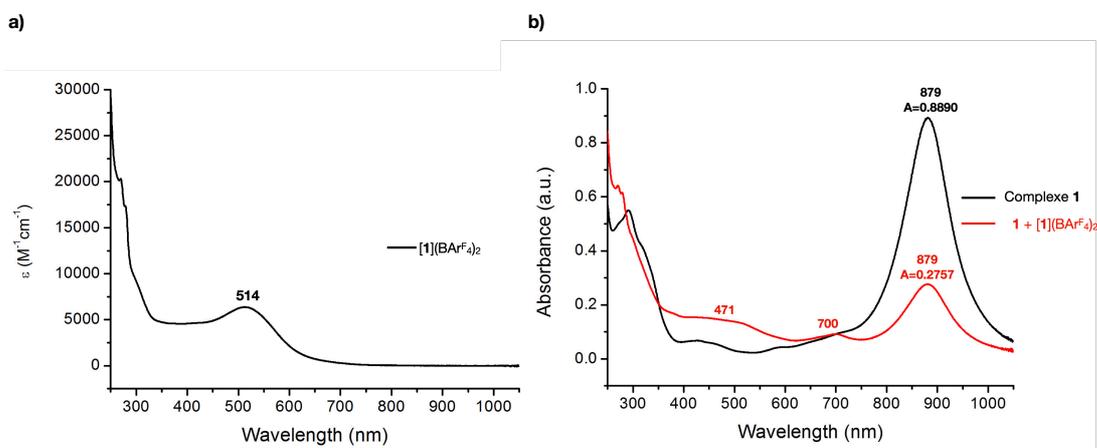
	<b>1</b>	<b>[1](HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>[1]HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub></b>
[Initial]	2,37.10 <sup>-5</sup> M	2,37.10 <sup>-5</sup> M	0
[Eq]	2,37.10 <sup>-5</sup> M - x 2,37.10 <sup>-5</sup> M - 1,5.10 <sup>-5</sup> M soit 8,73.10 <sup>-6</sup> M	2,37.10 <sup>-5</sup> M - x 2,37.10 <sup>-5</sup> M - 1,5.10 <sup>-5</sup> M soit 8,73.10 <sup>-6</sup> M	2x = 3.10 <sup>-5</sup> M

**Table II-4.** Détermination des concentrations de **1**, **[1](HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>)<sub>2</sub>** et **[1]HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>** à l'équilibre et de la constante d'équilibre  $K_{eq}$ .

Finalement, le mélange équimolaire de **1** + **[1](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>** (2,25 x 10<sup>-5</sup> M) a été sondé par spectroscopie UV-Vis *in situ* (Fig. II-15b). Le spectre montre que l'intermédiaire **[1]BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>** (700 nm et 398 nm) se forme lorsque **[1](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>** (λ = 514 nm, Fig. II-15a) est ajouté à **1** (λ = 879 nm, Fig. II-8a). Les bandes de **[1]BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>** sont peu intenses en partant d'une concentration de 2,25 x 10<sup>-5</sup> M (Fig. II-15b) des réactifs mais intenses pour une concentration de 3 x 10<sup>-5</sup> M (Fig. II-8b). La CV de **1** en présence de TBABAR<sup>F</sup><sub>4</sub> montre deux vagues à 1 e<sup>-</sup>. La constante d'équilibre  $K_{eq} = 19,7$  (Table II-5) a été calculée de la même manière que pour PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (Fig. II-12 et Table II-2). La constante d'équilibre  $K_{eq} = 56,6$  de ce mélange a déjà été mesurée par RPE mais pour une concentration initiale de 0,5 mM des deux réactifs. Nous retrouvons ici le même ordre de grandeur que celui trouvé par RPE.



**Schéma II-7.** Ordre des potentiels pour un mélange équimolaire 2,25 x 10<sup>-5</sup> mM de **1** + 2,25 x 10<sup>-5</sup> mM de **[1](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>**.



**Fig. II-15.** Spectres d'absorption UV-Vis de : **a)**  $5 \times 10^{-5}$  M de  $[1](\text{BArF}_4)_2$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à ta ( $\lambda = 514$  nm,  $\epsilon = 6367 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). ; **b)** Mélange équimolaire comportant  $2,25 \times 10^{-5}$  M de  $[1](\text{BArF}_4)_2$  et  $2,25 \times 10^{-5}$  M de **1** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante.

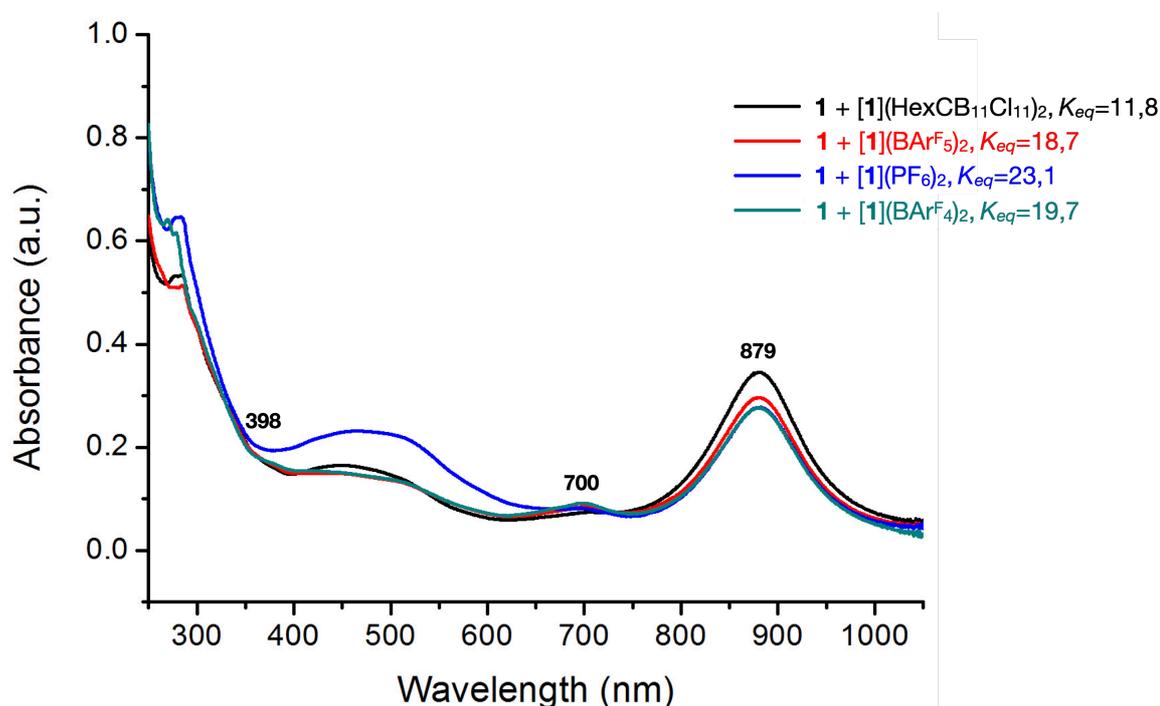
$$K_{eq} = \frac{([1]\text{BArF}_4)_{eq}^2}{(\mathbf{1})_{eq} \cdot ([1](\text{BArF}_4)_2)_{eq}}$$

$$K_{eq} = 19,7$$

	<b>1</b>	$[1](\text{BArF}_4)_2$	$[1]\text{BArF}_4$
[Initial]	$2,25 \cdot 10^{-5}$ M	$2,25 \cdot 10^{-5}$ M	0
[Eq]	$2,25 \cdot 10^{-5}$ M - x $2,25 \cdot 10^{-5}$ M - $1,55 \cdot 10^{-5}$ M soit $6,99 \cdot 10^{-6}$ M	$2,25 \cdot 10^{-5}$ M - x $2,25 \cdot 10^{-5}$ M - $1,55 \cdot 10^{-5}$ M soit $6,99 \cdot 10^{-6}$ M	2x = $3,1 \cdot 10^{-5}$ M

**Table II-5.** Détermination des concentrations de **1**,  $[1](\text{BArF}_4)_2$  et  $[1]\text{BArF}_4$  à l'équilibre et de la constante d'équilibre  $K_{eq}$ .

La Fig. II-16 regroupe les spectres UV-Vis des mélanges équimolaires en présence de  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ ,  $\text{BArF}_5^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  et  $\text{BArF}_4^-$ . Nous observons que la quantité de **1** consommée et la quantité de  $[1]\text{X}$  générée n'est pas la même en fonction du contre-ion. En effet, la constante d'équilibre dépend du contre-ion qui dicte l'ordre des potentiels. Nous retrouvons des constantes d'équilibre du même ordre de grandeur que celle trouvée par RPE quantitative en présence de  $\text{BArF}_4^-$  (section II.3.1.2.).

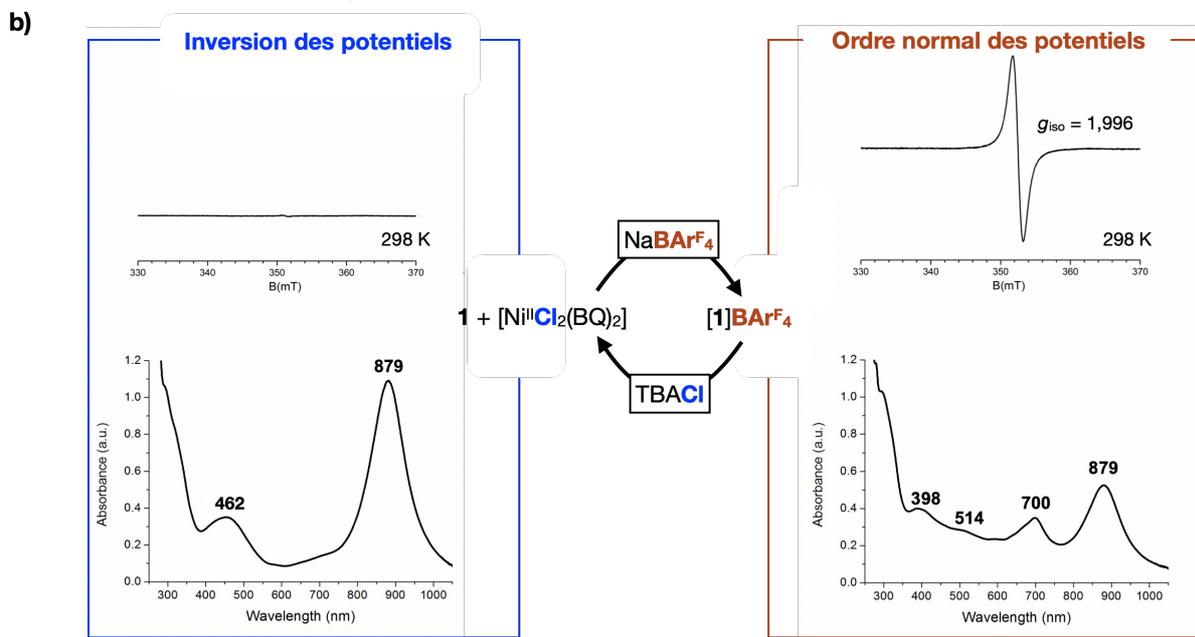
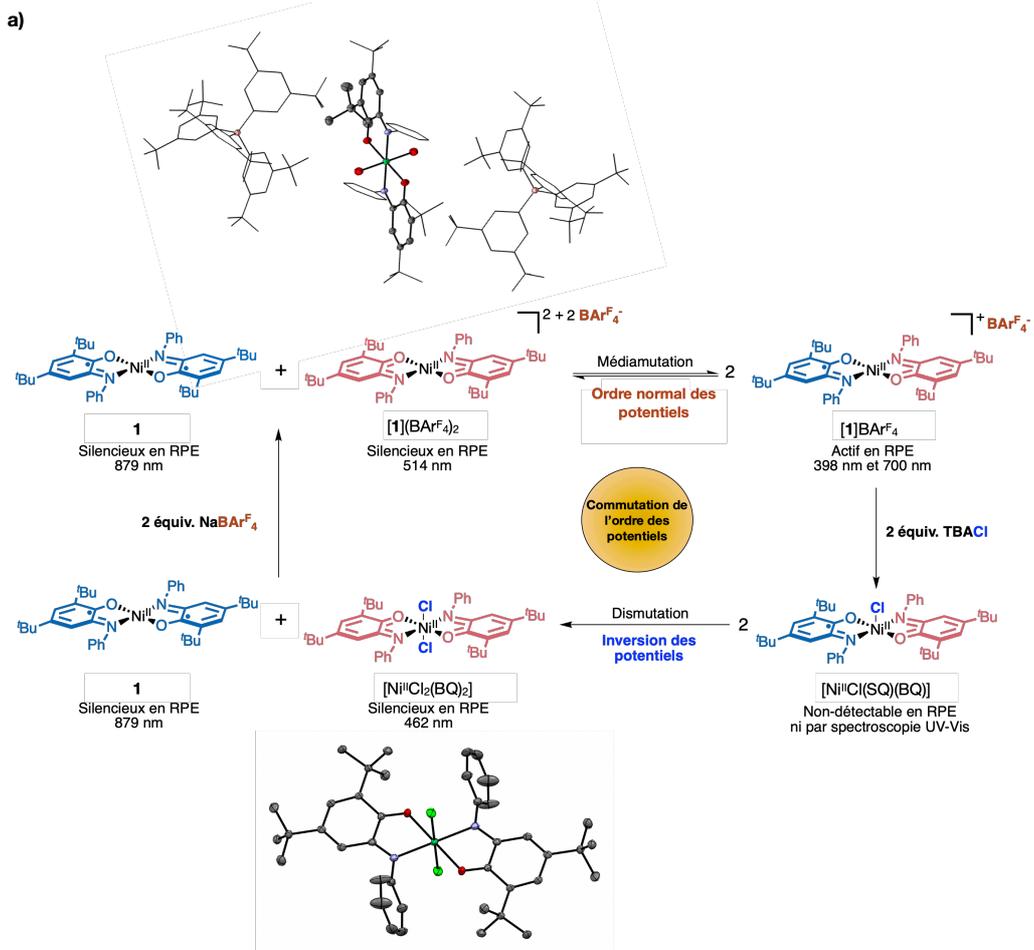


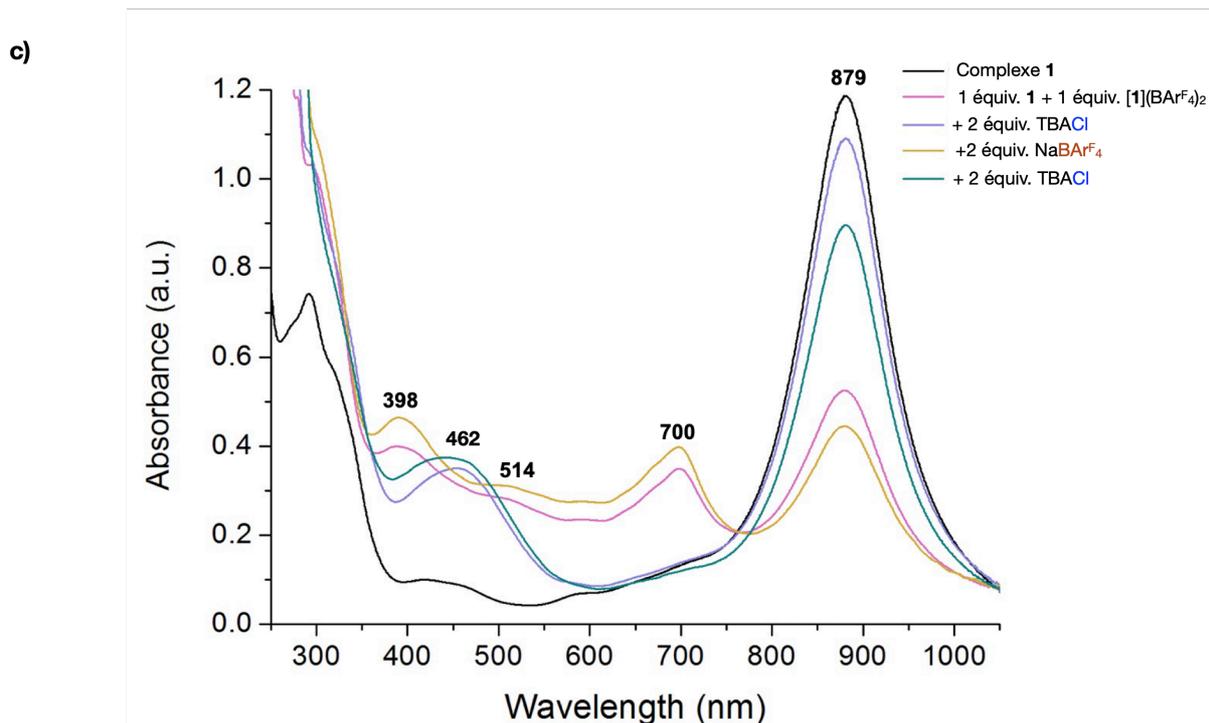
**Fig. II-16.** Spectres d'absorption UV-Vis des mélanges équimolaires décrits précédemment dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante.

## II.4. Commutateur moléculaire électrochimique

Les résultats de la partie II.3. montrent que l'ordre des potentiels peut être contrôlé en solution hors du cadre de l'électrochimie en modifiant la nature de l'anion pour un mélange équimolaire de la forme complètement réduite **1** et de la forme doublement oxydée  $[\mathbf{1}](X)_2$ . La modulation du contre-ion d'une molécule permettrait donc de créer un interrupteur électrochimique moléculaire capable de fonctionner de manière dynamique et de moduler l'ordre des potentiels redox *in situ*.<sup>34</sup>

Afin d'étudier un éventuel comportement dynamique (Fig. II-17a), un mélange équimolaire de **1** (1 mL de  $3 \times 10^{-5}$  M, courbe noire) et de  $[\mathbf{1}](\text{BARF}_4)_2$  (1 mL de  $3 \times 10^{-5}$  M, courbe rose) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à température ambiante a été sondé par spectroscopies UV-Vis (Fig. II-17c) et RPE (Fig. II-17b). Le complexe **1** est silencieux en RPE et possède une bande à 879 nm, et  $[\mathbf{1}](\text{BARF}_4)_2$  est également silencieux en RPE et possède une bande à 514 nm. Le mélange équimolaire présente deux nouvelles bandes à 398 et 700 nm (courbe rose, Fig. II-17c) et un signal RPE avec  $g_{\text{iso}} = 1,996$  est observé (spectre RPE de droite, Fig. II-17b) correspondant parfaitement à celui de l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{BARF}_4$ . Il s'agit d'une réaction de médiamutation qui met en évidence l'ordre normal des potentiels de **1** en présence de  $\text{BARF}_4^-$  (Fig. II-17a). De plus, le mélange équimolaire de **1** et  $[\mathbf{1}](\text{BARF}_4)_2$ , sondé par CV, a montré un comportement typiquement attendu pour  $[\mathbf{1}]\text{BARF}_4$  (Fig. II-9). Les trois espèces **1**,  $[\mathbf{1}]\text{BARF}_4$  et  $[\mathbf{1}](\text{BARF}_4)_2$  sont en équilibre (voir la partie II.3.1.2. et II.3.3.2.). Après l'addition de 2 équiv. de TBACl à ce mélange, les deux bandes d'absorption à 398 nm et 700 nm disparaissent immédiatement tandis que les bandes caractéristiques de **1** (879 nm) et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (462 nm) réapparaissent (courbe violette, Fig. II-17c), et plus aucun signal n'est détecté en RPE (spectre RPE de gauche, Fig. II-17b). Cela montre que l'ajout des chlorures à  $[\mathbf{1}]\text{BARF}_4$  induit la dismutation de ce dernier en **1** et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  signifiant que l'anion  $\text{BARF}_4^-$  a été remplacé par un  $\text{Cl}^-$  et que  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{SQ})(\text{BQ})]$  a été formé mais est instable et s'est donc dismuté (Fig. II-17a). Ceci est cohérent avec une inversion des potentiels en présence des anions chlorures. Il convient de noter que ce comportement peut être cyclé par une deuxième addition de 2 équiv. de  $\text{NaBARF}_4$  qui régénère  $[\mathbf{1}]\text{BARF}_4$  comme prouvé par RPE (spectre RPE identique à celui de droite, Fig. II-17b) et par spectroscopie UV-Vis (courbe jaune, Fig. II-17c). Une deuxième addition de 2 équiv. de TBACl permet de régénérer **1** et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (courbe turquoise, Fig. II-17c) et donc un spectre RPE silencieux. Cette expérience montre donc que l'ordre des potentiels peut être contrôlé en fonction du contre-ion utilisé, sans l'utilisation d'une électrode et d'un sel de fond. Les spectres d'absorption UV-Vis des espèces isolées **1** et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  sont présentés dans la Fig. II-10 et celui de  $[\mathbf{1}](\text{BARF}_4)_2$  dans la Fig. II-8a.





**Fig. II-17.** Conception d'un commutateur redox moléculaire activé par le contrôle réversible de l'ordre des potentiels en alternant  $\text{BARF}_4^-$  et  $\text{Cl}^-$  comme contre-ions : **a)** Schéma synthétique dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à ta ainsi que les structures RX de  $[\mathbf{1}](\text{BARF}_4)_2$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ . ; **b)** Spectres RPE et UV-Vis de la commutation entre l'état où les potentiels sont inversés et l'état où les potentiels sont ordonnés. Spectre RPE en bande X (à droite) de l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{BARF}_4^-$  généré chimiquement en mélangeant 0,5 mM de **1** et 0,5 mM de  $[\mathbf{1}](\text{BARF}_4)_2$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à ta avec  $g_{\text{iso}} = 1,996$ . Deux équivalents de TBACl ont ensuite été ajoutés au mélange précédent (spectre RPE de gauche). Conditions expérimentales : fréquence micro-onde 9,32 GHz, puissance 2,38 mW, fréquence de modulation 100 kHz, amplitude de modulation 1 G. Spectre UV-Vis (à droite) du mélange  $2,6 \times 10^{-5}$  M de **1** +  $2,6 \times 10^{-5}$  M de  $[\mathbf{1}](\text{BARF}_4)_2$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à ta. Deux équivalents de TBACl ont ensuite été ajoutés au mélange précédent (spectre UV-Vis de gauche). ; **c)** Cyclabilité : spectre UV-Vis du mélange  $3 \times 10^{-5}$  M de **1** +  $3 \times 10^{-5}$  M de  $[\mathbf{1}](\text{BARF}_4)_2$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à ta auquel sont ajoutés respectivement 2 équiv. de TBACl, 2 équiv. de  $\text{NaBARF}_4$  puis 2 équiv. de TBACl.

## II.5. Effet du solvant et du contre-ion sur l'ordre des potentiels de $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-SQ}_2)$

### II.5.1. Synthèse et état électronique de $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-SQ}_2)$ , $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-BQ}_2)](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-BQ}_2)_2](\text{BF}_4)_2$

Nous avons ensuite synthétisé un nouveau complexe de nickel  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-SQ}_2)$  (**2**) apparenté au complexe **1** mais possédant un ligand 1,1'-binaphtyl-2,2'-diaminophénol racémique (Rac-BINap). Il a été synthétisé dans le but de contrôler l'ordre des potentiels dans un nouveau complexe et voir l'effet de l'ordre des potentiels en catalyse asymétrique en partant de R-BINap et S-BINap. Le ligand Rac-BINap a été synthétisé selon un protocole reporté par notre groupe *via* la condensation de deux *tert*-butylcatéchol avec un équivalent de 1,1'-binaphtyl-2,2'-diamine et avec un rendement 63% (Schéma II-8a).<sup>35</sup> La réaction du ligand Rac-BINap avec  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sous air permet d'oxyder le ligand pour donner le complexe **2** (mélange racémique) qui est une poudre verte, avec un rendement de 79% (Schéma II-8b). Le complexe **2** a été recristallisé par diffusion de phases dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  à 4°C et sa structure RX (Schéma II-8b) montre qu'il est de géométrie plan carré distordue comme montré dans la Table II-8 et sa structure est très similaire à celle du complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BINap-SQ}_2)$  qui a été reporté par notre groupe.<sup>35</sup>

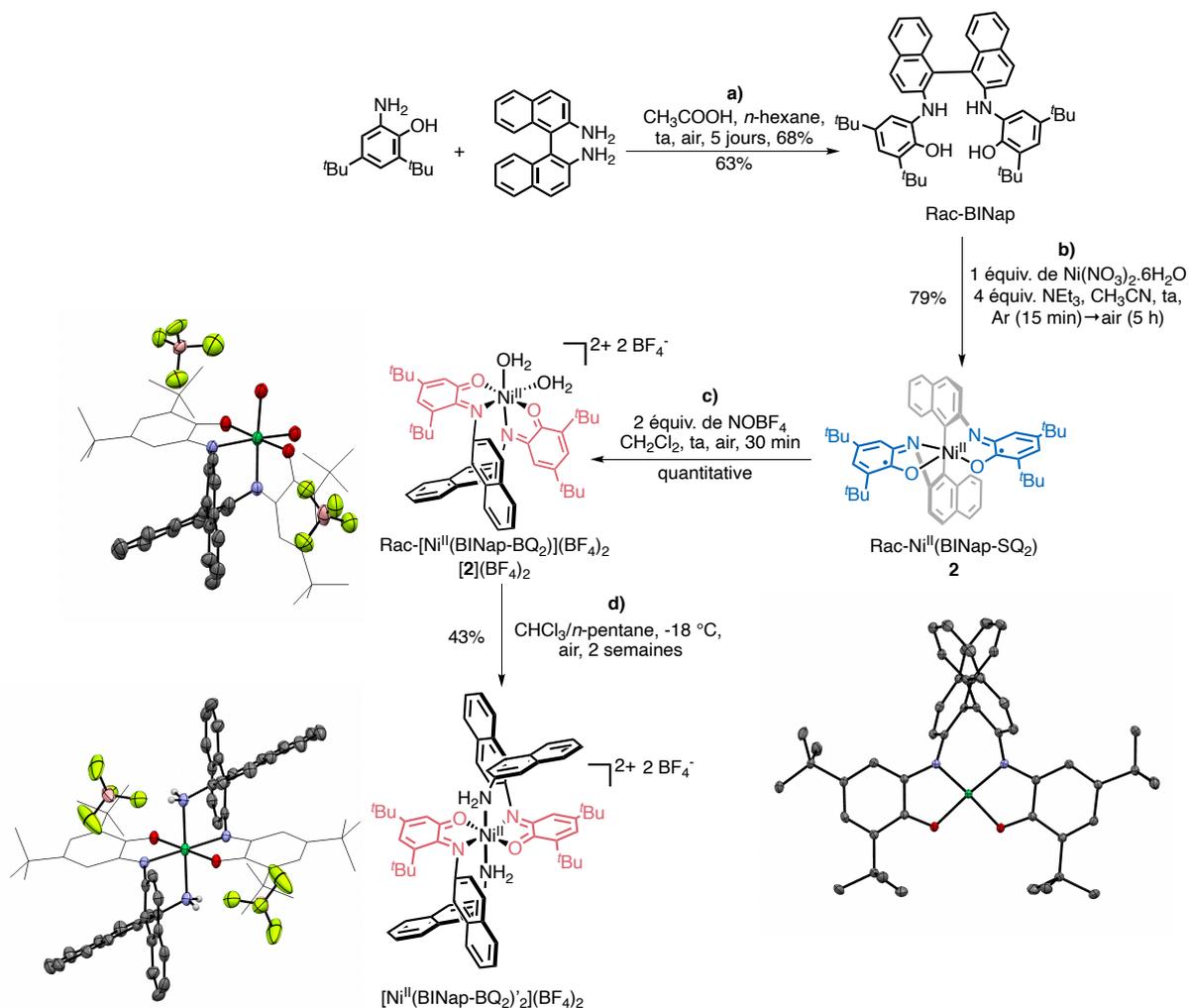
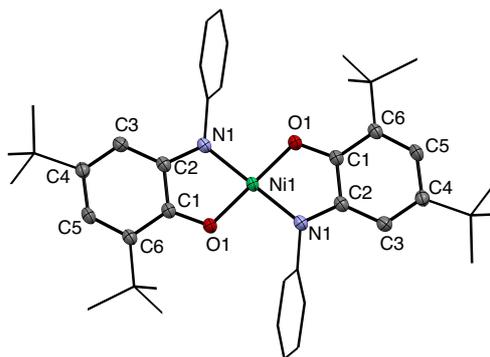


Schéma II-8. Schéma de synthèse de Rac-BINap, **2**,  $[\mathbf{2}](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-BQ}_2)']_2(\text{BF}_4)_2$  ainsi que leurs structures RX.

La forme doublement oxydée de ce complexe  $[\mathbf{2}](\text{BF}_4)_2$  (mélange racémique) est une poudre marron-rougeâtre et a été synthétisée en ajoutant 2 équivalent de  $\text{NOBF}_4$  à **2** (Schéma II-8c). La structure RX (recrystallisation dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentane à  $4^\circ\text{C}$ ) de  $[\mathbf{2}](\text{BF}_4)_2$  montre que les deux molécules d'eau sont coordonnées au Ni et ne sont pas en positions axiales comme dans le cas de  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$  (Structure RX dans la partie expérimentale). C'est un complexe de géométrie octaédrique distordue (Table II-10). Le complexe  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$  semble oxyder l'eau (section IV.3.), est-ce le cas pour  $[\mathbf{2}](\text{BF}_4)_2$  ? Si oui, le positionnement différent des molécules d'eau dans  $[\mathbf{2}](\text{BF}_4)_2$  influencera-t-il le surpotentiel de l'oxydation d'eau ?

Le complexe  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-BQ}_2)']_2(\text{BF}_4)_2$  a été synthétisé à partir de  $[\mathbf{2}](\text{BF}_4)_2$  par recrystallisation dans  $\text{CHCl}_3/n$ -pentane à  $-18^\circ\text{C}$  pendant deux semaines.  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-BQ}_2)']_2(\text{BF}_4)_2$  a subi un réarrangement de la structure lors de la recrystallisation,  $[\mathbf{2}](\text{BF}_4)_2$  possède des ligands en position trans l'un de l'autre alors que  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-BQ}_2)']_2(\text{BF}_4)_2$  possède des ligands en position *cis*. Les ligands dans ce dernier ont subi un clivage de la liaison C-N pour donner  $\text{NH}_2$ . C'est un complexe avec des ligands de type  $\text{L}_3$  et donc le degré d'oxydation du nickel est +II. Comme le montre la Table II-12,  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-BQ}_2)']_2(\text{BF}_4)_2$  possède une géométrie octaédrique parfaite. Les analyses de ces complexes seront complétées et leurs réactivités vis-à-vis de l'oxydation de l'eau seront étudiées ultérieurement comme dans le cas de **1** (Chapitre IV).

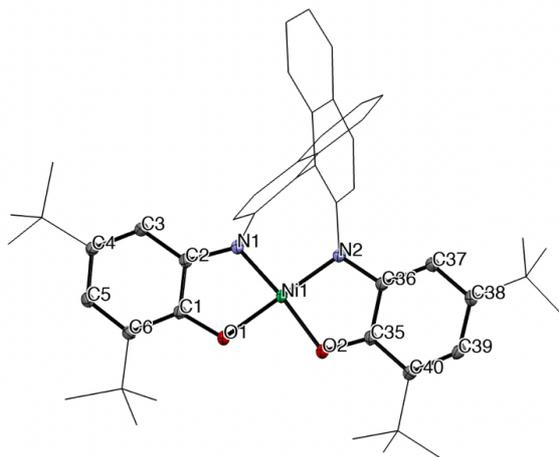
Les longueurs de liaisons dans les complexes à base de ligands redox-actifs sont un paramètre important qui donne accès à la nature de cette liaison, qui peut être soit simple, double ou intermédiaire. Les valeurs de ces longueurs de liaisons sont déterminées grâce à la structure obtenue par diffraction des rayons X et permettent l'attribution de l'état redox du ligand. Les liaisons N-C et O-C du ligand aminophénol sont plus courtes pour l'état benzoquinone (BQ) que pour l'état semiquinone (SQ) (Fig. II-1). Les longueurs de liaison de **1** ont déjà été reportées et les données ont été récupérées de la base Cambridge.<sup>36</sup> Les longueurs des liaisons C2–N1 et O1–C1 dans **1** sont de 1.356(3) Å et 1.304(2) Å respectivement et correspondent à un état semiquinone (Table. II-6). Les longueurs de liaisons de **2**, **[2](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** et **[Ni<sup>II</sup>(BINap-BQ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** sont représentées dans les Tables II-7, II-9 et II-11 respectivement.



<b>Ni-N1</b>	1,8426(16)	<b>O1-C1</b>	1,304(2)	<b>C1-C2</b>	1,431(3)	<b>C1-C6</b>	1,425(3)
<b>Ni-O1</b>	1,8338(13)	<b>N1-C2</b>	1,356(3)	<b>C4-C5</b>	1,427(3)	<b>C2-C3</b>	1,412(3)
<b>C6-C5</b>	1,378(3)						
<b>C3-C4</b>	1,373(3)						

**Table. II-6.** Longueurs de liaison sélectionnées (Å) ainsi que la structure RX de **1**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.<sup>36</sup>

Les longueurs de liaison C36–N2, C2–N1, C35–O2 et C1–O1 dans **2** sont de 1.372(2) Å, 1.375(2) Å, 1.312(2) Å et 1.315(2) Å respectivement (Table II-7). Ces valeurs sont similaires à celles du complexe **1** (Table II-6), confirmant ainsi, l'état semiquinone des deux ligands. Les longueurs de liaison C35–N2, C6–N1, C36–O2 et C1–O1 dans **[2](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** sont de 1,289(8) Å, 1,301(8) Å, 1,236(8) Å et 1,248(9) Å respectivement (Table II-9). Ces liaisons sont beaucoup plus courtes que celles reportées pour **1** dans la Table II-6. De plus, les valeurs des longueurs de liaison de **[2](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** sont en accord avec celles des complexes doublements oxydés **[1](X)<sub>2</sub>** (section III.3.2.1.). Ceci est donc en bon accord avec un état benzoquinone. Les longueurs de liaison C6–N1, C1–O1 dans **[Ni<sup>II</sup>(BINap-BQ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** sont 1,291(3) Å et 1,249(3) Å respectivement (Table II-11). Ces valeurs sont similaires à celles de **2** (Table II-9) et des complexes doublements oxydés **[1](X)<sub>2</sub>** (section III.3.2.1.) et sont plus courtes que celles de **1** (Table II-6). Ce sont donc les ligands qui subissent le processus d'oxydation.

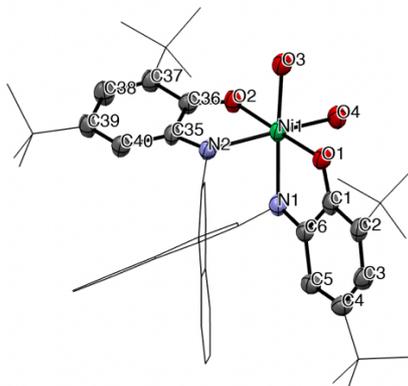


<b>Ni-O1</b>	1,8383(12)	<b>Ni-N1</b>	1,8432(14)	<b>C1-C2</b>	1,427(2)	<b>C2-C3</b>	1,414(2)
<b>Ni-O2</b>	1,8437(12)	<b>Ni-N2</b>	1,8399(14)	<b>C35-C36</b>	1,425(2)	<b>C36-C37</b>	1,409(2)
<b>O1-C1</b>	1,315(2)	<b>C37-C38</b>	1,377(2)	<b>C4-C5</b>	1,426(2)	<b>C1-C6</b>	1,424(2)
<b>N1-C2</b>	1,375(2)	<b>C39-C40</b>	1,389(2)	<b>C38-C39</b>	1,422(2)	<b>C35-C40</b>	1,422(2)
<b>O2-C35</b>	1,312(2)	<b>C3-C4</b>	1,378(2)				
<b>N2-C36</b>	1,372(2)	<b>C5-C6</b>	1,380(2)				

**Table II-7.** Longueurs de liaison sélectionnées (Å) ainsi que la structure RX de **2**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

<b>O1-Ni-N1</b>	85,70(6)	<b>O1-Ni-O2</b>	89,43(5)	<b>O2-Ni-N1</b>	172,12(6)
<b>O2-Ni-N2</b>	86,19(6)	<b>N1-Ni-N2</b>	99,89(6)	<b>O1-Ni-N2</b>	166,72(6)

**Table. II-8.** Angles sélectionnés (°) de **2**.



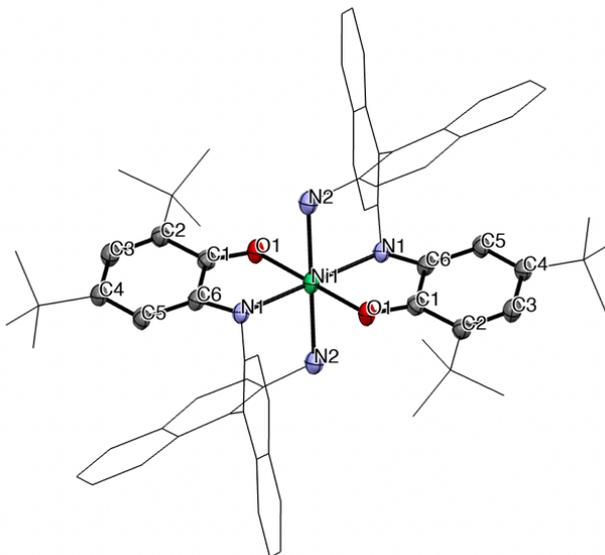
<b>Ni-O1</b>	2,051(5)	<b>O2-C36</b>	1,236(8)	<b>C1-C6</b>	1,512(10)	<b>C2-C3</b>	1,354(11)
<b>Ni-O2</b>	2,051(4)	<b>O1-C1</b>	1,248(9)	<b>C35-C36</b>	1,516(9)	<b>C37-C38</b>	1,342(9)
<b>Ni-O3</b>	2,053(6)	<b>N2-C35</b>	1,289(8)	<b>C3-C4</b>	1,474(11)	<b>C4-C5</b>	1,318(10)
<b>Ni-O4</b>	2,032(5)	<b>N1-C6</b>	1,301(8)	<b>C38-C39</b>	1,486(9)	<b>C39-C40</b>	1,341(9)
<b>Ni-N1</b>	2,074(6)	<b>C35-C40</b>	1,435(8)	<b>C1-C2</b>	1,450(9)		
<b>Ni-N2</b>	2,094(5)	<b>C5-C6</b>	1,450(9)	<b>C36-C37</b>			

**Table II-9.** Longueurs de liaison sélectionnées (Å) ainsi que la structure RX de **[2](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**. Les atomes d'hydrogène, deux anions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> et deux molécules de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ont été omis pour plus de clarté.

<b>O2-Ni-N2</b>	77,39(19)	<b>O4-Ni-O1</b>	92,0(2)	<b>O3-Ni-N1</b>	165,5(2)
<b>O1-Ni-N1</b>	78,3(2)	<b>O1-Ni-N2</b>	101,5(2)	<b>O1-Ni-O2</b>	177,1(2)

		<b>O2-Ni-O4</b>	89,5(2)	<b>O4-Ni-N2</b>	163,6(2)
--	--	-----------------	---------	-----------------	----------

**Table II-10.** Angles sélectionnés (°) de  $[2](BF_4)_2$



<b>Ni-N1</b>	2,0234(19)	<b>O1-C1</b>	1,249(3)	<b>C1-C6</b>	1,509(3)	<b>C1-C2</b>	1,442(4)
<b>Ni-O1</b>	2,0120(17)	<b>N1-C6</b>	1,291(3)	<b>C3-C4</b>	1,468(4)	<b>C5-C6</b>	1,434(3)
<b>Ni-N2</b>	2,178(2)						
<b>C2-C3</b>	1,353(3)						
<b>C4-C5</b>	1,349(4)						

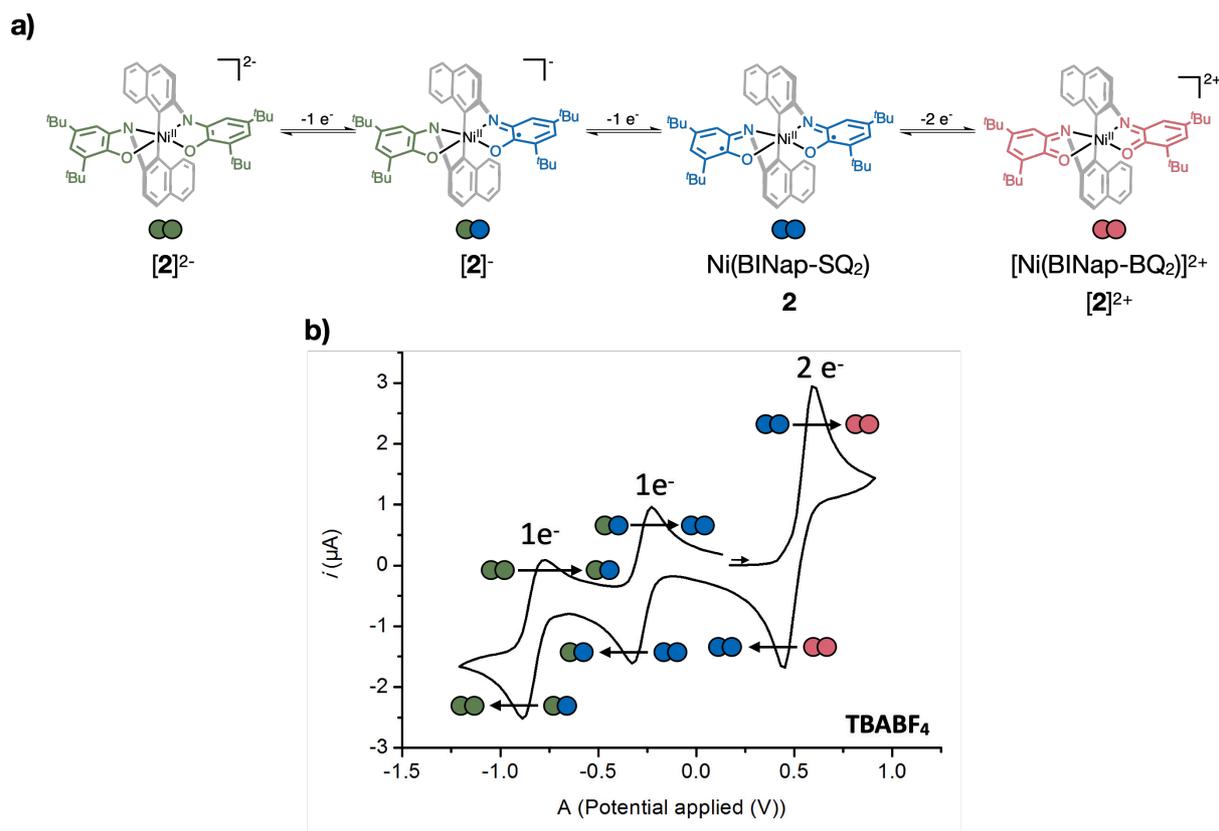
**Table II-11.** Longueurs de liaison sélectionnées (Å) ainsi que la structure RX de  $[Ni^{II}(BINap-BQ_2)_2](BF_4)_2$ . Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

<b>N2-Ni-N1</b>	97,22(8)	<b>O1-Ni-N1</b>	80,06(8)	<b>N2-Ni-N2</b>	180,0
<b>N2-Ni-O1</b>	94,34(8)	<b>N1-Ni-O1</b>	99,94(7)	<b>O1-Ni-O1</b>	180,0
				<b>N1-Ni-N1</b>	180,0

**Table II-12.** Angles sélectionnés (°) de  $[Ni^{II}(BINap-BQ_2)_2](BF_4)_2$ .

## II.5.2. Effet du solvant et du contre-ion sur l'ordre des potentiels de $Ni^{II}(BINap-SQ_2)$

La voltammétrie cyclique du complexe **2** dans  $CH_2Cl_2$  et 0,1 M  $TBABF_4$  est représentée dans la Fig. II-18b. Contrairement à la CV de l'analogue  $Cu^{II}(BINap-SQ_2)^{35}$  qui possède quatre vagues monoélectroniques et donc un ordre normal des potentiels, la CV de **2** présente trois vagues quasi-réversibles avec une vague en oxydation à 2 e<sup>-</sup> qui peut soit résulter d'une compression ou une inversion des potentiels. Ces trois vagues se trouvent à des potentiels d'oxydoréduction très proches de ceux du complexe **1** (Fig. II-1), ce qui indique que les structures électroniques sont similaires et que les processus d'oxydoréduction sont ligand-centrés (Fig. II-18a). De plus, l'activité redox des ligands dans **2** a été confirmée à l'aide des longueurs des liaisons dans la section II.5.1. Nous pouvons donc attribuer les deux vagues monoélectroniques en réduction à  $2 \rightarrow [2]TBA \rightarrow [2](TBA)_2$  et la seule vague biélectronique en oxydation à  $2 \rightarrow [2](BF_4)_2$  (Fig. II-18b).



**Fig. II-18.** Voltammogramme cyclique de **2** (1 mM) enregistré dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec 0,1 M de  $\text{TBABF}_4$  comme électrolyte support à une vitesse de balayage de 0,1 V/s à 298 K. Conditions : électrode de carbone vitreux de 1 mm ; Pt ; potentiels référencés vs Ag/AgCl (KCl 3 M). La flèche indique la direction du balayage initiale.

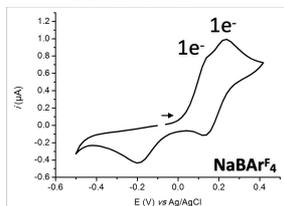
Nous avons ensuite étudié l'effet de l'appariement des ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  et  $\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$ ) sur l'ordre des potentiels de **2** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Comme le montrent les CVs dans la Fig. II-19, **2** possède une vague à  $2 e^-$  en présence de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  et  $\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$  en oxydation ( $\mathbf{2} \rightarrow [\mathbf{2}](\text{X})_2$ ). Le complexe **2** ne se comporte donc pas de la même manière que **1** puisqu'en présence de  $\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , **1** possède un ordre normal des potentiels (Fig. II-2). Nous ne pouvons plus jouer sur l'effet d'appariement des ions pour induire un ordre normal des potentiels dans **2**, c'est pour cela que nous avons ensuite effectué la CV de **2** en présence de  $\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$  dans THF pour jouer sur la solvation. La CV semble montrer deux vagues à  $1 e^-$  dans ce solvant et donc un ordre normal des potentiels. Il semblerait que l'effet de l'appariement des ions dans THF est plus prononcé que dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ce qui tend à augmenter plus la valeur du  $\Delta E^\circ$  (inverse plus les potentiels).<sup>2</sup> Nous concluons que le THF solvate moins les cations que  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et donc stabilise moins  $[\mathbf{2}](\text{BAR}^{\text{F}_4^-})_2$  par rapport à  $[\mathbf{2}]\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$ . Ces observations sont en accord avec une étude effectuée par Barrière et Geiger qui observent les plus grandes valeurs de  $\Delta E_{1/2}$  dans un solvant peu polaire avec un anion faiblement coordonnant.<sup>2</sup>

Nous remarquons que dans les complexes de nickel à base de ligands *cis* *o*-iminobenzosemiquinonates, lorsque le pont est conjugué comme dans le cas de **52** (Schéma I-13),<sup>148</sup> la vague d'oxydation est biélectronique (inversion ou compression), ce qui est aussi le cas de **2**. Alors que dans le cas où le pont n'est pas conjugué, comme dans le cas de **57** (Schéma I-14),<sup>152</sup> le complexe possède deux vagues à  $1 e^-$  en oxydation (ordre normal des potentiels).

### Ordre normal des potentiels

#### THF

Anion faiblement coordinant

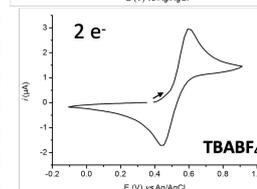
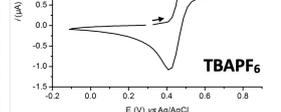
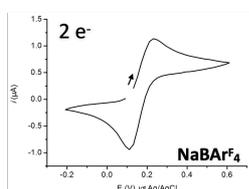


### Inversion des potentiels ou compression des potentiels

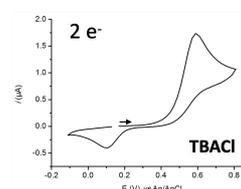
#### CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Anions classiques

Anion faiblement coordinant



Anion coordonnant



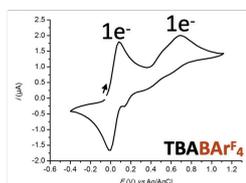
**Fig. II-19.** Voltammogrammes cycliques de **2** (1 mM) enregistrés dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec 0,1 M de TBAX (X = Cl, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>) et 0,02 M NaBARF<sub>4</sub> (sat) comme électrolyte supports ou dans THF avec 0,02 M NaBARF<sub>4</sub> (sat) à une vitesse de balayage de 0,1 V/s à 298 K. Conditions : électrode de carbone vitreux de 1 mm ; Pt ; potentiels référencés vs Ag/AgCl (KCl 3 M). La flèche indique la direction du balayage initiale.

## II.6. Conclusion et perspectives

Dans le but de contrôler l'ordre des potentiels de **1**, nous avons dans un premier temps étudié l'effet de l'appariement des ions de Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et BARF<sub>4</sub><sup>-</sup> dans un solvant peu polaire (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) à l'aide de la voltammétrie cyclique. Cette étude a montré que **1** possède un ordre normal des potentiels en présence de BARF<sub>4</sub><sup>-</sup> et soit une compression ou une inversion des potentiels en présence de Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> et PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Nous nous sommes placés dans des conditions où les potentiels de **1** sont ordonnés (en présence de BARF<sub>4</sub><sup>-</sup>) afin de sonder la nature électronique de l'intermédiaire [**1**]BARF<sub>4</sub> qui n'a jamais été caractérisé en raison de son instabilité. La structure électronique de [**1**]BARF<sub>4</sub> a été attribuée à [Ni<sup>II</sup>(SQ)(BQ)]BARF<sub>4</sub> à l'aide d'études par spectroscopies UV-Vis et RPE. Cette attribution confirme que c'est le ligand qui s'oxyde et non pas le métal.

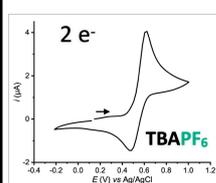
### Ordre normal des potentiels

Anion faiblement coordinant



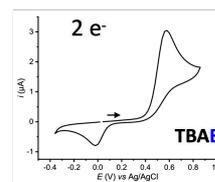
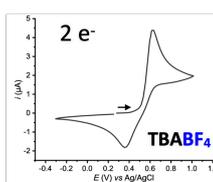
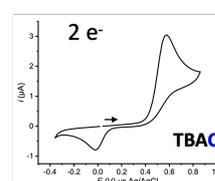
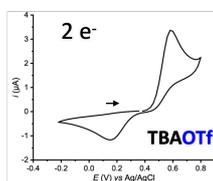
### Compression des potentiels

Anions classiques



### Inversion des potentiels

Anions coordonnants

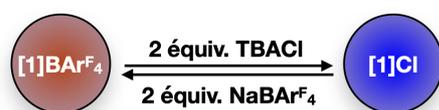


**Fig. II-20.** Voltammogrammes cycliques de **1** (1 mM) enregistrés dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec 0,1 M de TBAX (X = Cl, Br, OTf, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub> et BARF<sub>4</sub>) comme électrolyte support à une vitesse de balayage de 0,1 V/s à 298 K. Mêmes conditions que la Fig. II-2.

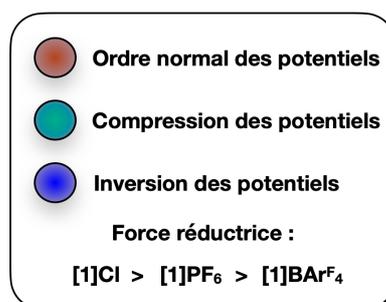
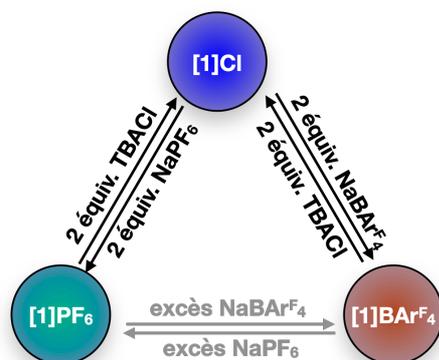
Nous avons par la suite préparé des mélanges équimolaires de **1** + **[1](X)<sub>2</sub>** (avec X = BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>, BAR<sup>F</sup><sub>5</sub>, HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>, PF<sub>6</sub>, OTf, BF<sub>4</sub> et Cl) qui permettent de générer la forme intermédiaire par une réaction de médiamutation et qui ont été sondés principalement par spectroscopie UV-Vis et par RPE dans certains cas. À partir de la concentration de la forme intermédiaire à l'équilibre, nous avons calculé la constante d'équilibre qui nous a permis de savoir l'ordre des potentiels de **1** et de **[1](X)<sub>2</sub>** en présence d'un anion donné. Les résultats de cette dernière expérience et les simulations des CVs semblent indiquer que **1** possède des potentiels inversés en présence des anions Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup> et BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, une compression des potentiels en présence de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et un ordre normal des potentiels en présence des anions BAR<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup>, BAR<sup>F</sup><sub>5</sub><sup>-</sup> et HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub><sup>-</sup> (Fig. II-20). Nous allons ensuite exploiter les résultats obtenus ici pour comprendre l'effet de l'ordre des potentiels sur la réactivité de **1** et former deux complexes de nickel de haute valence (Chapitre III) et dans les transferts multiélectroniques (Chapitre IV).

En faisant des mélanges équimolaires de **1** + **[1](X)<sub>2</sub>**, nous avons pu mettre en place un interrupteur moléculaire électrochimique qui commute entre deux états *in situ* : ordre normal (en présence de BAR<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup>) et inversion des potentiels (en présence de Cl<sup>-</sup>) par le simple ajout de NaBAR<sup>F</sup><sub>4</sub> ou de TBACl (Fig. II-21a). Nous pourrions par la suite mettre en place un commutateur qui alterne entre 3 états (inversion, compression et ordre normal) en partant d'un mélange équimolaire de **1** + **[1](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>** (ordre normal) puis en ajoutant 2 équiv. de NaCl (inversion) puis 2 équiv. de NaPF<sub>6</sub> (compression) (Fig. II-21b). Il ne sera pas possible d'alterner de manière directe entre un état ordonné et un état compressé, il faudra repasser par l'état inversé à chaque fois (conditions stœchiométriques). Une solution qui permettrait de contourner ceci serait de mettre NaPF<sub>6</sub> ou NaBAR<sup>F</sup><sub>4</sub> en excès. Nous allons exploiter ce système dans le Chapitre IV. dans le but de trouver un accepteur 2 adéquat (cas du diméthylfumarate) pour un système de bifurcation électronique artificiel/alternative aux photocatalyseurs. La commutation de la force réductrice de **1** *in situ* permet de prouver qu'un intermédiaire **[1]X** plus réducteur a été généré dans des conditions où les potentiels inversés sont observés. La force réductrice de l'intermédiaire généré diminue dans l'ordre suivant : **[1]Cl** > **[1]PF<sub>6</sub>** > **[1]BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>**.

**a) Commutateur moléculaire électrochimique à 2 états :**



**b) Commutateur moléculaire électrochimique à 3 états :**



**Fig. II-21.** Représentation schématique d'un commutateur qui alterne entre : **a)** Un état où les potentiels sont ordonnés et un état où les potentiels sont inversés. ; **b)** Un état où les potentiels sont ordonnés, un état où les potentiels sont compressés et un état où les potentiels sont inversés.

Finalement nous avons synthétisé un nouveau complexe  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-SQ}_2)$  (**2**) qui possède un ordre normal des potentiels en présence de  $\text{BArF}_4^-$  dans THF et des potentiels inversés ou compressés dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  et  $\text{BArF}_4^-$ . Nous arrivons à contrôler l'ordre des potentiels dans **2** grâce à l'effet de la solvation mais nous arrivons à contrôler l'étendue de l'inversion grâce à l'effet de l'appariement des ions car les potentiels devraient être plus inversés en présence de  $\text{Cl}^-$  qu'avec  $\text{BArF}_4^-$ , ainsi que la force réductrice de l'intermédiaire  $[\mathbf{2}]\text{X}$  ( $[\mathbf{2}]\text{Cl} > [\mathbf{2}]\text{BArF}_4$ ). Nous avons ensuite synthétisé la forme doublement oxydée  $[\mathbf{2}]\text{BF}_4$  de ce complexe qui possède deux molécules d'eau. Nous étudierons la réactivité de ce dernier vis-à-vis de l'oxydation de l'eau. À partir de  $[\mathbf{2}]\text{BF}_4$ , nous avons synthétisé  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-BQ}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  qui a subi un réarrangement de sa structure et une activation de la liaison C-N du ligand. Les processus redox dans les complexes  $[\mathbf{2}]\text{BF}_4$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-BQ}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  semblent aussi être ligand-centrés. Les complexes **2**,  $[\mathbf{2}]\text{BF}_4$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-BQ}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  sont tri/tétradentates et donc la coordination du ligand au métal est plus forte que dans le cas de **1**. Nous allons voir dans le Chapitre IV que le ligand de **1** peut réagir avec les substrats et se décoordonner du nickel, ce qui peut être évité en utilisant ces complexes à base de ligands multidentates et qui ont des propriétés électrochimiques similaires à **1**. De plus, l'association binaphtyl et le contrôle de l'ordre des potentiels rend ces complexes intéressants vis-à-vis de la catalyse redox énantiosélective où le nombre d'électrons transférés peut être contrôlé.

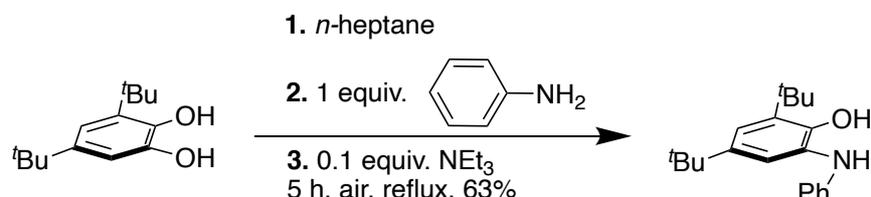
## II.7. Partie expérimentale

All reactions were carried out under argon atmosphere using standard Schlenk techniques in either oven dried or flame dried glassware, unless otherwise mentioned. Reagent grade solvents were used as received without any further purification. Dry dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) was degassed, passed through activated alumina columns under Ar using solvent purification system and stored over molecular sieves before use. All starting materials were purchased from commercially available source (TCI Chemicals, SigmaAldrich, Alfa Aesar, Acros Organics) and used without any further purification, unless otherwise noted. Thin layer chromatography (TLC) was performed on Merck 60 F254 silica gel and products were identified with UV lamp chamber (short-range UV lamp 254 nm or long-range UV lamp 365 nm).  $^1\text{H}$  NMR,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{11}\text{B}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data were collected at room temperature using Bruker Avance III Spectrometer – 300 MHz ( $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$  5mm probe), Bruker Avance III Spectrometer – 400 MHz (Inverse  $^1\text{H}$ -X 5 mm probe (with  $^{31}\text{P} < \text{X} < ^{15}\text{N}$ )) and Bruker Avance II Spectrometer – 500 MHz (Cryo-Probe Helium  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  5mm). Shifts ( $\delta$ ) are given in parts per million (ppm) and coupling constants (J) are given in Hertz (Hz). Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) or high-resolution mass spectrometry (HRMS) were performed by ESI mass spectrometers MicroTOF(I) and MicroTOF(II) focus (BRUKER, Germany). UV-Vis data were collected using AGILENT Cary 60 UV-Vis Spectrometer at room temperature. Wavelengths ( $\lambda$ ) are given in nanometer (nm) and molar extinction coefficients ( $\epsilon$ ) are given in  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . EPR spectra were recorded on an EMXplus spectrometer (Bruker Biospin GmbH) operating at X-band (9 GHz), equipped with a high sensitivity resonator (4119HS-W1, Bruker) equipped with a continuous flow nitrogen cryostat and a variable temperature unit (ER4131VT, Bruker) for the low temperature measurements. Powder X-ray diffraction (PXRD) were performed on Bruker D8 Advance with X-ray source by anticathode of cooper giving photons with a wavelength of  $1.54 \times 10^{-10}$  m. The crystals were placed in oil, and a single crystal was selected, mounted on a glass fiber and placed in a low-temperature  $\text{N}_2$  stream. X-Ray diffraction data collection were measured by either 4-circles Bruker PHOTON III diffractometer equipped with two micro-sources  $1\mu\text{S}$  Mo and  $1\mu\text{S}$  Diamond Cu and with an Oxford Cryosystem 800 for low temperature measurements or 4-circles Bruker APEX II DUO  $1\mu\text{S}$  Kappa-CCD diffractometer equipped with two sources (Mo sealed tube and Cu micro-source) and with an Oxford Cryosystem 700 liquid  $\text{N}_2$  device for low temperature measurements. The cell parameters were determined in APEX3 software.<sup>26</sup> The structure was solved using the program

<sup>26</sup> "M86-EXX229V1 APEX3 User Manual", Bruker AXS Inc., Madison, USA, 2016.

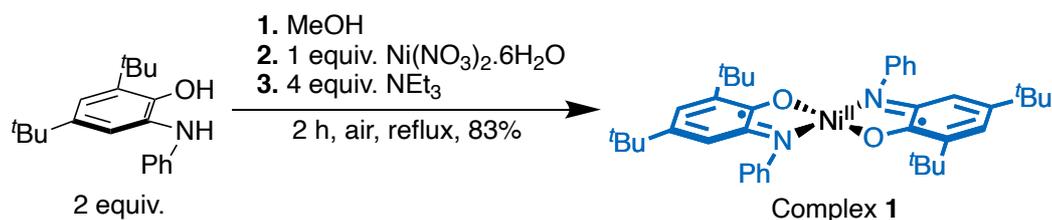
SHELXT-2014.<sup>27</sup> The refinement and all further calculations were carried out using SHELXL-2018.<sup>28</sup> The H-atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. The non-H atoms were refined anisotropically, using weighted full-matrix least-squares on F<sup>2</sup>. A semi-empirical absorption correction was applied using SADABS in APEX3.<sup>1</sup> Tetrabutylammonium salts were directly purchased from Sigma-Aldrich and TBABAr<sup>F</sup><sub>4</sub> was synthesized according to a known procedure.<sup>6</sup>

### Synthesis of the aminophenol ligand



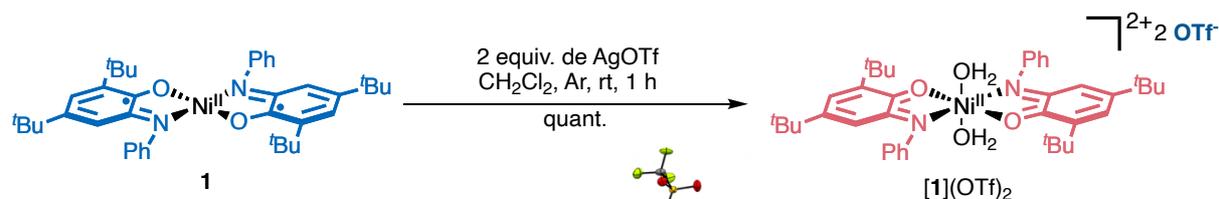
The aminophenol ligand was synthesized according to a literature report.<sup>4</sup> To a suspension of catechol (10 g, 44.98 mmol, 1 equiv.) in *n*-heptane (53 mL), was added aniline (4.1 mL, 44.98 mmol, 1 equiv.) then NEt<sub>3</sub> (0.64 mL, 4.498 mmol, 0.1 equiv.). The dark brown solution was heated to reflux in the presence of air for 5 h. It was then allowed to return to rt and was stored at 4°C overnight. Pale pink-orange crystals were obtained, filtered, and dried under vacuum. Yield = 63% (8.43 g, 28.34 mmol). Characterization of this molecule was identical to the literature reports.

### Synthesis of Ni<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub> (complex 1)



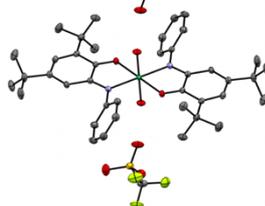
Complex 1 was synthesized according to a literature report.<sup>4</sup> To a solution of the aminophenol ligand (2 g, 6.72 mmol, 2 equiv.) in MeOH (88 mL), was added Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (977.7 mg, 3.362 mmol, 1.0 equiv.) then NEt<sub>3</sub> (1.87 mL, 13.45 mmol, 4 equiv.). The solution was heated to reflux in the presence of air for 1 h. Upon cooling, a dark green precipitate formed. The precipitate was filtered and washed with MeOH to yield a green powder. Yield = 83% (1.8 g, 2.79 mmol). The complex is stored at 4°C and recrystallized by dissolution in Et<sub>2</sub>O and MeOH layering (Et<sub>2</sub>O/MeOH, 3:1). Characterization of this molecule was identical to the literature reports.

### Preparation of [1](OTf)<sub>2</sub> using AgOTf



<sup>27</sup> G. M. Sheldrick, Acta Cryst. 2015, A71, 3-8.

<sup>28</sup> G. M. Sheldrick, Acta Cryst. 2015, C71, 3-8.



Complex **1** (551 mg, 0.848 mmol, 1 equiv.) and AgOTf (435.9 mg, 1.697 mmol, 2 equiv.) were added to a Schlenk tube (three Ar/vacuum cycles), followed by 100 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (anhydrous under argon). The green solution quickly turned brown-orangey within 3 min. The reaction can be monitored by UV-Visible spectroscopy by following the disappearance of the starting material. The brown reaction mixture was filtered after 15 min and concentrated under reduced pressure to yield **[1](OTf)<sub>2</sub>** quantitatively.

**MW (C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>10</sub>S<sub>2</sub>):** 983.70 g/mol.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz):** δ 7.43 (t, *J* = 7.4 Hz, 15.7 Hz, 4H), 7.21 (t, *J* = 7.4 Hz, 14.8 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.89 (dd, *J* = 8.5 Hz, 1.1 Hz, 4H), 6.21 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 1.25 (s, 18H), 1.08 (s, 18H).

**<sup>19</sup>F NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 282 MHz):** δ -77.73 (s, 3F).

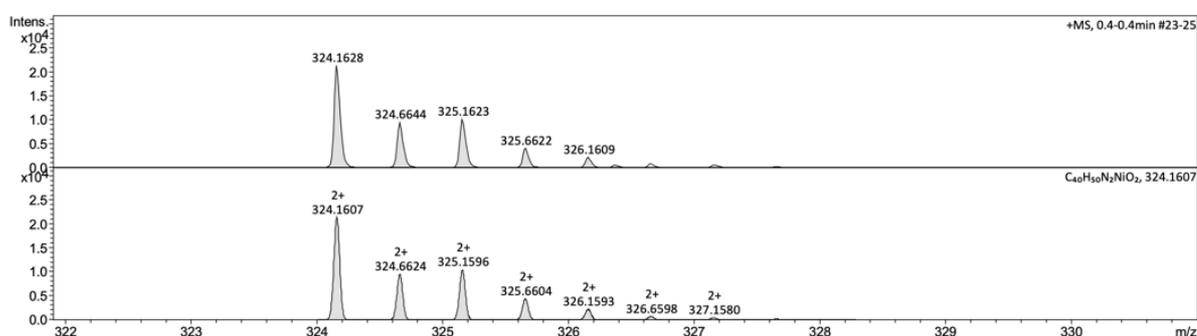
**<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz):** δ 155.8 (s), 153.3 (s), 149.8 (s), 147.9 (s), 134.1 (s), 129.1 (s), 125.4 (s), 119.8, (s) 113.7 (s), 35.1 (d, *J* = 26.6 Hz), 29.1 (s), 27.9 (s).

**EPR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** X-band silent.

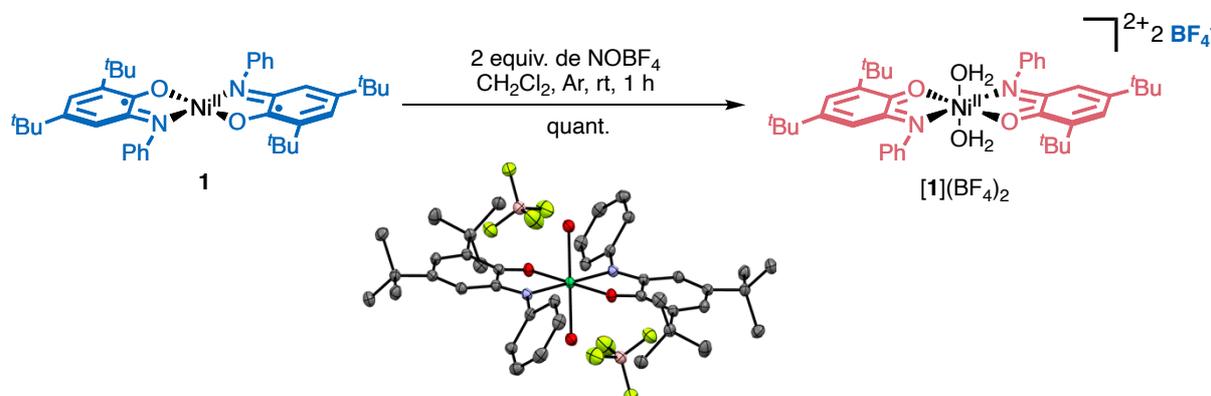
**HRMS (ESI):** (*m/z*) calcd for C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> 324.1607, found 324.1628 [M]<sup>2+</sup>.

**CHN analysis:** calcd for **[1](OTf)<sub>2</sub>** 51.28 C%, 5.53 H%, 2.85 N%, found 51.14 C%, 5.63 H%, 2.74 N%.

**UV-Vis [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; λ, nm (ε, M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** 493 (7744) ; 398 (5291).



#### Preparation of **[1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** using NOBF<sub>4</sub>



Complex **1** (519.9 mg, 0.9 mmol, 1 equiv.) and NOBF<sub>4</sub> (187 mg, 1.6 mmol, 2 equiv.) were added to a Schlenk tube (three Ar/vacuum cycles), followed by 20 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (anhydrous under argon). The green solution quickly

turned red within 1 h. The reaction can be monitored by UV-Visible spectroscopy by following the disappearance of the starting material. The reddish reaction mixture was then filtered and concentrated under reduced pressure to yield **[1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** quantitatively.

**MW (C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>):** 859.18 g/mol.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz):** δ 7.43 (t, *J* = 7.4 Hz, 15.7 Hz, 4H), 7.21 (t, *J* = 7.4 Hz, 14.8 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.89 (dd, *J* = 8.5 Hz, 1.1 Hz, 4H), 6.21 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 1.25 (s, 18H), 1.08 (s, 18H).

**<sup>19</sup>F NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 282 MHz):** δ -148.26 (s, 4F).

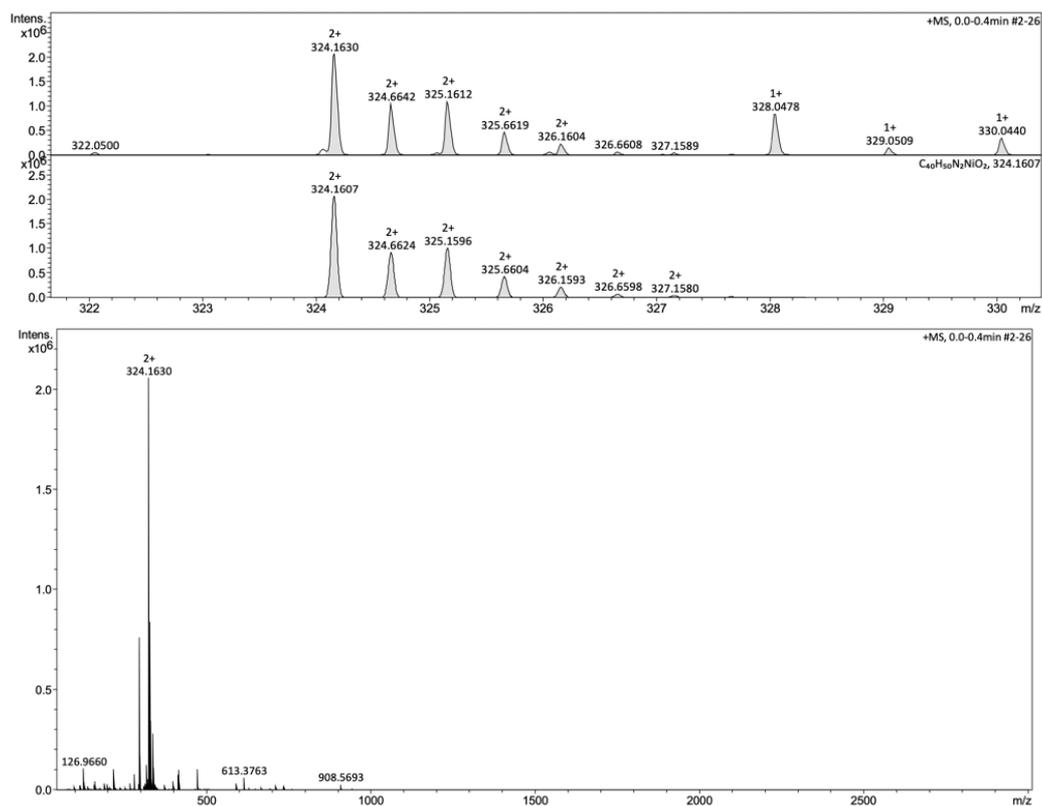
**<sup>11</sup>B NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 96 MHz):** δ -1.30 (s, 1B).

**EPR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** X-band silent.

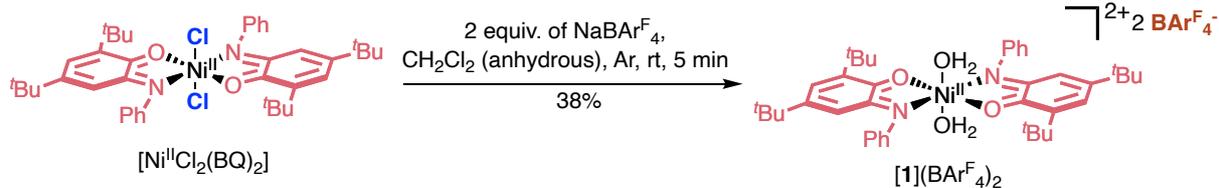
**HRMS (ESI):** (*m/z*) calcd for C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> 324.1607, found 324.1630 [M]<sup>2+</sup>.

**CHN analysis:** calcd for **[1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** 55.92 C%, 6.34 H%, 3.26 N%, found 56.32 C%, 6.34 H%, 3.84 N%.

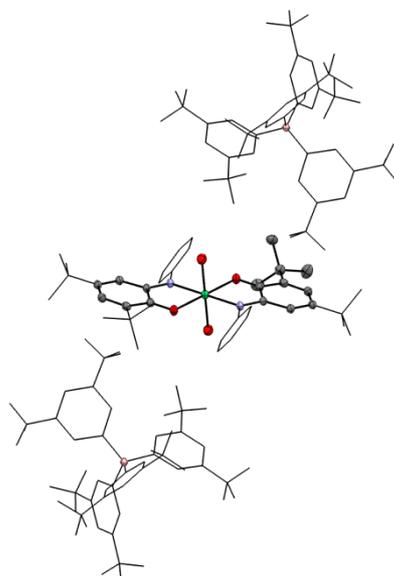
**UV-Vis [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; λ, nm (ε, M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** 498 (7694).



## Preparation of [1](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> using anion metathesis



Complex [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] (31 mg, 0.043 mmol, 1 equiv.) and NaBAR<sup>F</sup><sub>4</sub> (76.26 mg, 0.086 mmol, 2 equiv.) were added to a Schlenk tube (three Ar/vacuum cycles), followed by anhydrous 4 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> under argon. The orange solution turned reddish-purple within 5 min. The reaction can be monitored by UV-Visible spectroscopy by following the disappearance of the starting material. The reddish-purple reaction mixture was then quickly filtered and concentrated under reduced pressure then recrystallized from THF/CHCl<sub>3</sub> (-18°C) to yield dark reddish-purple crystals. Yield = 38% (39 mg, 0.016 mmol).



**MW (C<sub>104</sub>H<sub>78</sub>B<sub>2</sub>F<sub>48</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>):** 2412.02 g/mol.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz):** δ 7.73 (s, 4H), 7.62 (m, 8H), 7.43 (t, *J* = 7.4 Hz, 15.7 Hz, 4H), 7.21 (t, *J* = 7.4 Hz, 14.8 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.89 (dd, *J* = 8.5 Hz, 1.1 Hz, 4H), 6.21 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 1.25 (s, 18H), 1.08 (s, 18H).

**<sup>19</sup>F NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 282 MHz):** δ -61.56 (s, 24F).

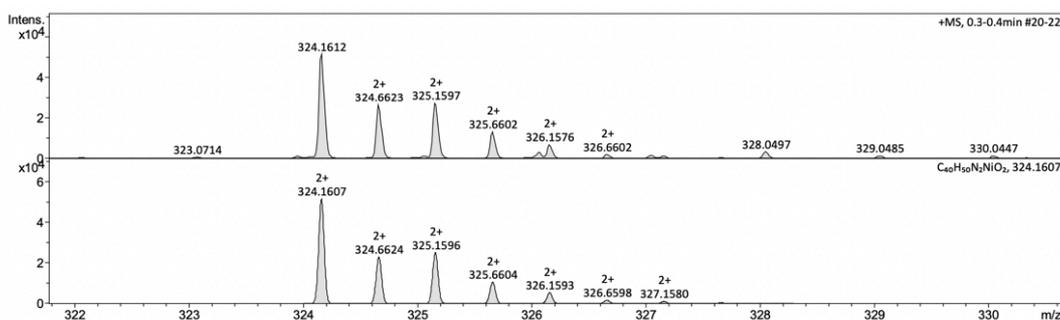
**<sup>11</sup>B NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 96 MHz):** δ -6.83 (s, 1B).

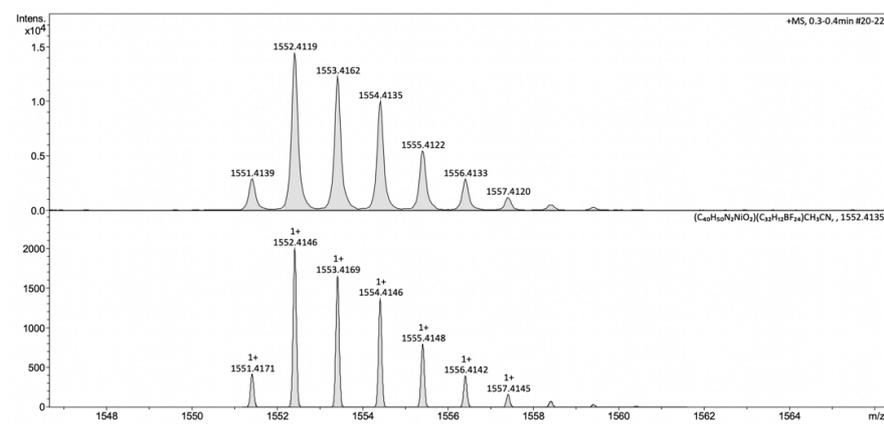
**EPR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** X-band silent (*S*=1).

**HRMS (ESI):** (*m/z*) calcd for C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> ([M]<sup>2+</sup>) 324.1607, found 324.1612 [M]<sup>2+</sup>.

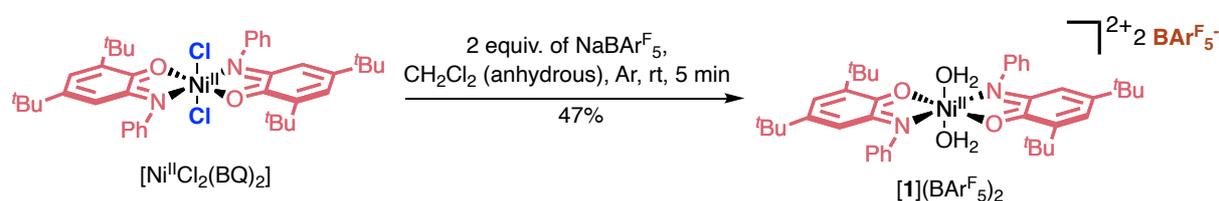
**CHN analysis:** calcd for [1](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> 51.79 C%, 3.26 H%, 1.16 N%, found 52.00 C%, 3.47 H%, 1.07 N%.

**UV-Vis [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; λ, nm (ε, M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** 514 (6367) ; 279 (17337); 270 (20317).





### Preparation of [1](BARF<sub>5</sub>)<sub>2</sub> using anion metathesis



Complex  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (53 mg, 0.074 mmol, 1 equiv.) and  $\text{NaBARF}_5$  (103.3 mg, 0.147 mmol, 2 equiv.) were added to a Schlenk tube (three Ar/vacuum cycles), followed by anhydrous 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  under argon. The orange solution turned reddish-purple within 10 min. The reaction can be monitored by UV-Visible spectroscopy by following the disappearance of the starting material. The reddish-purple reaction mixture was then quickly filtered and concentrated under reduced pressure to yield a dark reddish-purple powder. Yield = 47% (71.1 mg, 0.035 mmol).

**MW** ( $\text{C}_{88}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{F}_{40}\text{N}_2\text{NiO}_4$ ): 2043.66 g/mol.

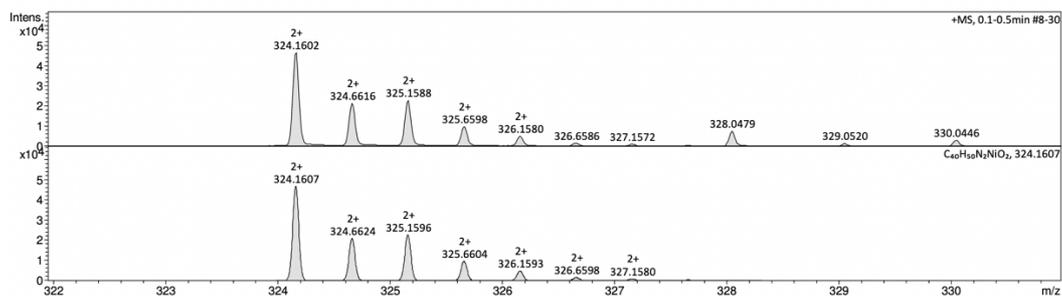
**<sup>1</sup>H NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz):  $\delta$  7.43 (t,  $J = 7.4$  Hz, 15.7 Hz, 4H), 7.21 (t,  $J = 7.4$  Hz, 14.8 Hz, 2H), 7.09 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 6.89 (dd,  $J = 8.5$  Hz, 1.1 Hz, 4H), 6.21 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 1.25 (s, 18H), 1.08 (s, 18H).

**<sup>19</sup>F NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 471 MHz):  $\delta$  -132.41 (s, 8F), -161.26 (s, 4F), -165.88 (s, 8F).

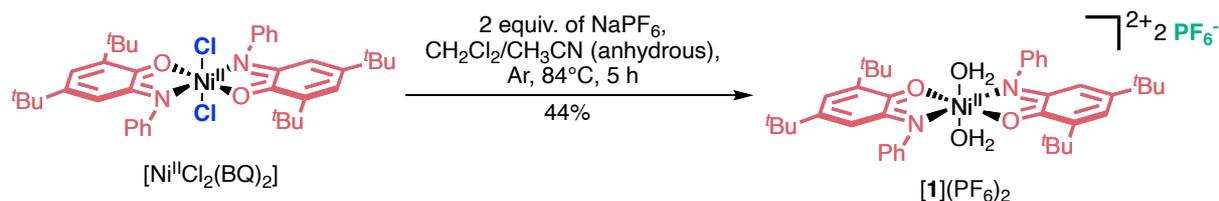
**<sup>11</sup>B NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 160 MHz):  $\delta$  -16.78 (s, 1B).

**UV-Vis** [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\lambda$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )]: 514 (7667) ; 347 (6220).

**HRMS** (ESI): ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{NiO}_2$  ( $[\text{M}]^{2+}$ ) 324.1607, found 324.1602  $[\text{M}]^{2+}$ .



### Preparation of [1](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> using anion metathesis



Complex  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (162 mg, 0.2249 mmol, 1 equiv.) and  $\text{NaPF}_6$  (82.8 mg, 0.4497 mmol, 2 equiv.) were added to a Schlenk tube (three Ar/vacuum cycles), followed by anhydrous 2 mL of anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and 13 mL of anhydrous  $\text{CH}_3\text{CN}$  under argon. The orange solution turned reddish-purple within 5 h. The reaction can be monitored by UV-Visible spectroscopy by following the disappearance of the starting material. The reddish-purple reaction mixture was then quickly filtered and concentrated under reduced pressure to yield a dark reddish-purple powder. Yield = 44% (96.9 mg, 0.099 mmol).

**MW** ( $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{NiO}_4\text{P}_2$ ): 975.50 g/mol.

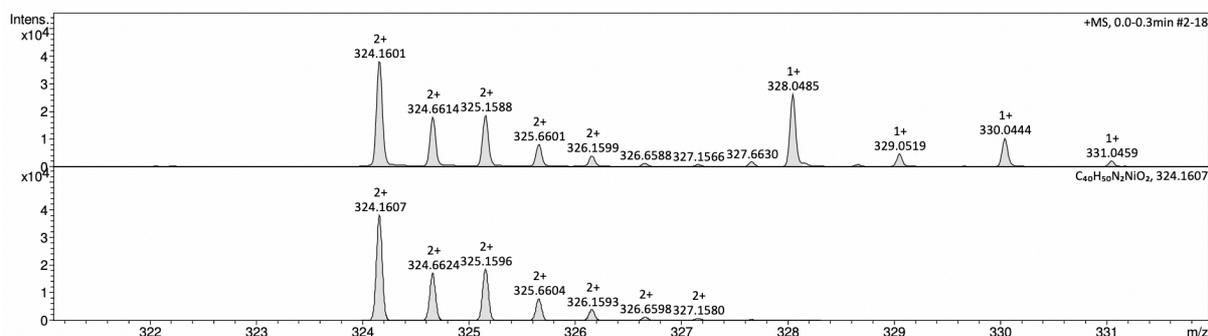
**<sup>1</sup>H NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz):  $\delta$  7.43 (t,  $J = 7.4$  Hz, 15.7 Hz, 4H), 7.21 (t,  $J = 7.4$  Hz, 14.8 Hz, 2H), 7.09 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 6.89 (dd,  $J = 8.5$  Hz, 1.1 Hz, 4H), 6.21 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 1.25 (s, 18H), 1.08 (s, 18H).

**<sup>19</sup>F NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 471 MHz):  $\delta$  -69.37 (s, 6F), -70.88 (s, 6F).

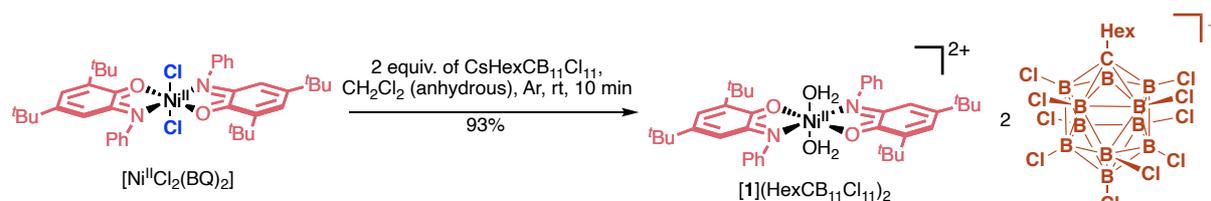
**<sup>31</sup>P NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 202 MHz):  $\delta$  -143.97 (sept,  $J = 712.1$  Hz, 1P).

**UV-Vis** [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\lambda$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )]: 509 (7562).

**HRMS** (ESI): ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{NiO}_2$  ( $[\text{M}]^{2+}$ ) 324.1607, found 324.1601  $[\text{M}]^{2+}$ .



### Preparation of [1](HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>)<sub>2</sub> using anion metathesis



Complex  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (146.2 mg, 0.203 mmol, 1 equiv.) and  $\text{CsHexCB}_{11}\text{Cl}_{11}$  (300 mg, 0.406 mmol, 2 equiv.) were added to a Schlenk tube (three Ar/vacuum cycles), followed by 15 mL of anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  under argon. The orange solution turned reddish-purple within 10 min. The reaction can be monitored by UV-Visible

spectroscopy by following the disappearance of the starting material. The reddish-purple reaction mixture was then quickly filtered and concentrated under reduced to yield a dark reddish-purple powder. Yield = 93% (360 mg, 0.1897 mmol). The carborate salt CsHexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub> was synthesized according to a literature procedure.<sup>31</sup>

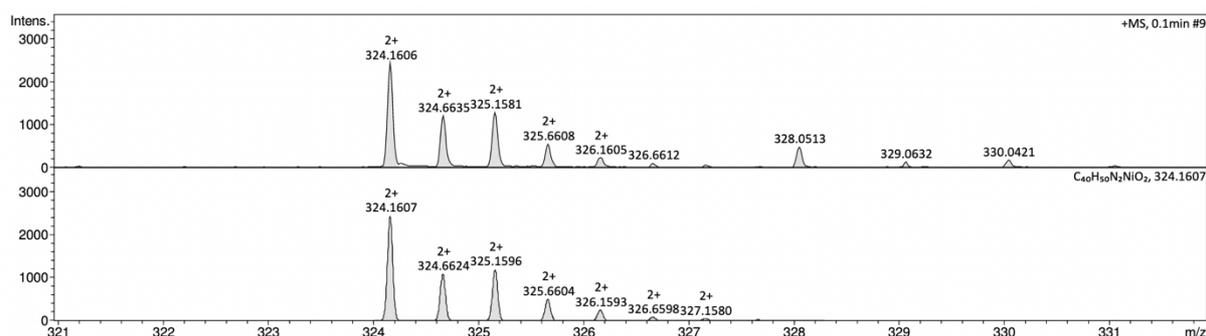
**MW (C<sub>54</sub>H<sub>80</sub>B<sub>22</sub>Cl<sub>22</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>):** 1897.66 g/mol.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz):** δ 7.43 (t, *J* = 7.4 Hz, 15.7 Hz, 4H), 7.21 (t, *J* = 7.4 Hz, 14.8 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.89 (dd, *J* = 8.5 Hz, 1.1 Hz, 4H), 6.21 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 1.25 (s, 18H), 1.08 (s, 18H).

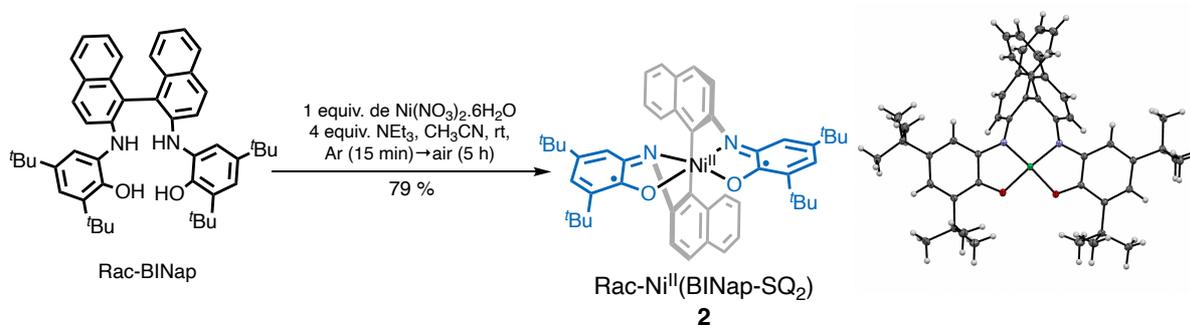
**<sup>11</sup>B NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 160 MHz):** δ -10.78 (d, *J* = 280.8 Hz, 11B).

**UV-Vis [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; λ, nm (ε, M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** 507 (7230).

**HRMS (ESI):** (*m/z*) calcd for C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> ([M]<sup>2+</sup>) 324.1607, found 324.1606 [M]<sup>2+</sup>.



### Preparation of Ni<sup>II</sup>(BINap-SQ<sub>2</sub>) (complex 2)



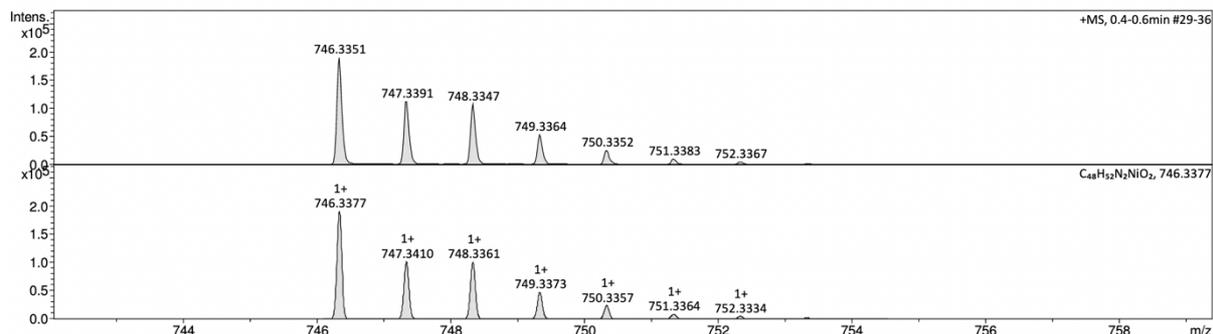
The synthesis of complex **2** was adapted from a previous report from our group.<sup>35</sup> Rac-BINap (3 g, 4.329 mmol, 1 equiv.) was introduced in a flame-dried Schlenk under argon. Degassed CH<sub>3</sub>CN (75 mL) and Et<sub>3</sub>N (2.41 mL, 4 equiv.) were added at room temperature and the mixture was left to stir for 15 minutes. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (1.259 g, 4.329 mmol, 1 equiv.) was added and the mixture was stirred for 35 minutes under argon. The resulting light green suspension was left to stir for 5 h under air at room temperature. The suspension turned dark green, and a dark green precipitate appeared. The dark green complex was filtered and washed with cold acetonitrile to yield a green powder. Yield = 78% (2.54 g, 3.397 mmol). This complex can be recrystallized in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN at 4°C.

**MW (C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>):** 747.65 g/mol.

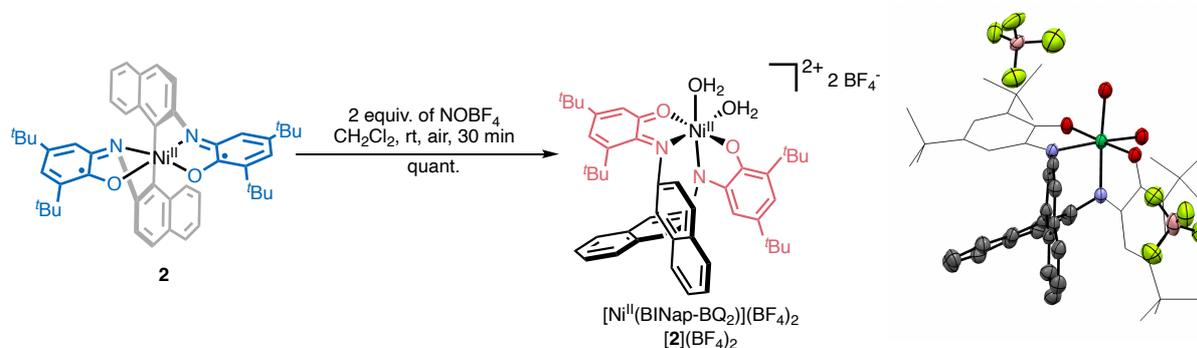
**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz):** δ 7.84 (dd, *J* = 7.7 Hz, 32.4 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 8.7 Hz, 14.8 Hz, 2H), 7.40 (m, 4H), 7.22 (m, 4H), 6.80 (s, 2H), 1.50 (s, 18H), 1.14 (s, 18H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz):**  $\delta$  150.9 (s), 145.9 (s), 145.0 (s), 141.6 (s), 133.4 (s), 131.1 (s), 129.5 (s), 128.6 (s), 127.9 (s), 126.7 (s), 125.4 (s), 124.9 (s), 123.3 (s), 114.7 (s), 34.9 (d,  $J=7.64$ ), 30.3 (s), 29.4 (s).

**HRMS (ESI):** ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{NiO}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ) 746.3377, found 746.3371  $[\text{M}]^+$ .



### Preparation of $[\mathbf{2}](\text{BF}_4)_2$



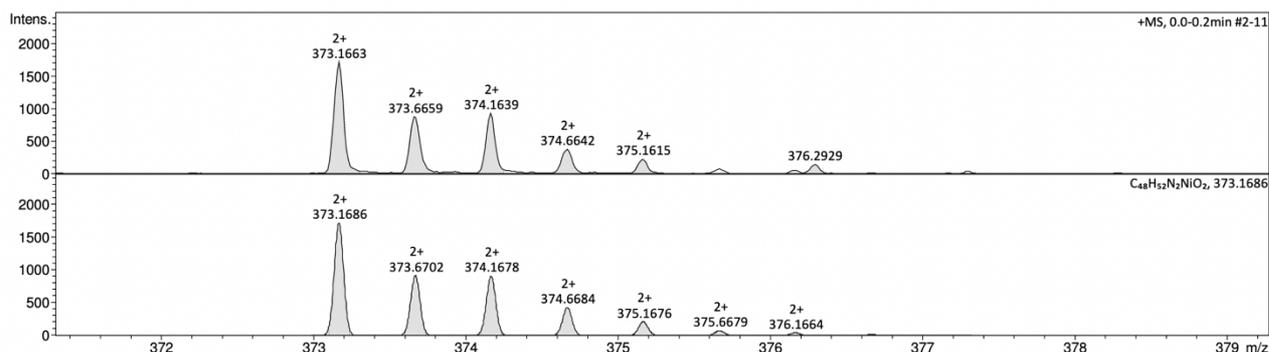
Complex **2** (300 mg, 0.401 mmol, 1 equiv.) and  $\text{NOBF}_4$  (93.6 mg, 0.802 mmol, 2 equiv.) were added to a Schlenk tube (three Ar/vacuum cycles), followed by 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (anhydrous under argon) at rt. The green solution quickly turned red within 30 min. The reaction can be monitored by UV-Visible spectroscopy by following the disappearance of the starting material. The reddish reaction mixture was then filtered and concentrated under reduced pressure to yield brown crystalline  $[\mathbf{2}](\text{BF}_4)_2$  quantitatively. A recrystallization in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentane at  $4^\circ\text{C}$  is needed to make sure of the purity of the product.

**MW ( $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{NiO}_4$ ):** 957.29 g/mol.

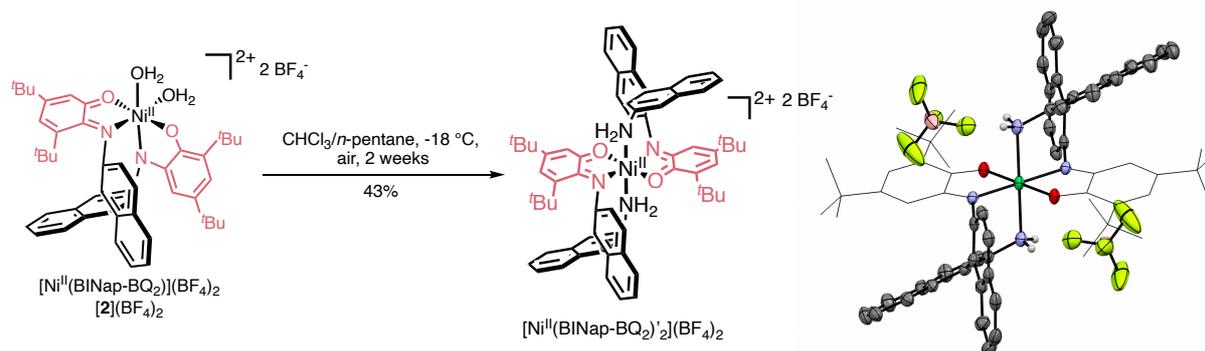
**$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):**  $\delta$  7.43 (t,  $J = 7.4$  Hz, 15.7 Hz, 4H), 7.20 (t,  $J = 7.4$  Hz, 14.8 Hz, 2H), 7.09 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 6.89 (dd,  $J = 8.5$  Hz, 1.1 Hz, 4H), 6.21 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 1.27 (s, 18H), 1.08 (s, 18H).

**$^{19}\text{F}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 471 MHz):**  $\delta$  -148.26 (s, 1B).

**HRMS (ESI):** ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{NiO}_2$  ( $[\text{M}]^{2+}$ ) 373.1686, found 373.1663  $[\text{M}]^{2+}$ .



### Preparation of $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-BQ}_2)_2](\text{BF}_4)_2$



Complex  $[\mathbf{2}](\text{BF}_4)_2$  (300 mg, 0.249 mmol) was layered with 1 mL  $\text{CHCl}_3$  in order to make a saturated solution, followed by 2 mL  $n\text{-pentane}$ . The solution was stored at  $-18^\circ\text{C}$  for two weeks and the brown crystals were then filtered and washed with  $n\text{-pentane}$ . Yield = 43% (129.1 mg, 0.107 mmol).

**MW** ( $\text{C}_{68}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{NiO}_2$ ): 1205.62 g/mol.

## II.8. Spectres

Determination of the diffusion coefficient of  $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ :

The diffusion coefficient of  $\mathbf{1}$  was determined to be  $8.96 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  using DOSY NMR. The fit was done using the following equation where  $I$  is the observed intensity,  $I_0$  the reference intensity,  $D$  the diffusion coefficient,  $\gamma$  the gyromagnetic ratio of the observed nucleus,  $g$  the gradient strength,  $\delta$  the length of the gradient,  $\Delta$  the diffusion time and  $\tau$  the time between the bipolar gradient:

$$I = I_0 e^{-D \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3 - \tau/2)}$$

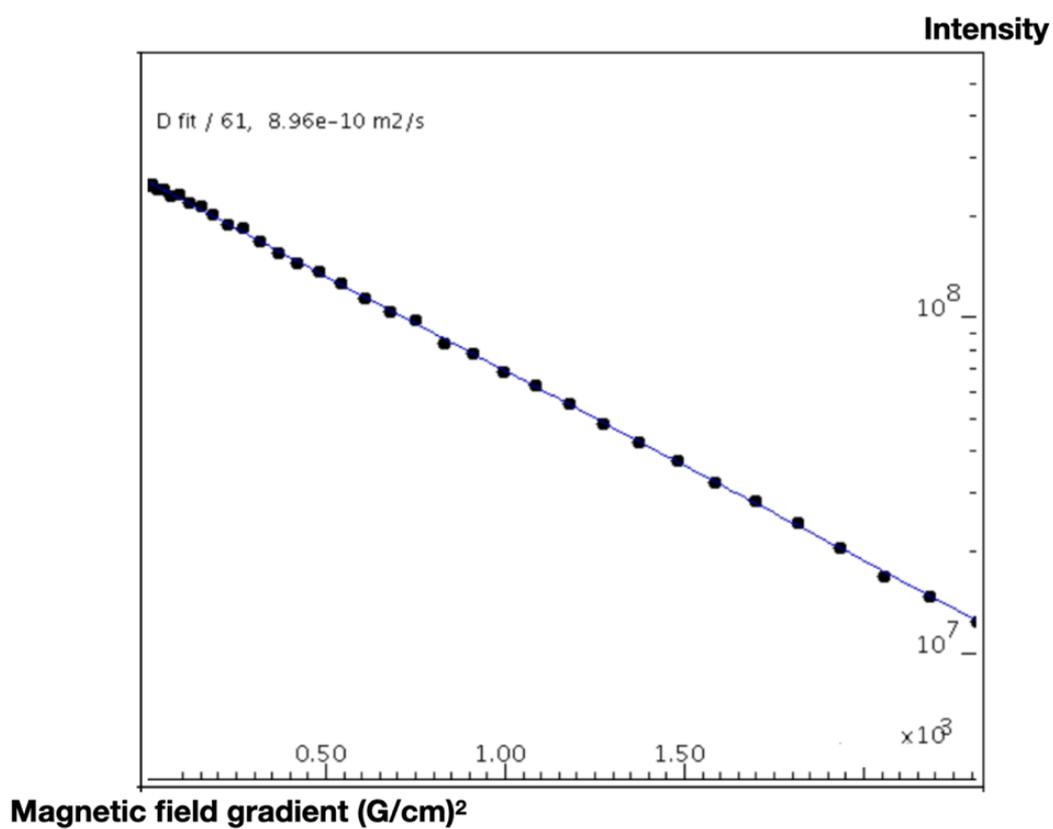
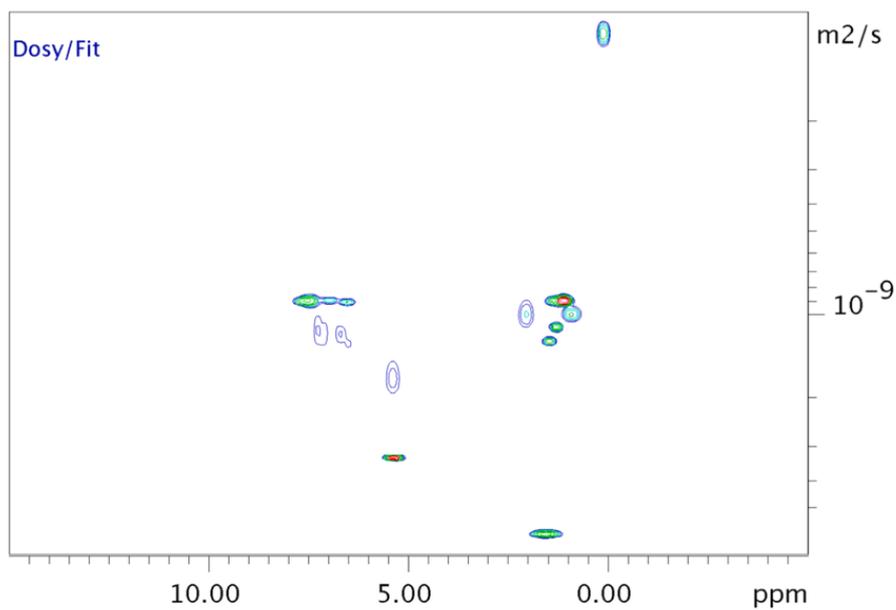
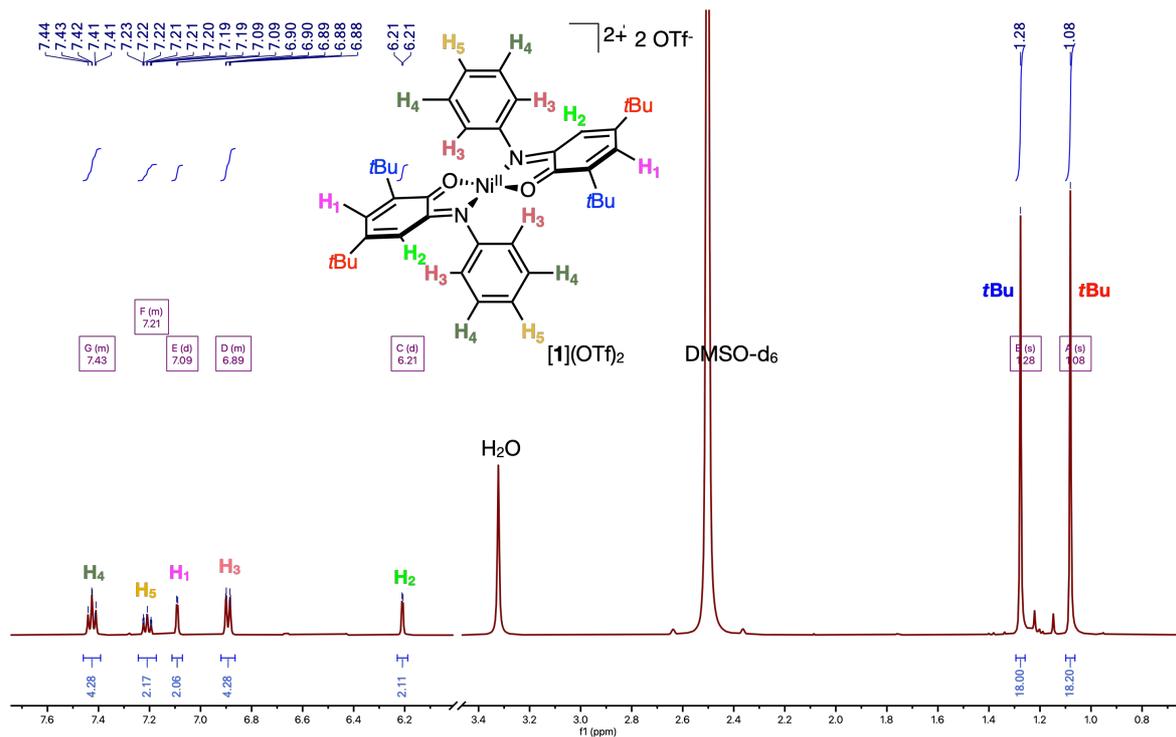
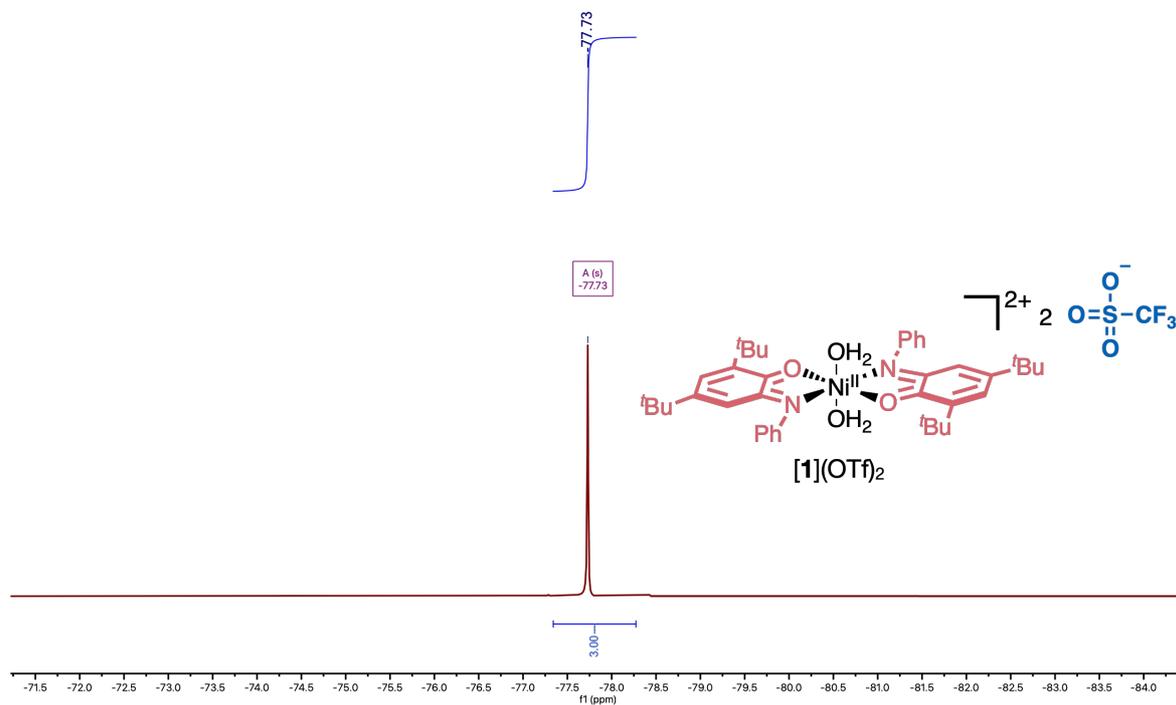


Fig. II-22. DOSY NMR of complex 1 (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz) and diffusion coefficient fit plot.



**Fig. II-23.**  $^1H$  NMR of  $[1](OTf)_2$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz). It is the same exact spectrum for all the other doubly oxidized complexes apart from  $[1](BAR^F_4)_2$ .



**Fig. II-24.**  $^{19}F$  NMR of  $[1](OTf)_2$  (DMSO- $d_6$ , 282 MHz).

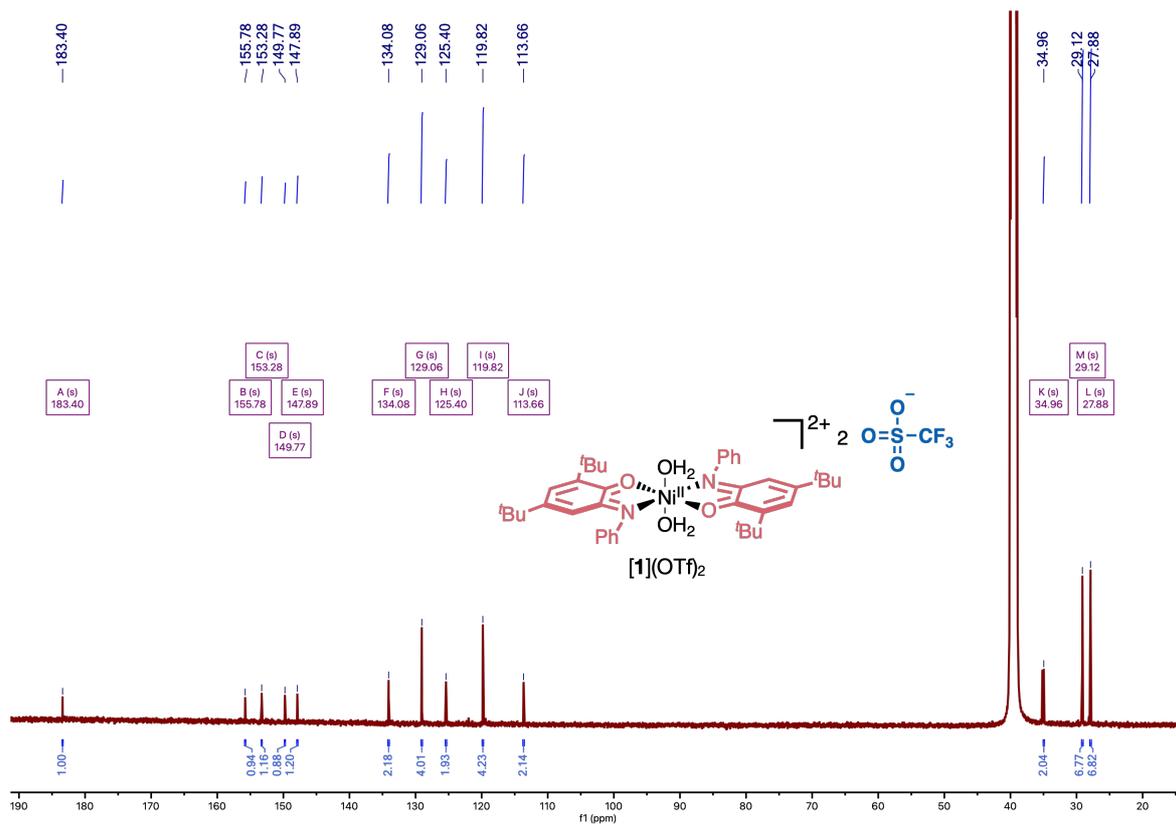


Fig. II-25. <sup>13</sup>C NMR of [1](OTf)<sub>2</sub> (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz).

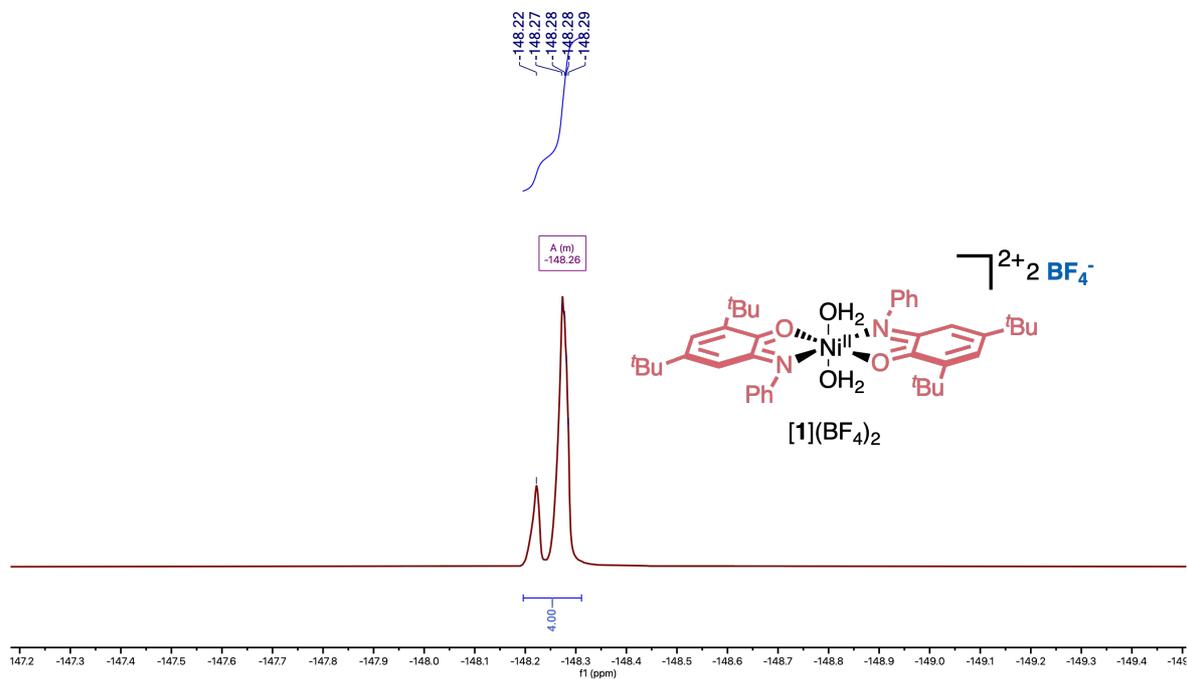


Fig. II-26. <sup>19</sup>F NMR of [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (DMSO-d<sub>6</sub>, 282 MHz).

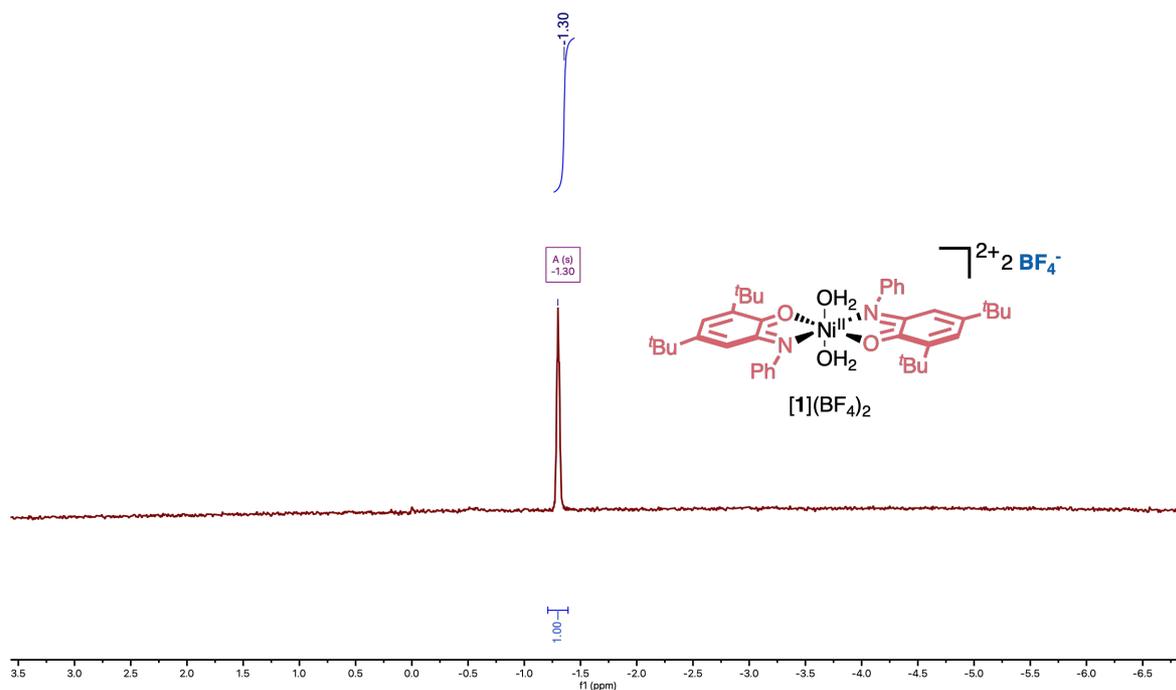


Fig. II-27.  $^{11}B$  NMR of  $[1](BF_4)_2$  (DMSO- $d_6$ , 96 MHz).

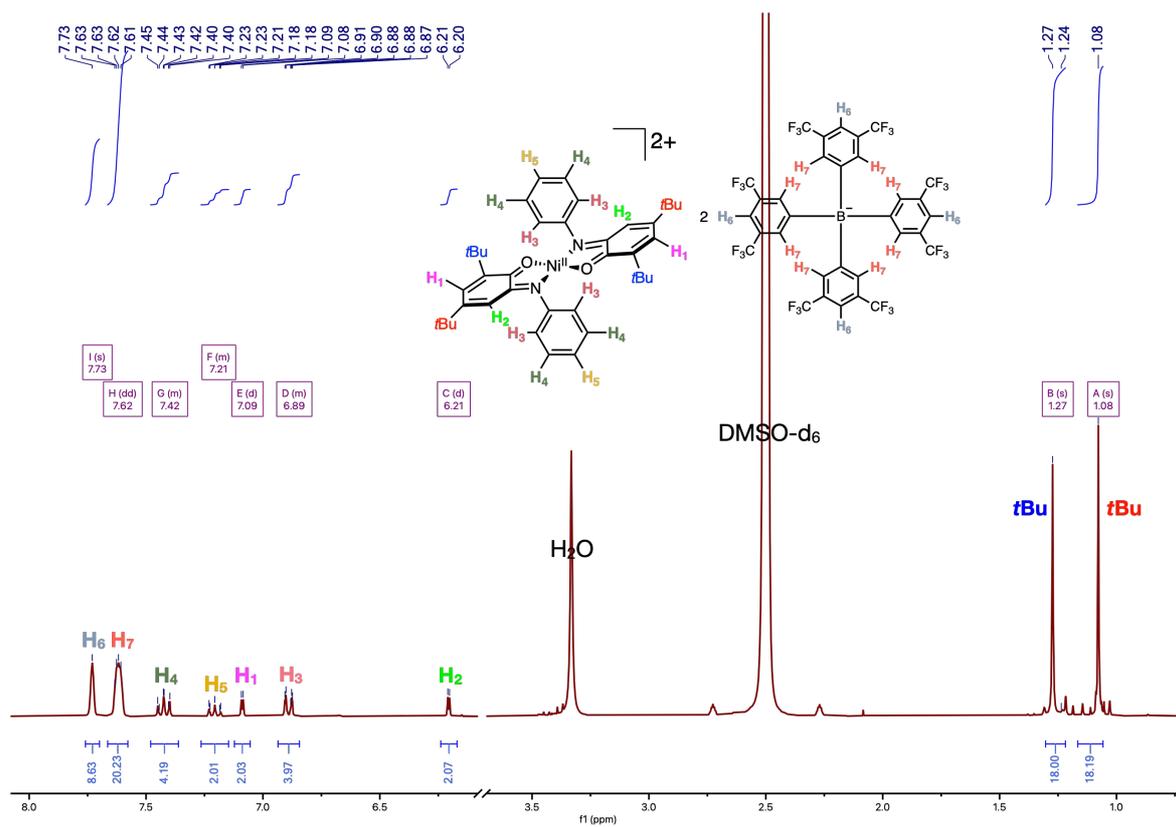


Fig. II-28.  $^1H$  NMR of  $[1](BARF_4)_2$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz).

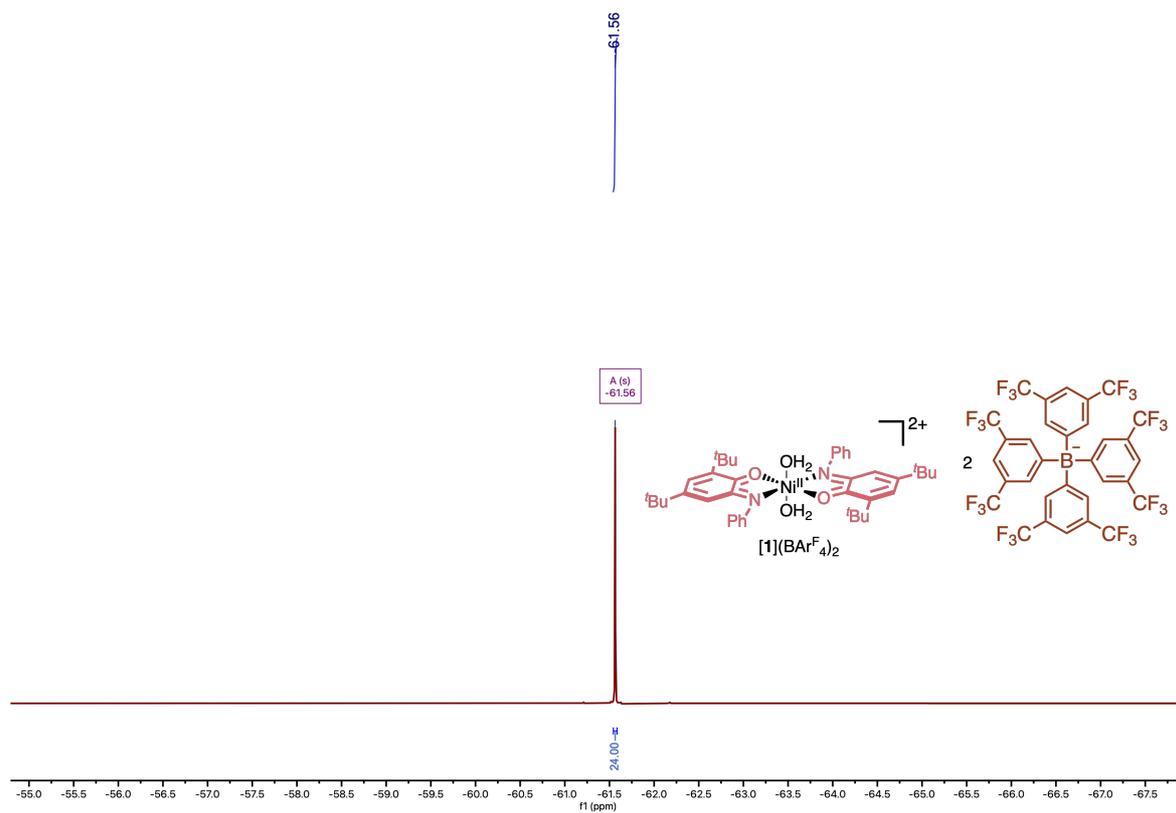


Fig. II-29.  $^{19}\text{F}$  NMR of  $[1](\text{BARF}_4)_2$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 282 MHz).

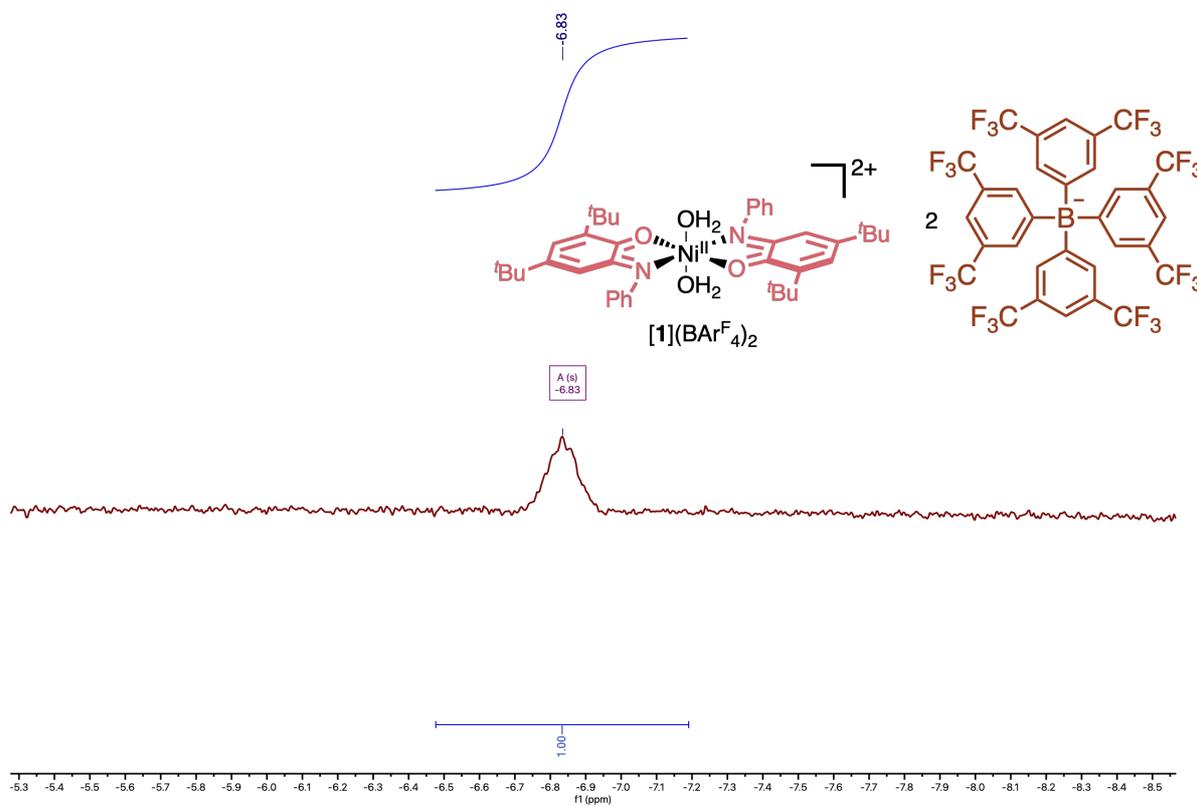


Fig. II-30.  $^{11}\text{B}$  NMR of  $[1](\text{BARF}_4)_2$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 96 MHz).

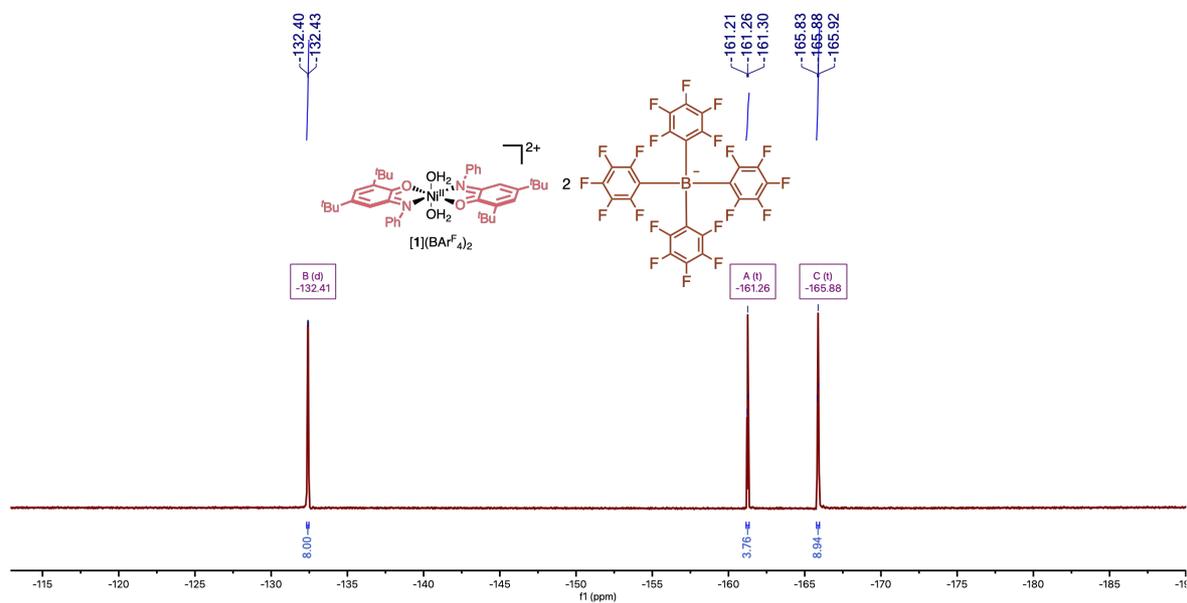


Fig. II-31.  $^{19}F$  NMR of  $[1](BARF_5)_2$  (DMSO- $d_6$ , 471 MHz).

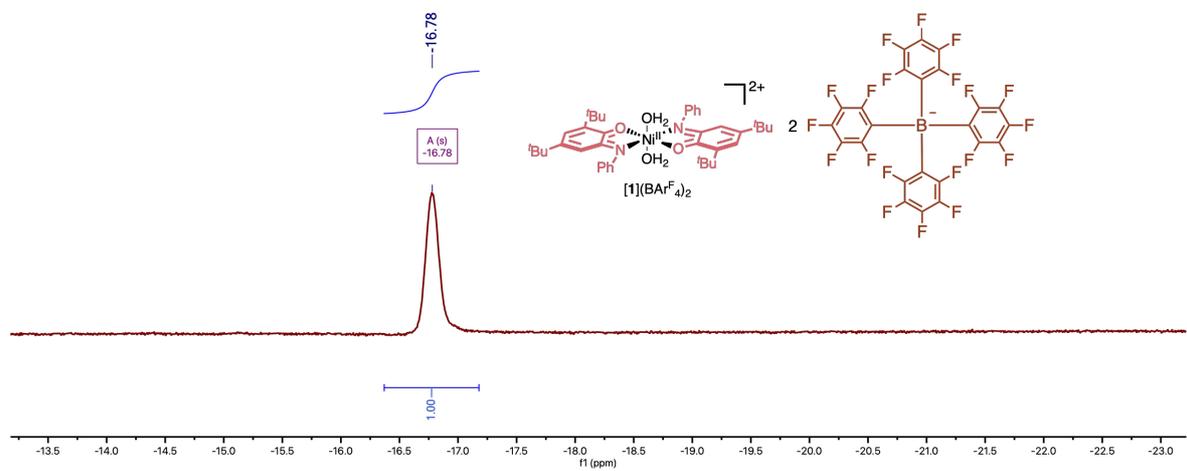


Fig. II-32.  $^{11}B$  NMR of  $[1](BARF_5)_2$  (DMSO- $d_6$ , 160 MHz).

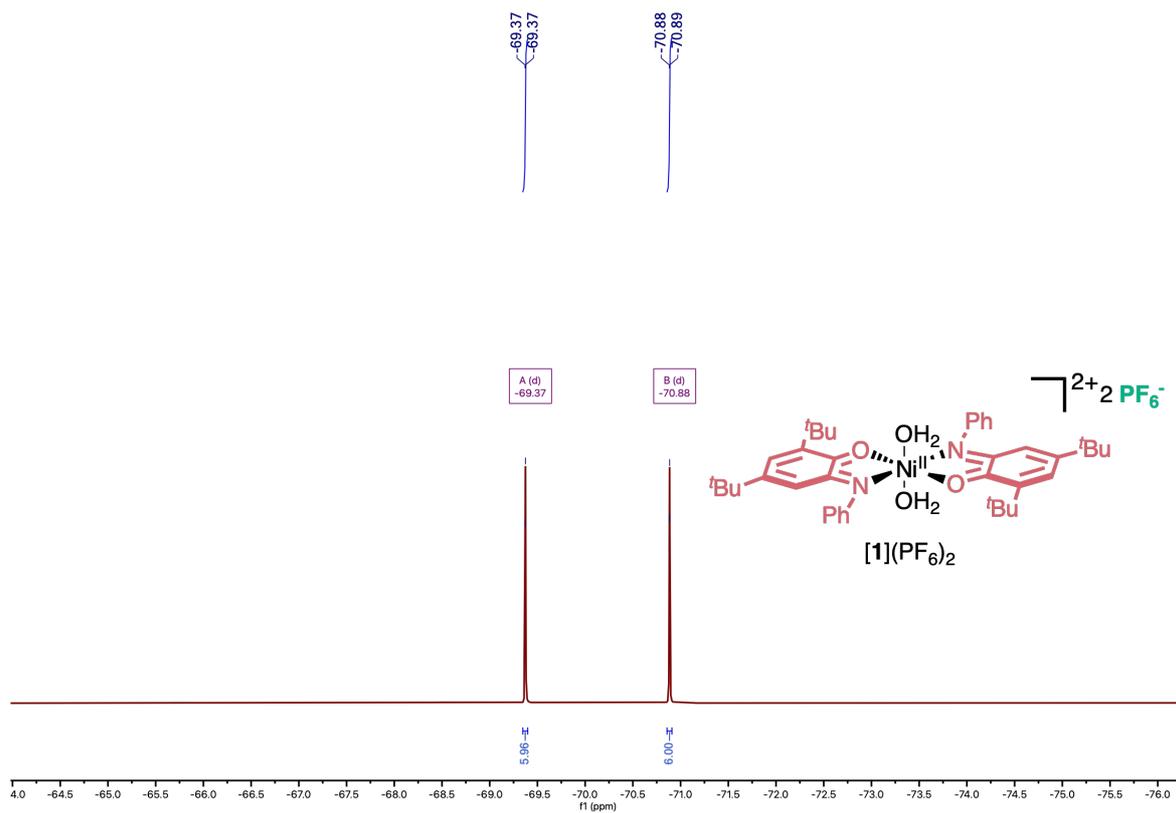


Fig. II-33.  $^{19}F$  NMR of  $[1](PF_6)_2$  (DMSO- $d_6$ , 471 MHz).

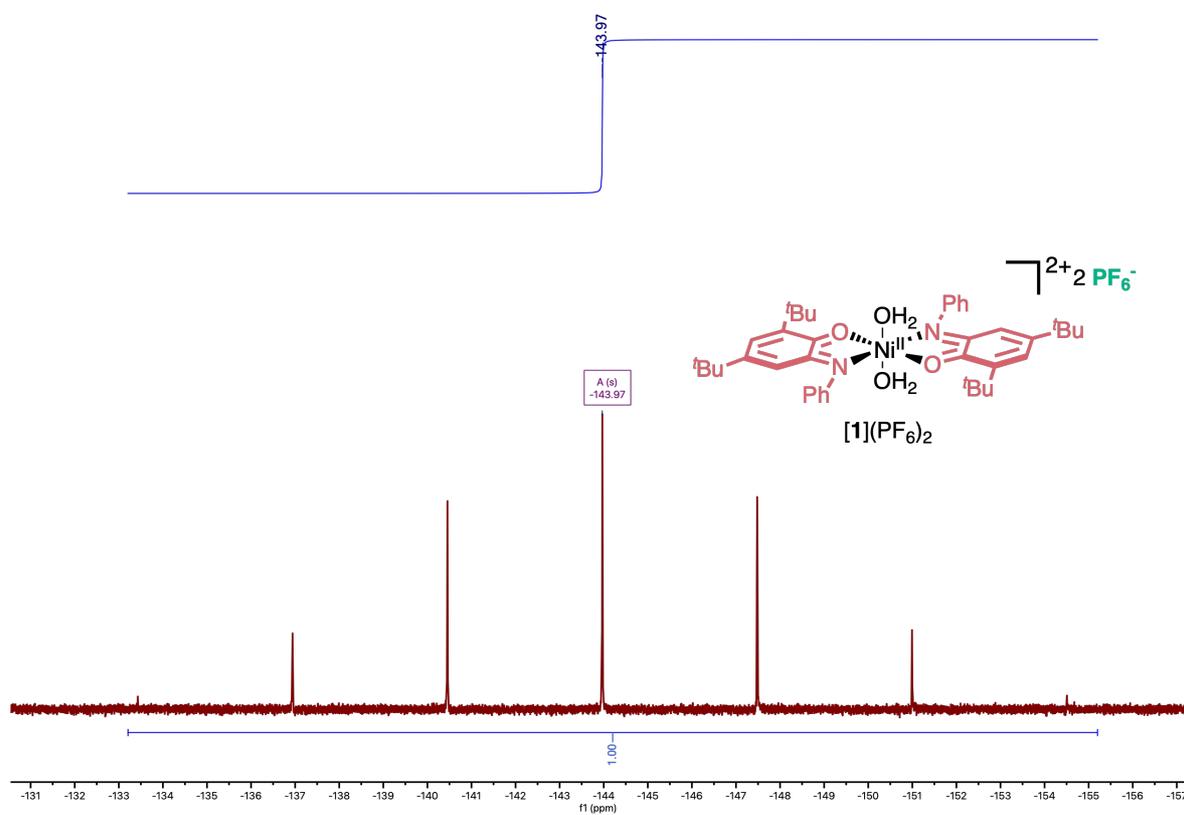


Fig. II-34.  $^{31}P$  NMR of  $[1](PF_6)_2$  (DMSO- $d_6$ , 202 MHz).

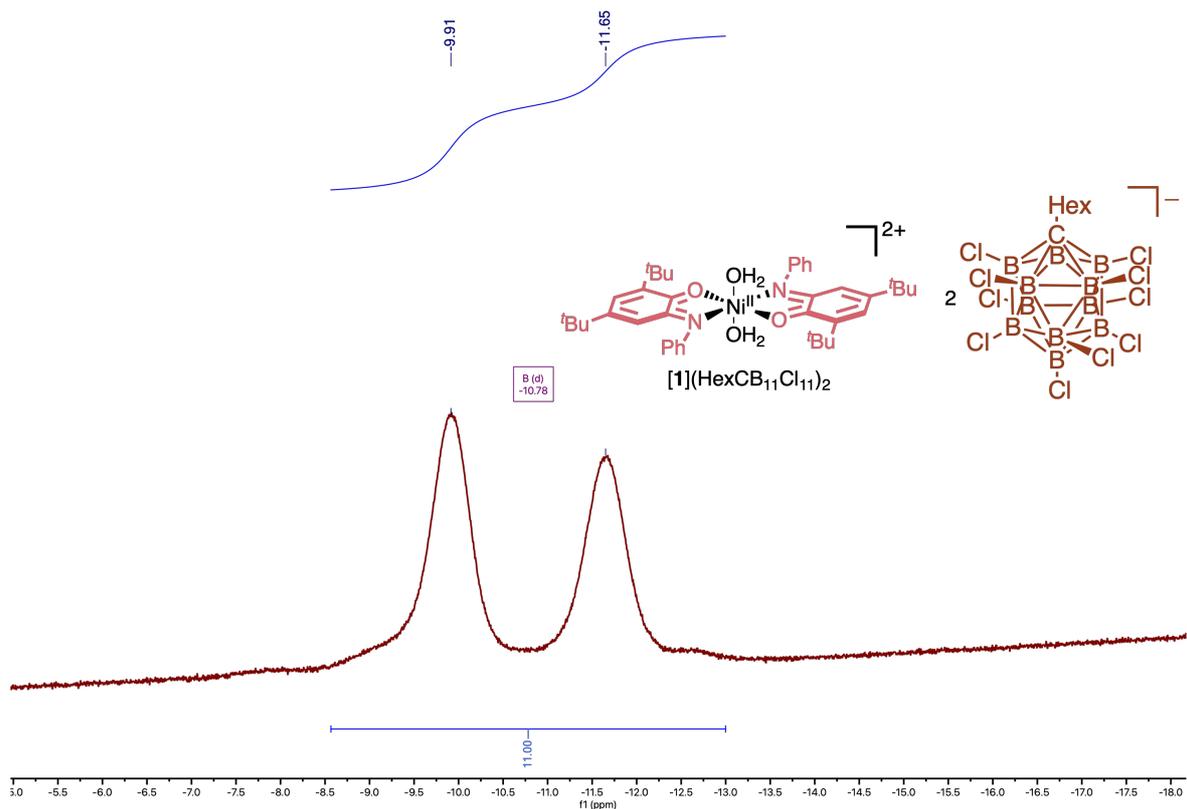


Fig. II-35.  $^{11}\text{B}$  NMR of  $[1](\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11})_2$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 160 MHz).

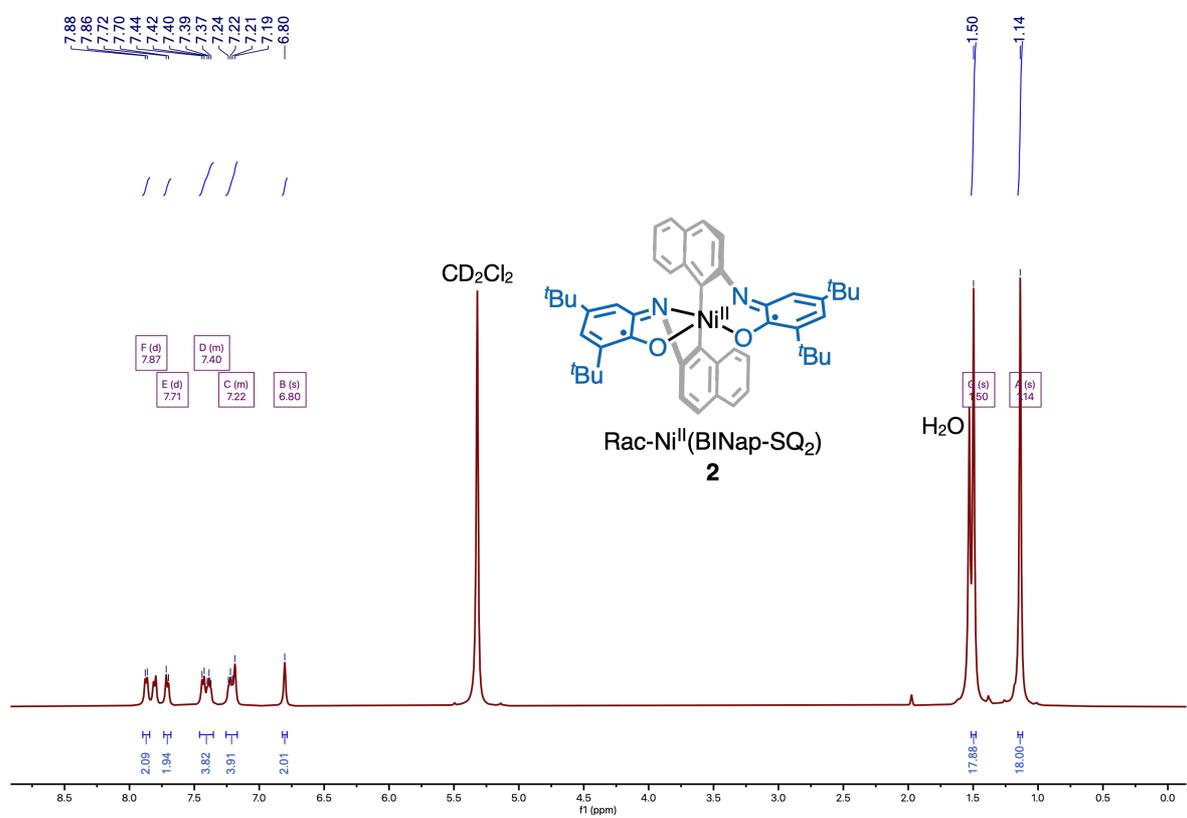


Fig. II-36.  $^1\text{H}$  NMR of **2** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz).

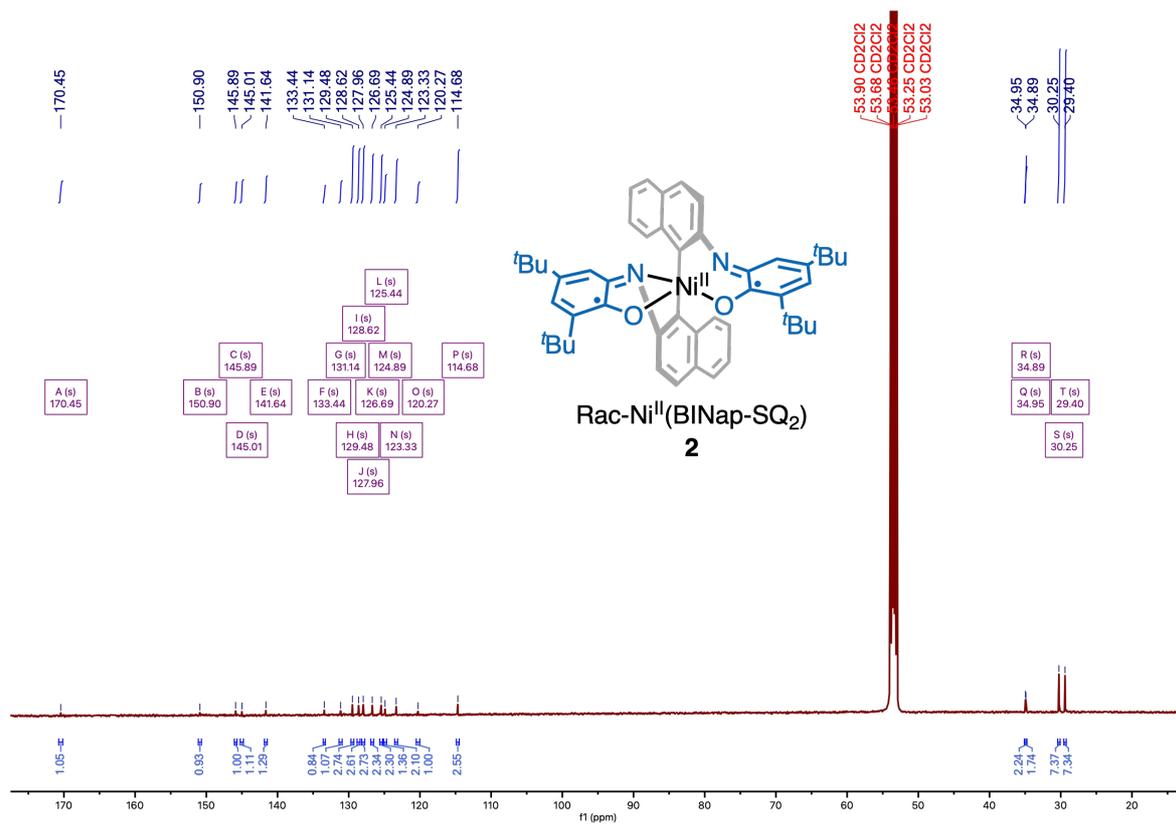


Fig. II-37. <sup>13</sup>C NMR of **2** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz).

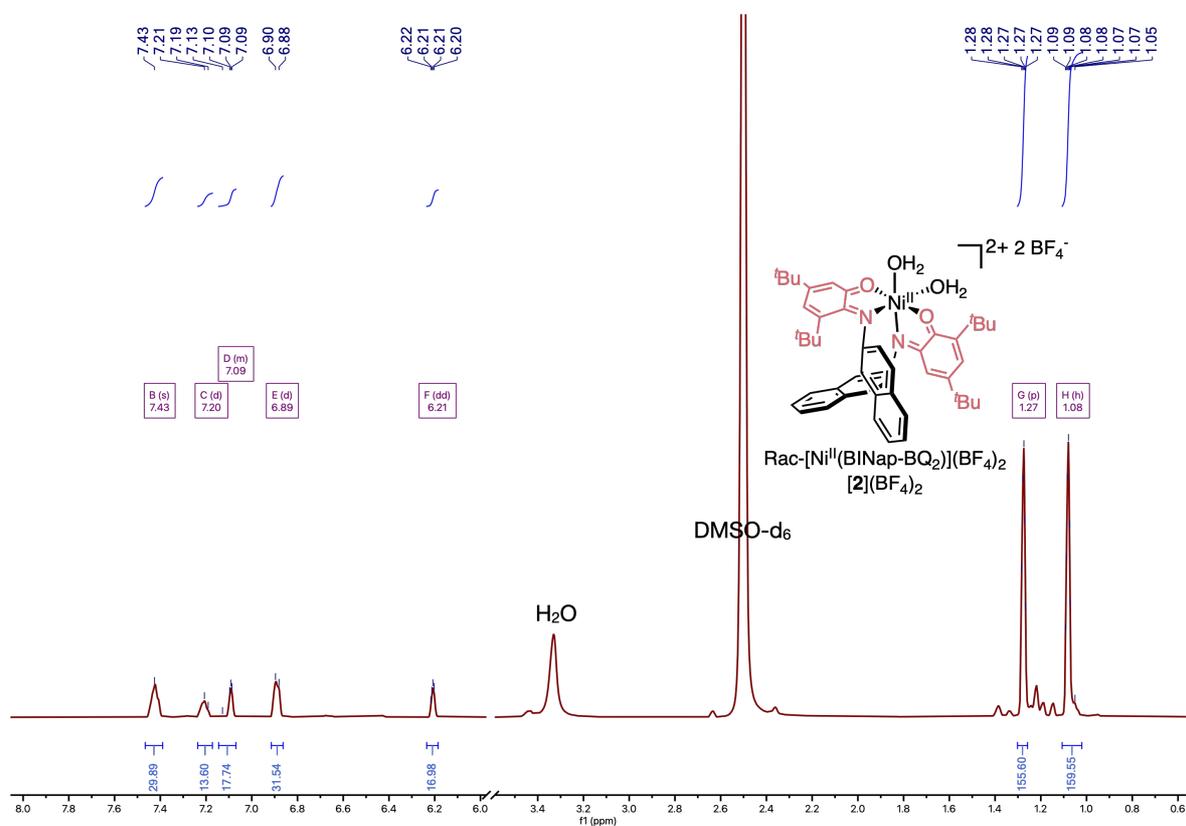


Fig. II-38. <sup>1</sup>H NMR of [Ni<sup>II</sup>(BINap-BQ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz).

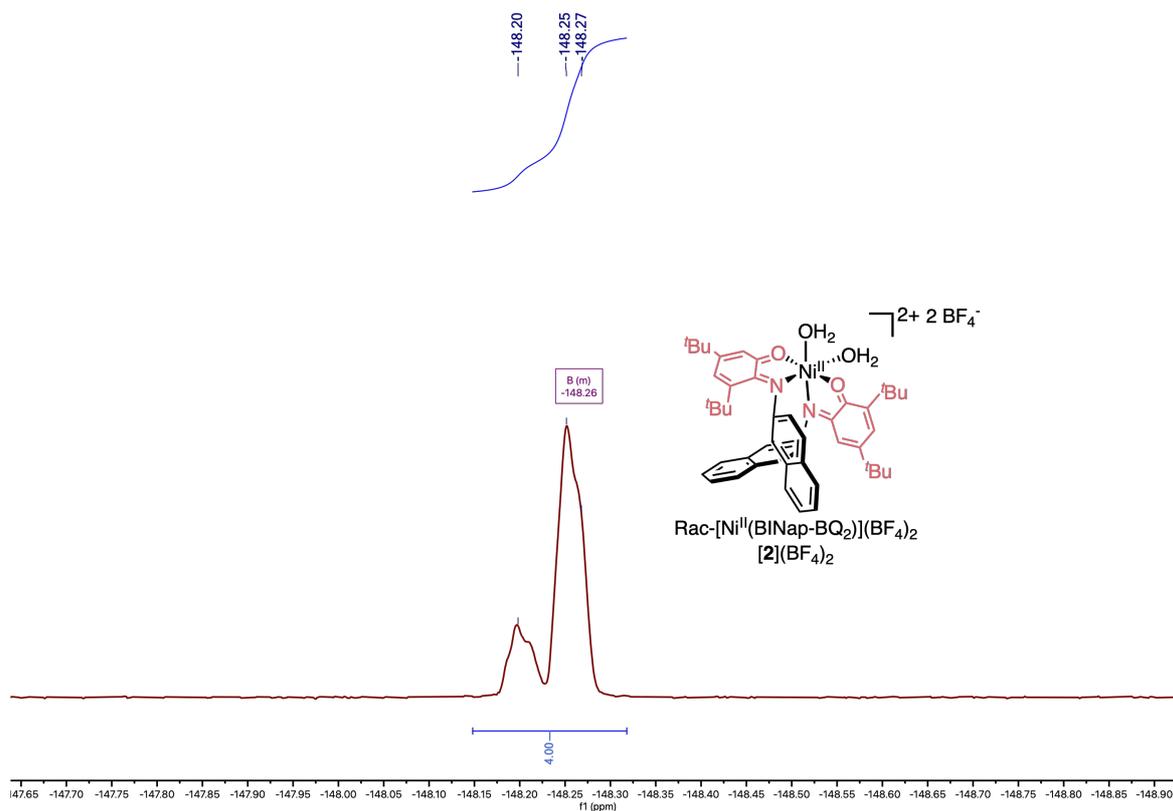


Fig. II-39.  $^{19}\text{F}$  NMR of  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap-BQ}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 471 MHz).

## II.9. Références

- (1) Nafady, A.; Chin, T. T.; Geiger, W. E. Manipulating the Electrolyte Medium to Favor Either One-Electron or Two-Electron Oxidation Pathways for (Fulvalendiyl)Dirhodium Complexes. *Organometallics* **2006**, *25* (7), 1654–1663. <https://doi.org/10.1021/om051101e>.
- (2) Barrière, F.; Geiger, W. E. Use of Weakly Coordinating Anions to Develop an Integrated Approach to the Tuning of  $\Delta E_{1/2}$  Values by Medium Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (12), 3980–3989. <https://doi.org/10.1021/ja058171x>.
- (3) Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Oxidation Reactions of a Series of Benzidines: Electrochemical Detection of Dimerization of Cation Radicals and Examples of Potential Inversion Caused by Very Small Steric Effects. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (15), 5805–5811. <https://doi.org/10.1021/jp070801p>.
- (4) Chaudhuri, P.; Verani, C. N.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. Electronic Structure of Bis(*o*-Iminobenzosemiquinonato)Metal Complexes (Cu, Ni, Pd). The Art of Establishing Physical Oxidation States in Transition-Metal Complexes Containing Radical Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (10), 2213–2223. <https://doi.org/10.1021/ja003831d>.
- (5) Jacquet, J.; Blanchard, S.; Derat, E.; Murr, M. D.-E.; Fensterbank, L. Redox-Ligand Sustains Controlled Generation of  $\text{CF}_3$  Radicals by Well-Defined Copper Complex. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (3), 2030–2036. <https://doi.org/10.1039/C5SC03636D>.
- (6) Stafford, N.; Castro-Narro, E.; Redepenning, J. Measurement of Mean Ionic Activity Coefficients for Tetra-*n*-Butyl Ammonium Salts of  $\text{PF}_6^-$  and  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  in Tetrahydrofuran and Acetonitrile. *Russ J Electrochem* **2008**, *44* (1), 60–66. <https://doi.org/10.1134/S1023193508010096>.
- (7) Jacquet, J. Catalyse Coopérative Avec Les Ligands Rédox Non-Innocents: Processus Radicalaires et Organométalliques. 279.
- (8) Hapiot, P.; Kispert, L. D.; Konovalov, V. V.; Savéant, J.-M. Single Two-Electron Transfers vs Successive One-Electron Transfers in Polyconjugated Systems Illustrated by the Electrochemical Oxidation and Reduction of Carotenoids. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (27), 6669–6677. <https://doi.org/10.1021/ja0106063>.
- (9) Hall, G. B.; Kottani, R.; Felton, G. A. N.; Yamamoto, T.; Evans, D. H.; Glass, R. S.; Lichtenberger, D. L.

- Intramolecular Electron Transfer in Bipyridinium Disulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (10), 4012–4018. <https://doi.org/10.1021/ja500087m>.
- (10) Guerro, M.; Carlier, R.; Boubekeur, K.; Lorcy, D.; Hapiot, P. Cyclic Vinyllogous TTF: A Potential Molecular Clip Triggered by Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (10), 3159–3167. <https://doi.org/10.1021/ja0289090>.
- (11) Gosset, A.; Wilbraham, L.; Lachmanová, Š. N.; Sokolová, R.; Dupeyre, G.; Tuyères, F.; Ochsenbein, P.; Perruchot, C.; de Rouville, H.-P. J.; Randriamahazaka, H.; Pospíšil, L.; Ciofini, I.; Hromadová, M.; Lainé, P. P. Electron Storage System Based on a Two-Way Inversion of Redox Potentials. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (11), 5162–5176. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12762>.
- (12) Chung, Y.-C.; Tu, Y.-J.; Lu, S.-H.; Hsu, W.-C.; Chiu, K. Y.; Su, Y. O. Redox Potential Inversion by Ionic Hydrogen Bonding between Phenylenediamines and Pyridines. *Org. Lett.* **2011**, *13* (11), 2826–2829. <https://doi.org/10.1021/ol2007764>.
- (13) Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Studies of Potential Inversion in the Electrochemical Reduction of 11,11,12,12-Tetracyano-9,10-Anthraquinodimethane and 2,3,5,6-Tetramethyl-7,7,8,8-Tetracyano-1,4-Benzoquinodimethane. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (10), 5155–5160. <https://doi.org/10.1021/jp0573893>.
- (14) Richburg, C. S.; Farnum, B. H. Influence of Pyridine on the Multielectron Redox Cycle of Nickel Diethyldithiocarbamate. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (22), 15371–15384. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02430>.
- (15) Cattaneo, M.; Schiewer, C. E.; Schober, A.; Dechert, S.; Siewert, I.; Meyer, F. 2,2'-Bipyridine Equipped with a Disulfide/Dithiol Switch for Coupled Two-Electron and Two-Proton Transfer. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24* (19), 4864–4870. <https://doi.org/10.1002/chem.201705022>.
- (16) Benniston, A. C.; Allen, B. D.; Harriman, A.; Llarena, I.; Rostron, J. P.; Stewart, B. Accessing Molecular Memory via a Disulfide Switch. *New J. Chem.* **2009**, *33* (2), 417–427. <https://doi.org/10.1039/B814676D>.
- (17) Baik, M.-H.; Ziegler, T.; Schauer, C. K. Density Functional Theory Study of Redox Pairs. 1. Dinuclear Iron Complexes That Undergo Multielectron Redox Reactions Accompanied by a Reversible Structural Change. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (38), 9143–9154. <https://doi.org/10.1021/ja993522r>.
- (18) Gruhn, N. E.; Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Studies of the Inner Reorganization Energies of the Cation Radicals of 1,4-Bis(Dimethylamino)Benzene, 9,10-Bis(Dimethylamino)Anthracene, and 3,6-Bis(Dimethylamino)Durene by Photoelectron Spectroscopy and Reinterpretation of the Mechanism of the Electrochemical Oxidation of the Parent Diamines. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (17), 5650–5655. <https://doi.org/10.1021/jp060453b>.
- (19) Gruhn, N. E.; Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Studies of Potential Inversion in an Extended Tetrathiafulvalene. *Langmuir* **2006**, *22* (25), 10683–10688. <https://doi.org/10.1021/la0611460>.
- (20) Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Study of the Effects of Ion Pairing and Activity Coefficients on the Separation in Standard Potentials for Two-Step Reduction of Dinitroaromatics. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (30), 14642–14647. <https://doi.org/10.1021/jp051641p>.
- (21) Kraiya, C.; Evans, D. H. Investigation of Potential Inversion in the Reduction of 9,10-Dinitroanthracene and 3,6-Dinitrodurene. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *565* (1), 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.09.024>.
- (22) Costuas, K.; Rigaut, S. Polynuclear Carbon-Rich Organometallic Complexes: Clarification of the Role of the Bridging Ligand in the Redox Properties. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (21), 5643. <https://doi.org/10.1039/c0dt01388a>.
- (23) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition* | Wiley. Wiley.com. <https://www.wiley.com/en-us/Electrochemical+Methods%3A+Fundamentals+and+Applications%2C+2nd+Edition-p-9780471043720> (accessed 2022-11-07).
- (24) *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry* | *Journal of Chemical Education*. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jchemed.7b00361?volume=95&quickLinkVolume=95&journalCode=jceda8&quickLinkPage=197&selectedTab=citation> (accessed 2022-11-07).
- (25) Nicholson, R. S.; Shain, Irving. Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Anal. Chem.* **1964**, *36* (4), 706–723. <https://doi.org/10.1021/ac60210a007>.
- (26) Nomrowski, J.; Wenger, O. S. Exploiting Potential Inversion for Photoinduced Multielectron Transfer and Accumulation of Redox Equivalents in a Molecular Heptad. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (16), 5343–5346. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02443>.
- (27) Fourmond, V. QSoas: A Versatile Software for Data Analysis. *Anal. Chem.* **2016**, *88* (10), 5050–5052.

<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00224>.

- (28) Fourmond, V.; Wiedner, E. S.; Shaw, W. J.; Léger, C. Unde(r)standing and Design of Bidirectional and Reversible Catalysts of Multielectron, Multistep Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (28), 11269–11285. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b04854>.
- (29) Sarkar, P.; Ghorai, S.; Chandra Paul, G.; Khannam, M.; Barman, S.; Mukherjee, C. Synthesis, Characterization and Study on the Dissimilar Reactivity of a Ni(II)-Bis(Iminosemiquinone) Complex Core to Ligand-Appended Hemilabile –CH<sub>2</sub>OH and –CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> Units. *Inorganica Chimica Acta* **2020**, *502*, 119340. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119340>.
- (30) Stoyanov, E. S.; Kim, K.-C.; Reed, C. A. An Infrared NNH Scale for Weakly Basic Anions. Implications for Single-Molecule Acidity and Superacidity. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (26), 8500–8508. <https://doi.org/10.1021/ja060714v>.
- (31) Adet, N.; Specklin, D.; Gourlaouen, C.; Damiens, T.; Jacques, B.; Wehmschulte, R. J.; Dagonne, S. Towards Naked Zinc(II) in the Condensed Phase: A Highly Lewis Acidic ZnII Dication Stabilized by Weakly Coordinating Carborate Anions. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (4), 2084–2088. <https://doi.org/10.1002/anie.202012287>.
- (32) Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Studies of Potential Inversion in the Electrochemical Reduction of 11,11,12,12-Tetracyano-9,10-Anthraquinodimethane and 2,3,5,6-Tetramethyl-7,7,8,8-Tetracyano-1,4-Benzoquinodimethane. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (10), 5155–5160. <https://doi.org/10.1021/jp0573893>.
- (33) Hill, M. G.; Rosenhein, L. D.; Mann, K. R.; Mu, X. H.; Schultz, F. A. IR Spectroelectrochemical Investigation of the Disproportionation of Bis(Benzenemethanethiolato)Octacarbonylditungstate(2-). *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (20), 4108–4111. <https://doi.org/10.1021/ic00046a022>.
- (34) Yuly, J. L.; Lubner, C. E.; Zhang, P.; Beratan, D. N.; Peters, J. W. Electron Bifurcation: Progress and Grand Challenges. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (79), 11823–11832. <https://doi.org/10.1039/C9CC05611D>.
- (35) Ren, Y.; Forté, J.; Cheaib, K.; Vanthuynne, N.; Fensterbank, L.; Vezin, H.; Orio, M.; Blanchard, S.; Murr, M. D.-E. Optimizing Group Transfer Catalysis by Copper Complex with Redox-Active Ligand in an Entatic State. *iScience* **2020**, *23* (3). <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.100955>.
- (36) Jacquet, J.; Cheaib, K.; Ren, Y.; Vezin, H.; Orio, M.; Blanchard, S.; Fensterbank, L.; Desage-El Murr, M. Circumventing Intrinsic Metal Reactivity: Radical Generation with Redox-Active Ligands. *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23* (60), 15030–15034. <https://doi.org/10.1002/chem.201704049>.

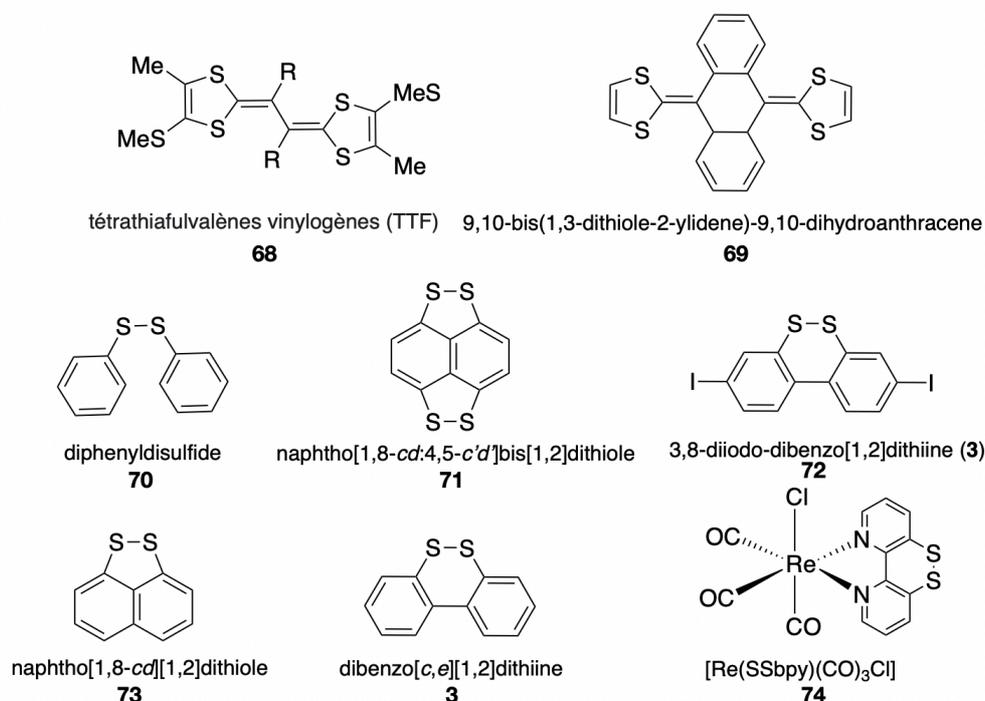


## **Chapitre III. Modulation de la réactivité de Ni(SQ)<sub>2</sub> par le contrôle de l'ordre des potentiels à l'aide d'oxydants chimiques**

### III.1. Exploitation de l'ordre des potentiels dans la littérature

#### III.1.1. Exploitation de l'inversion des potentiels

Dans la littérature, pour savoir si une molécule possède une inversion des potentiels ou un ordre normal des potentiels, des études de voltammétrie cyclique (CV) dans de différents milieux sont effectuées. Le contrôle de l'ordre des potentiels et donc le nombre d'électrons que la molécule va transférer dépend du solvant et/ou du contre-ion. Dans le cas où les potentiels sont inversés, la simulation de CV ou des calculs DFT permettent d'estimer l'étendue de l'inversion. Dans certaines publications, des mélanges équimolaires des formes totalement réduite et doublement oxydée permettent de générer l'intermédiaire et de remonter au degré de l'inversion. Cette méthode est utilisée dans l'étude menée par Evans *et al.* sur l'inversion des potentiels durant la réduction du 11,11,12,12-tétracyano-9,10-anthraquinodiméthane et du 2,3,5,6-tétraméthyl-7,7,8,8-tétracyano-1,4-benzoquinodiméthane,<sup>1</sup> ainsi que par Gruhn *et al.* pour sonder l'inversion dans un dérivé tétrathiafulvalène (**69**, Schéma III-1).<sup>2</sup>



**Schéma III-1.** Structures du complexe de ruthénium [Re(SSbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl], des dithiènes et du tétrathiafulvalènes vinylogènes (TTF).

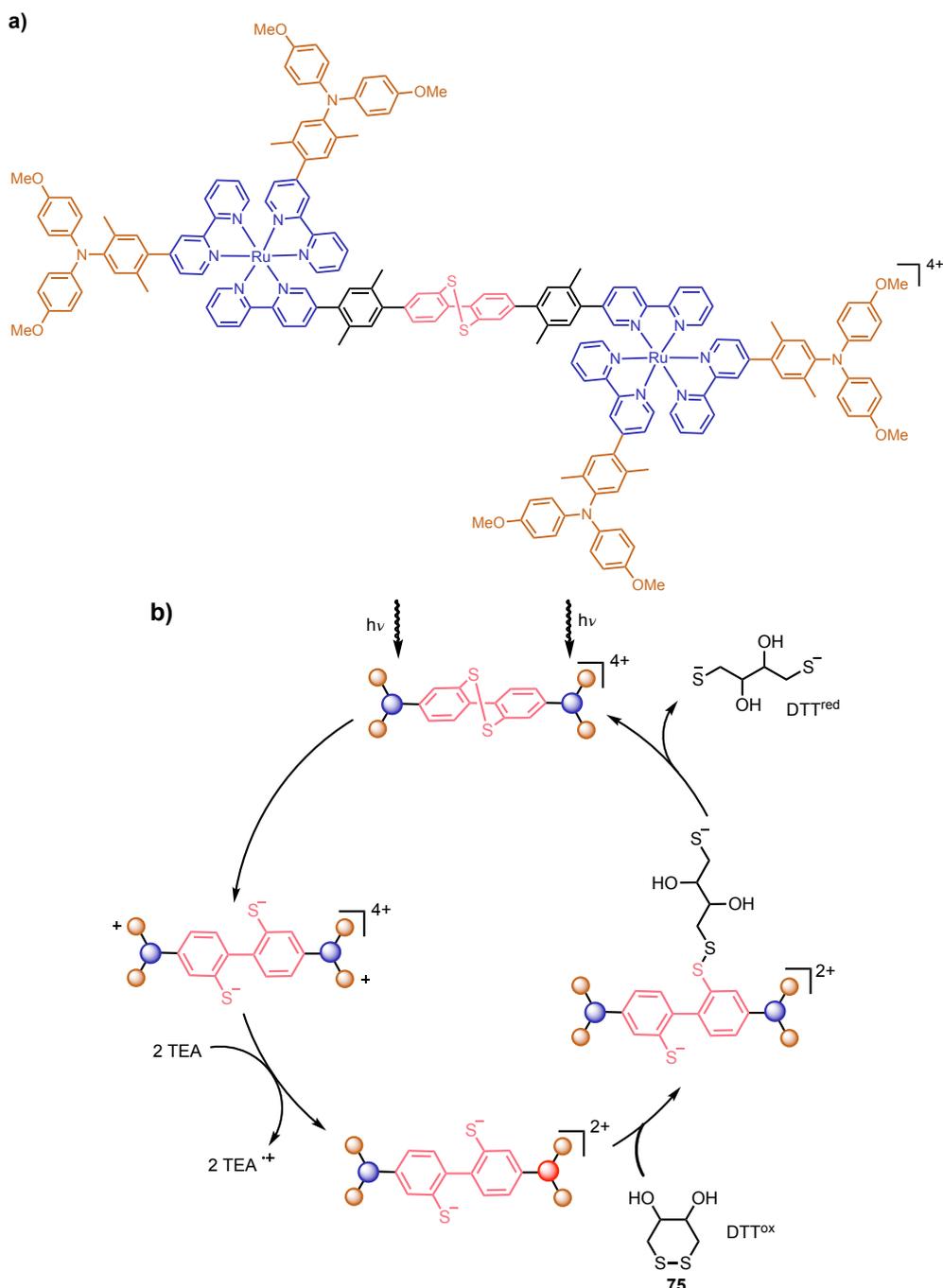
La plupart des études s'arrêtent à ce stade et n'exploitent pas ce contrôle de l'ordre des potentiels. En revanche, les travaux de Cattaneo *et al.* exploitent l'inversion des potentiels de manière indirecte. L'équipe a introduit un nouveau catalyseur à base de rhénium [Re(SSbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] pour la réduction du CO<sub>2</sub> (**74**, Schéma III-1).<sup>3</sup> Ce catalyseur possède un ligand redox-actif SSbpy qui contient un groupe disulfure ancré sur un ligand bipyridyle. Les molécules comportant un motif dithiène entre deux cycles biphenyle ou bipyridine sont connues pour avoir une inversion des potentiels.<sup>4-6</sup>

Le catalyseur [Re(SSbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] est capable de se réduire à 3 e<sup>-</sup>. La 1<sup>ère</sup> réduction à -0,85 V vs SCE implique un processus à 2 e<sup>-</sup> et résulte en un clivage de la liaison S-S du ligand SSbpy. Cette réduction à 2 e<sup>-</sup> est donc centrée sur le ligand et a lieu avec une inversion des potentiels. Des calculs des potentiels de réduction par DFT ont permis de démontrer que la première réduction nécessite un potentiel plus élevé que la seconde, ce qui confirme l'inversion. La 3<sup>ème</sup> réduction est centrée sur le Re

et c'est cette dernière qui produit un courant catalytique vers -1,40 V vs SCE sous atmosphère de CO<sub>2</sub> sur une électrode en or. Les auteurs ont ensuite immobilisé [Re(SSbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] sur des électrodes d'or pour former des monocouches auto-assemblées et ont sondé ce processus par spectroscopie SFG (Sum Frequency Generation Spectroscopy) qui est une technique qui permet d'étudier les surfaces. Cette technique leur a permis de confirmer que [Re(SSbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] a créé une liaison robuste avec la surface de l'électrode d'or. Ils expliquent que le complexe [Re(SSbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] adopte une configuration d'énergie minimale avec les deux groupes thiolates formés lors de la réduction du pont S-S qui sont liés de manière covalente à la surface d'or. Le ligand bpy est orienté perpendiculairement à la surface et le ligand Cl est exposé au solvant, avec une orientation qui permet l'échange avec le substrat CO<sub>2</sub>. Le ligand SSbpy permet de stocker plusieurs équivalents réducteurs grâce à l'inversion des potentiels. En conséquence, deux groupement S<sup>-</sup> sont générés et permettent au complexe [Re(SSbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] de s'attacher à l'électrode Au de manière bidente ce qui rend le catalyseur plus résistant aux conditions réductrices que les complexes qui s'attachent de manière monodente reportés dans la littérature. Ceci a permis au catalyseur de s'orienter de manière favorable pour la réduction du CO<sub>2</sub> sur la surface Au.<sup>3</sup>

Les molécules à base de pont disulfure connues pour avoir une inversion des potentiels ont été impliquées aussi dans d'autres systèmes et surtout pour l'accumulation de plusieurs charges.<sup>4-6</sup> Le stockage de plusieurs équivalents redox sous forme de trous (équivalents oxydants) ou d'électrons est d'une grande importance et a des applications dans le domaine de la photosynthèse artificielle et les dispositifs de mémoire moléculaire. Généralement, les matériaux inorganiques sont capables de stocker plusieurs équivalents redox<sup>7</sup> mais un problème de chargement lent est souvent rencontré.<sup>8</sup> L'accumulation de multiples charges dans une seule molécule organique et à un potentiel thermodynamique raisonnable est difficile à réaliser.<sup>9</sup> Cependant, dans les molécules organiques, la charge et la décharge sont rapides.<sup>10</sup> Le stockage de plusieurs équivalent redox devrait être facilité par l'inversion des potentiels. Inamasu *et al.* ont étudié le comportement électrochimique de plusieurs dithiines (**70-74**, Schéma III-1) ainsi que leurs applications en tant que matériaux actifs d'électrode dans les batteries de type lithium-polymère. Les auteurs montrent que **3**, **71** et **73** possèdent de bonnes propriétés en tant que matériaux cathodiques actifs, surtout le **71**, avec une haute capacité car permettant de stocker 4 e<sup>-</sup>, contrairement aux autres dithiines qui ne permettent d'en stocker que deux. Chaque pont disulfure S-S peut se réduire à 2 e<sup>-</sup> grâce à l'inversion des potentiels mais ce terme n'est pas utilisé dans cette publication.<sup>11</sup> Un autre système de stockage d'électrons impliquant une inversion des potentiels dans une molécule organique est décrit par Gosset *et al.*<sup>12</sup> La conception d'un dispositif de mémoire efficace à l'échelle moléculaire autour de 3,8-diiodo-dibenzo[1,2]dithiine (**72**, Schéma III-1), qui possède une inversion des potentiels est discuté par Benniston *et al.*<sup>13</sup> Le développement de systèmes capables de faire de la photosynthèse artificielle a attiré beaucoup d'attention, surtout les systèmes photoinduits capables d'accumuler plusieurs charges.<sup>14</sup> Cependant, l'emploi des donneurs ou des accepteurs sacrificiels pour fournir les équivalents redox est nécessaire et permet l'accumulation de plusieurs trous ou électrons dans un système moléculaire donné.<sup>15</sup> L'utilisation des donneurs ou des accepteurs sacrificiels ne permet pas une conversion durable de l'énergie solaire. Le développement de systèmes photoinduits avec des durées de vie longues (> 10 ns) sans l'utilisation des donneurs ou des accepteurs sacrificiels est souhaitable.<sup>5</sup> Il y a seulement quelques études antérieures qui ont pu accumuler les équivalents redox de manière photoinduite sans l'utilisation des donneurs ou des accepteurs sacrificiels.<sup>5,14,16-20</sup> Dans ces études, les molécules employées possèdent un ordre normal des potentiels signifiant que le 2<sup>nd</sup> transfert électronique est plus difficile que le 1<sup>er</sup>, ce qui rend l'accumulation des charges difficile. C'est pour ceci que Nomrowski *et al.* se sont intéressés à la conception d'un système qui permet d'accumuler les charges de manière réversible par transfert multiélectronique photoinduit. Leur système est composé d'une heptade moléculaire qui contient quatre donneurs, deux photosensibilisateurs à base de [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et un accepteur composé de dibenzo[1,2]dithiine (**3**, PhSSPh), Schéma III-2a. D'après cet article, **3** possède une inversion des potentiels avec une étendue d'inversion  $\Delta E^\circ = 1,3$  V, qui devrait donc faciliter l'accumulation des charges. Après irradiation, cette inversion des potentiels facilite la formation d'un

état doublement réduit  $3^{2-}$  (état à séparation des charges) avec une durée de vie de 66 ns dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  dégazé. Sous photoirradiation, l'heptade permet de catalyser la réduction à deux électrons d'un disulfure aliphatique *trans*-4,5-dihydroxy-1,2-dithiane (**75**,  $\text{DTT}^{\text{ox}}$ ) par un échange thiolate-disulfure (Schéma III-2b). Ce travail présente une preuve de concept. Les auteurs démontrent pour la première fois que l'utilisation d'une molécule ayant des potentiels inversés permet l'accumulation photoinduite réversible d'équivalents redox dans des systèmes artificiels. Ils utilisent ensuite cette accumulation de charge en catalyse photoredox multiélectronique pour la réduction d'un disulfure aliphatique.<sup>5</sup>



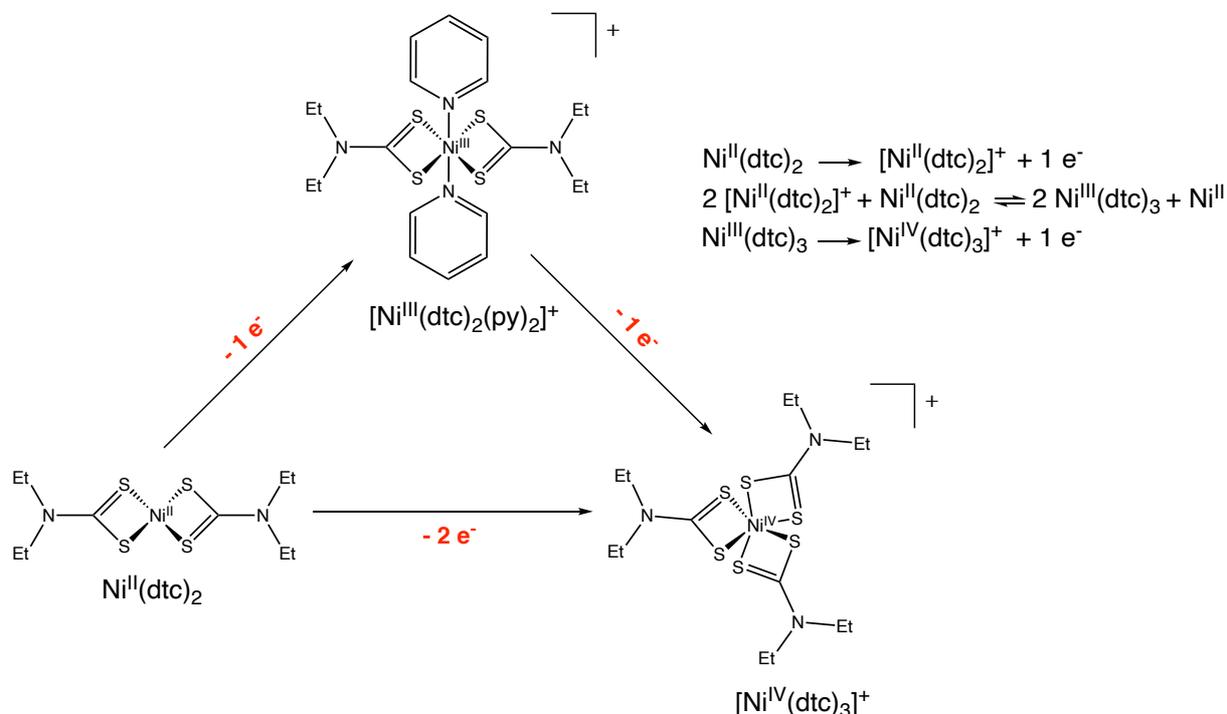
**Schéma III-2. a)** Structure moléculaire de l'heptade. ; **b)** Mécanisme proposé pour la réduction catalytique d'un disulfure aliphatique (**75**,  $\text{DTT}^{\text{ox}}$ ). Schéma reproduit de la référence.<sup>5</sup>

Enfin, une étude par Guerro *et al.* s'intéresse aux transferts électroniques qui déclenchent des mouvements moléculaires.<sup>21</sup> Ce type de processus existe dans les moteurs moléculaires, les

commutateurs, ou bien encore dans les capteurs et sont devenus l'objet d'attention pour la conception de dispositifs moléculaires. Dans leur étude, ils s'intéressent au contrôle de l'étendue et de la nature des changements conformationnels de tétrathiafulvalènes vinylogènes (**68**, Schéma III-1) activés par le transfert d'électrons. Les auteurs ont pu mettre au point des clips moléculaires déclenchés par le transfert électronique. Ce mouvement de clips est une conséquence d'une large réorganisation structurale qui a lieu lors de l'oxydation à 2 e<sup>-</sup> de **68** présentant une inversion des potentiels.

### III.1.2. Effet de l'ordre des potentiels (inversion vs ordre normal) sur la réactivité des molécules

Les études qui exploitent le contrôle de l'ordre des potentiels sont encore plus rares et nous n'en avons recensé que trois. Une étude menée par le groupe de B. H. Farnum montre l'impact de la coordination de la pyridine sur un complexe de nickel dithiocarbamates Ni<sup>II</sup>(dtc)<sub>2</sub> (dtc : *N,N*-diéthylthiocarbamate) dans CH<sub>3</sub>CN, sur le nombre d'électrons transférés (Schéma III-3).<sup>22</sup> Les complexes de nickel dithiocarbamates sont connus pour s'oxyder à 2 e<sup>-</sup> et passer d'un Ni<sup>II</sup> à un Ni<sup>IV</sup>.<sup>23,24</sup> En se basant sur les données électrochimiques, ils montrent que l'oxydation de Ni<sup>II</sup>(dtc)<sub>2</sub> en [Ni<sup>IV</sup>(dtc)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> se fait par un mécanisme à 2 e<sup>-</sup> que ce soit en présence ou en absence de pyridine. Ils montrent que la coordination de la pyridine au centre de nickel permet de stabiliser l'état intermédiaire Ni<sup>III</sup>, donc dans ce cas les potentiels sont ordonnés. La présence de pyridine dans le milieu n'empêche pas la formation du complexe doublement oxydé [Ni<sup>IV</sup>(dtc)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> et n'est donc pas responsable de l'inversion des potentiels observée, elle permet au contraire de stabiliser l'intermédiaire. L'oxydation de Ni<sup>II</sup>(dtc)<sub>2</sub> en [Ni<sup>IV</sup>(dtc)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> à 2 e<sup>-</sup> est favorisée grâce au réarrangement de la structure qui consiste en le passage d'un complexe plan carré à un complexe octaédrique (isomère *cis*). Le réarrangement de la structure est la raison derrière l'inversion des potentiels. Ils arrivent donc à contrôler le nombre d'électrons transférés en jouant sur l'ordre des potentiels qui dépend de l'environnement du complexe Ni<sup>II</sup>(dtc)<sub>2</sub>.

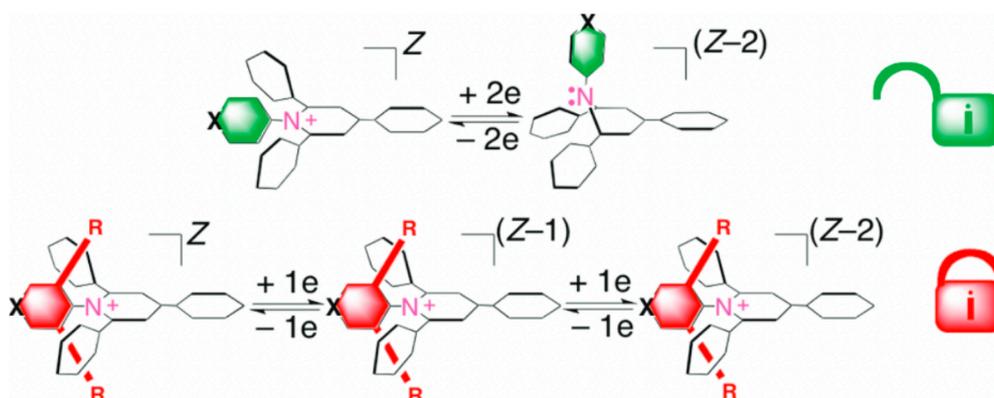


**Schéma III-3.** Contrôle de l'ordre des potentiels de Ni<sup>II</sup>(dtc)<sub>2</sub> et du nombre d'électrons transférés en présence de pyridine. Le schéma a été adapté des références.<sup>22,25</sup>

Dans une étude plus récente, le même groupe a étudié cette fois l'effet de l'ajout de dérivés pyridiniques sur le nombre d'électrons transférés (1 e<sup>-</sup> vs 2 e<sup>-</sup>) par le même complexe de nickel Ni<sup>II</sup>(dtc)<sub>2</sub>

(Schéma III-3).<sup>25</sup> L'oxydation de  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtc})_2$  en  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{dtc})_3]^+$  se fait avec inversion des potentiels et les auteurs postulent que cette dernière est due au changement structural lors du passage de  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtc})_2$  en  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{dtc})_3]^+$ . L'inversion des potentiels est due à un changement structural lors de l'oxydation à 2 e<sup>-</sup>. La délocalisation électronique dans le ligand dtc et son couplage au  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de configuration d<sup>8</sup>, donne une structure plan carré fortement résistante à la coordination axiale, il subit ensuite un réarrangement de sa structure lors de l'oxydation pour donner un complexe octaédrique  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{dtc})_3]^+$ . Ils oxydent  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtc})_2$  soit par voie électrochimique ou à l'aide d'un oxydant chimique (acétyl ferrocénium tétrafluoroborate), en présence de ligands pyridiniques. À l'issue de cette réaction, l'intermédiaire  $\text{Ni}^{\text{III}}$  coordonné aux pyridines est formé. En fonction de la force de coordination du ligand pyridinique soit un complexe pentacoordiné est formé  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{dtc})_2(\text{py})]^+$ , soit un complexe octaédrique *trans*- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{dtc})_2(\text{py})_2]^+$  dans le cas de ligand pyridinique très coordinant tel que 4-méthoxypyridine. La coordination des ligands pyridiniques empêche la formation de  $\text{Ni}^{\text{III}}(\text{dtc})_3$  et permet de stabiliser l'état intermédiaire et favoriser un ordre normal des potentiels (Schéma III-3). Dans ces études, les complexes formés n'ont pas été isolés.

Fortage *et al.* ont étudié une série de polyarylpiperidinium : *N*-aryl-2,4,6-triphénylpiperidiniums, *N*-aryl-2,3,4,5,6-pentaphénylpiperidiniums, et *N*-aryl-3,5-diméthyl-2,4,6-triphénylpiperidinium.<sup>26</sup> Ils montrent que contrairement au 4,4'-dipyridinium qui possède un ordre normal des potentiels, l'isomère 4,1'-dipyridinium subit un TE à 2 e<sup>-</sup>. Ils expliquent que la compression des potentiels provient d'un réarrangement important de la structure important. Ils ont contrôlé l'effet stérique *via* la fonctionnalisation du groupe *N*-piperidinium aryle par un phényle, 4-pyridyle, et 4-piperidyle et leurs homologues 3,5-diméthyle encombrants : xylyle, lutidyle, et lutidyle. Afin de compter le nombre d'électrons impliqués dans les processus de réduction, ils ont aussi fonctionnalisé le piperidinium par des ferrocènes. En modulant la contrainte stérique du site *N*-piperidinium, ils observent soit une réduction à 2 e<sup>-</sup> lorsque Ar = phényle, 4-pyridyle, et 4-piperidyle ou 2 x 1 e<sup>-</sup> lorsque Ar = xylyle, lutidyle, et lutidyle. Cette commutation de l'ordre des potentiels est expliquée à l'aide de la DFT qui propose un mécanisme de pyramidalisation de l'atome *N*-piperidinium lors de la réduction en présence des groupements phényle, 4-pyridyle et 4-piperidyle. En revanche, lorsque le changement d'hybridation de cet atome est entravé par des groupements encombrants (xylyle, lutidyle et lutidyle), la réduction a lieu *via* deux transferts monoélectroniques (ordre normal des potentiels).



**Schéma III-4.** Contrôle de l'ordre des potentiels de l'isomère 4,1'-dipyridinium et du nombre d'électrons transférés en présence de pyridine en jouant sur l'effet stérique du groupement.<sup>26</sup>

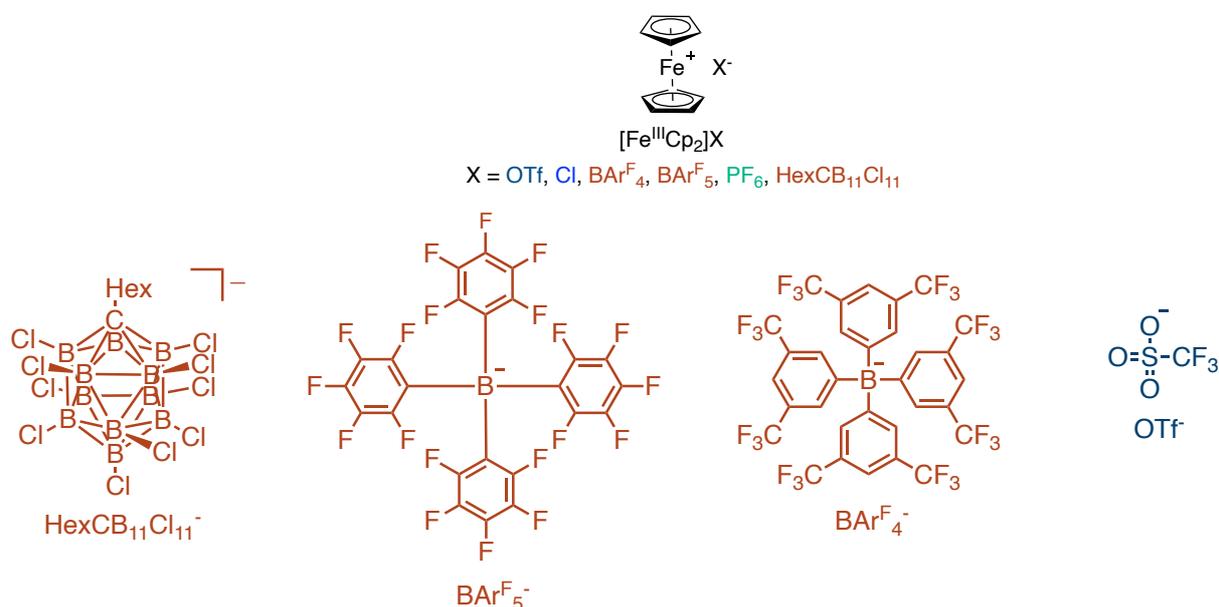
L'impact de l'ordre des potentiels (inversion vs ordre normal) sur la réactivité d'une molécule donnée à l'aide d'accepteurs/donneurs chimiques est rare dans la littérature. C'est pourquoi dans ce chapitre nous étudions l'effet de l'ordre des potentiels sur la réactivité de **1** à l'aide de deux accepteurs électroniques. Le premier est le sel de ferrocénium  $[\text{Fc}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{X}$  (section III.2) qui est un accepteur à 1 e<sup>-</sup>, et le deuxième est le réactif Umemoto **A.X** qui est un accepteur à 1 e<sup>-</sup> mais aussi une source électrophile de  $\text{CF}_3$  (section III.3). Le transfert des radicaux  $\text{CF}_3$  sur **1** sera étudié dans des conditions

où **1** possède une inversion des potentiels et des conditions où il possède un ordre normal des potentiels (sections III.3-III.5). L'effet de l'ordre des potentiels de **1** sur l'oxydation de sels de trifluoroborate de potassium ( $\text{ArBF}_3\text{K}$ ) sera ensuite étudié dans la section III.6.

## III.2. Contrôle de l'ordre des potentiels de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ en utilisant $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{X}$ avec $\text{X} = \text{BAr}^{\text{F}_4}, \text{BAr}^{\text{F}_5}, \text{PF}_6, \text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}, \text{OTf}$ et $\text{Cl}$

### III.2.1. Ordre normal des potentiels en utilisant $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{X}$ avec $\text{X} = \text{BAr}^{\text{F}_4}, \text{PF}_6, \text{BAr}^{\text{F}_5}$ et $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}$

Précédemment dans le chapitre II, c'est l'électrode qui jouait le rôle de l'oxydant or si nous souhaitons étudier l'effet de l'ordre des potentiels sur la réactivité de **1** et s'approcher d'une réaction de bifurcation électronique artificielle, il faudra le faire réagir avec un oxydant chimique. Pour transposer ce comportement de la cellule électrochimique au ballon, le sel de ferrocénium  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{X}$  (avec  $\text{X} = \text{OTf}, \text{Cl}, \text{BAr}^{\text{F}_4}, \text{BAr}^{\text{F}_5}, \text{PF}_6$  et  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}$ ) a été choisi en tant qu'accepteur monoélectronique se réduisant en  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2]$  de manière contrôlée et pouvant de plus être fonctionnalisé avec l'anion souhaité (Schéma III-4). La synthèse des sels de ferrocénium sont décrits dans la section expérimentale de ce chapitre. D'après le chapitre II, le complexe **1** possède une inversion des potentiels en présence de  $\text{OTf}^-$  et  $\text{Cl}^-$ , un ordre normal en présence de  $\text{BAr}^{\text{F}_4-}$ ,  $\text{BAr}^{\text{F}_5-}$  et  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11-}$ , et une compression des potentiels en présence de  $\text{PF}_6^-$ . D'après Nafady *et al.*, plus le contre-ion est petit et coordinant, plus les potentiels sont inversés et plus il est non-coordinant, plus les potentiels iront vers un ordre normal.<sup>27</sup> Ces contre-ions ont donc été choisi pour confirmer les résultats obtenus précédemment dans le Chapitre II et afin de voir l'effet de l'ordre des potentiels sur **1** en présence d'un accepteur chimique.

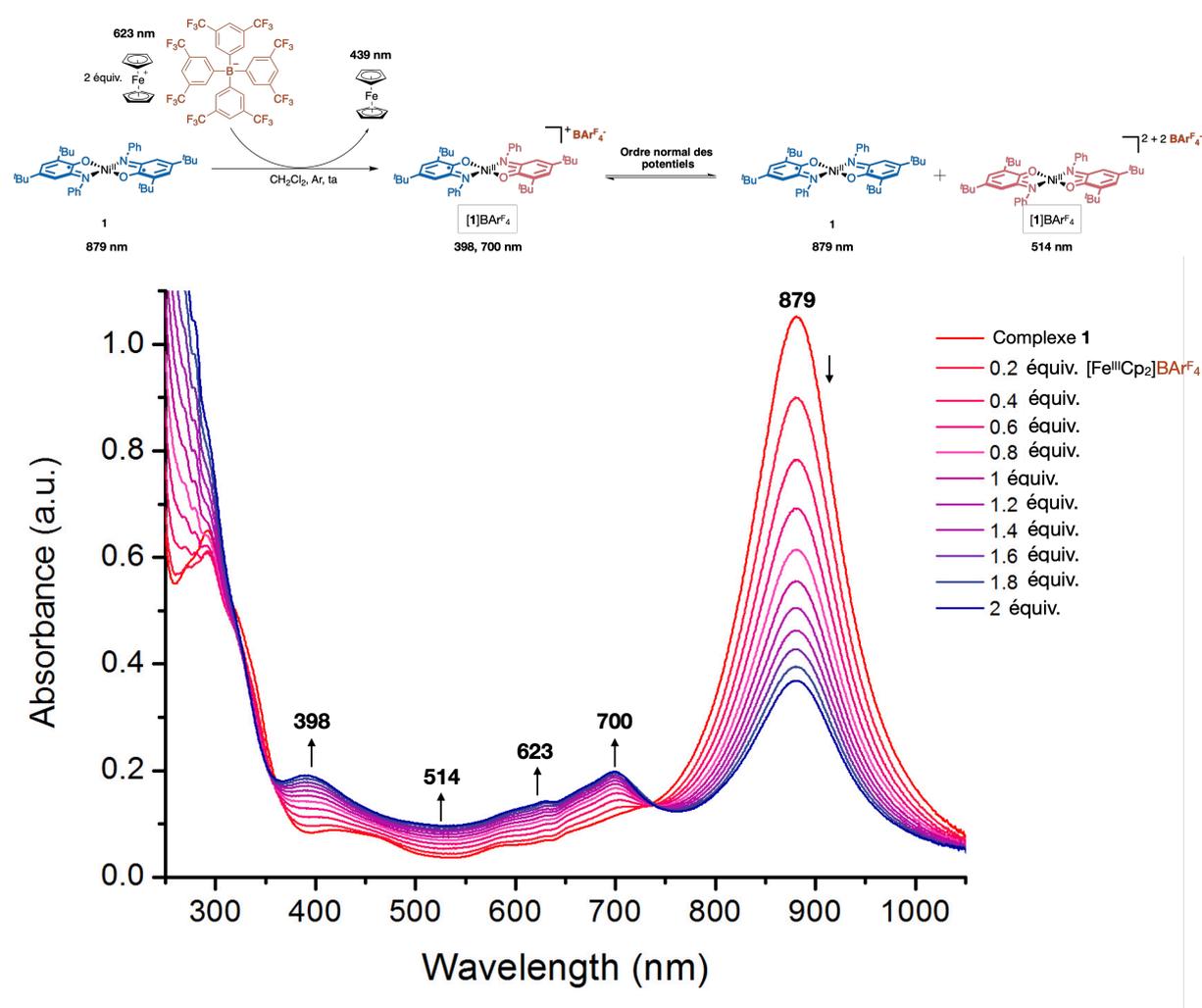


**Schéma III-4.** Structure des sels de ferrocénium  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{X}$  et des anions non-coordinants :  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ ,  $\text{BAr}^{\text{F}_4-}$  et  $\text{BAr}^{\text{F}_5-}$ .

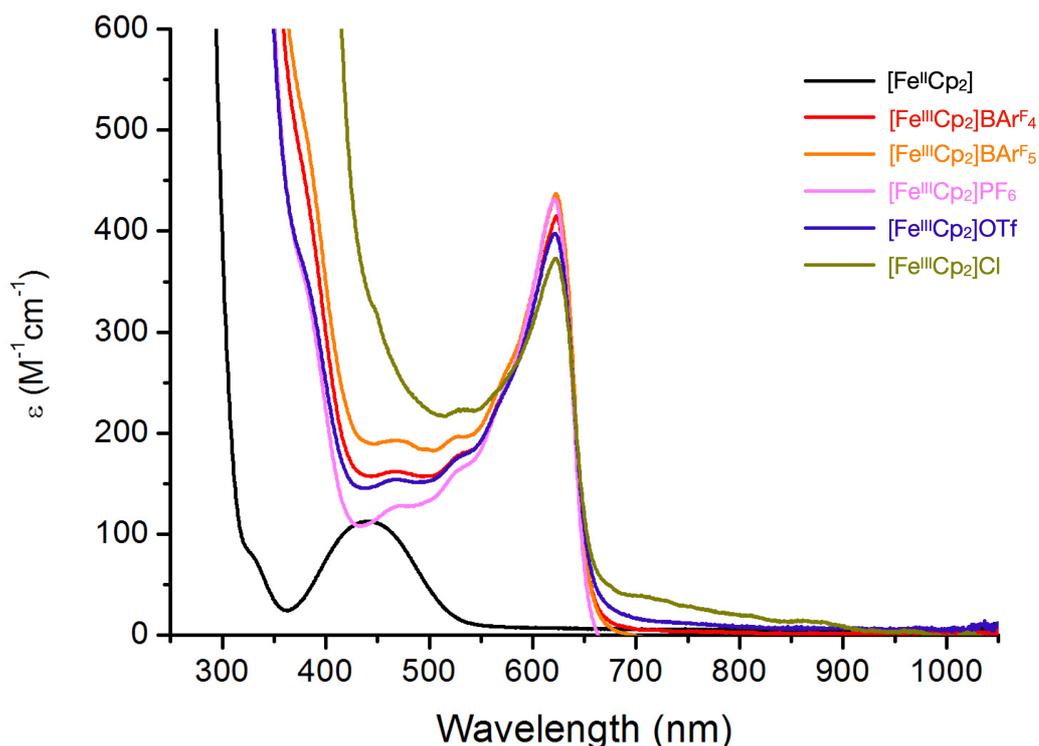
#### III.2.1.1. Réaction de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ avec $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BAr}^{\text{F}_4}$

Un titrage spectrophotométrique d'absorption UV-vis *in situ* du complexe **1** ( $2,8 \times 10^{-5}$  M) a été réalisé avec des quantités croissantes de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BAr}^{\text{F}_4}$  ( $0 \rightarrow 2$  équiv.) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé et à température ambiante (Fig. III-1). Le spectre montre que la bande de **1** à 879 nm disparaît au profit de deux

nouvelles bandes à 398 et 700 nm qui correspondent à  $[1]BARF_4$  avec l'observation d'un point isobestique à 736 nm, c'est-à-dire que **1** a subi une oxydation à  $1 e^-$  en  $[1]BARF_4$  et que  $[Fe^{III}Cp_2]BARF_4$  a subi une réduction à  $1 e^-$  en  $[Fe^{II}Cp_2]$ . Nous pouvons aussi voir que la bande à 514 nm qui correspond à  $[1](BARF_4)_2$  a augmenté en intensité, ceci signifie que **1**,  $[1]BARF_4$  et  $[1](BARF_4)_2$  sont en équilibre et que nous retrouvons donc le même comportement qu'une solution équimolaire **1** +  $[1](BARF_4)_2$  (Fig. II-8 et II-15). Nous remarquons que la bande à 623 nm qui correspond à  $[Fe^{III}Cp_2]BARF_4$  (Fig. III-2) augmente en intensité au cours de l'injection, ce qui démontre que les 2 équiv. de  $[Fe^{III}Cp_2]BARF_4$  ne sont pas entièrement consommés. En effet, après l'injection du 1<sup>er</sup> équiv. de  $[Fe^{III}Cp_2]BARF_4$  la réaction s'arrête et son effet sur  $[1]BARF_4$  et  $[1](BARF_4)_2$  est moins marqué que l'effet sur **1** qui continue à diminuer en raison de la dilution,  $[Fe^{III}Cp_2]BARF_4$  étant injecté en solution dans  $CH_2Cl_2$ . La bande de  $[Fe^{III}Cp_2]$  à 439 nm n'est pas observée de manière claire mais existe. L'absence de cette bande est due au fait que  $[Fe^{II}Cp_2]$  absorbe très peu, en effet, pour la même concentration,  $[Fe^{III}Cp_2]$  absorbe 4 fois moins que  $[Fe^{III}Cp_2]BARF_4$  (Fig. III-2). Cette expérience montre que, comme prévu, **1** garde un ordre normal de potentiels en présence d'un oxydant chimique ( $[Fe^{III}Cp_2]BARF_4$ ) qui comporte un anion faiblement coordinant ( $BARF_4^-$ ).



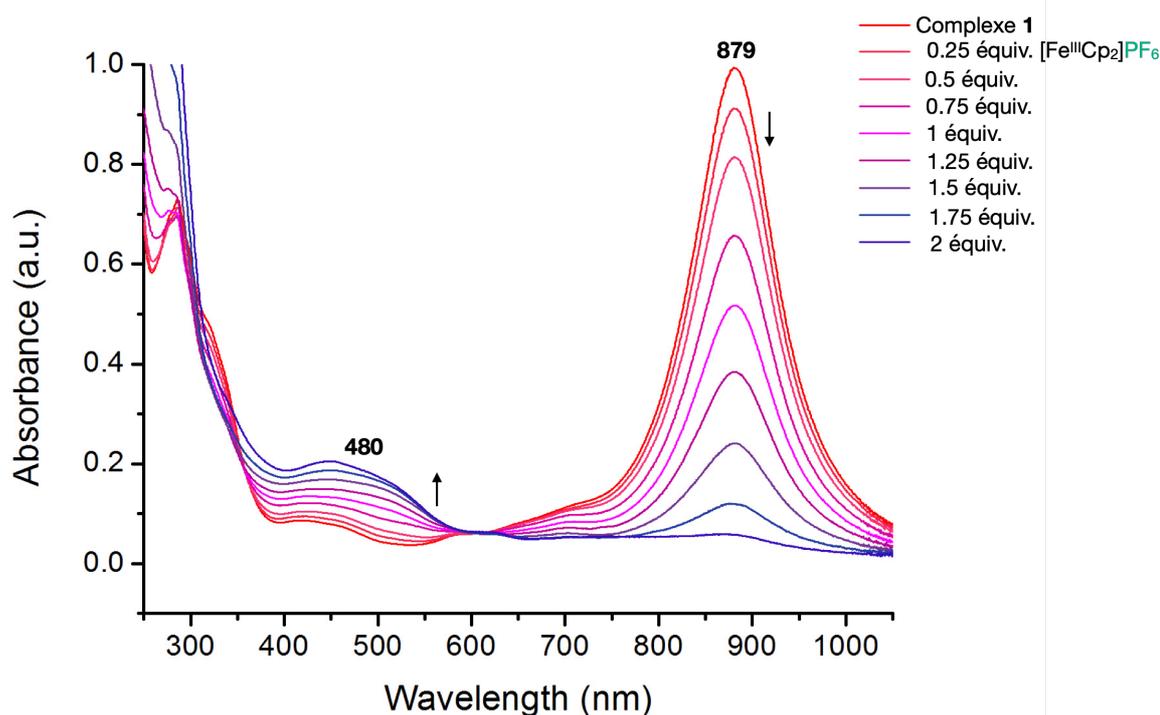
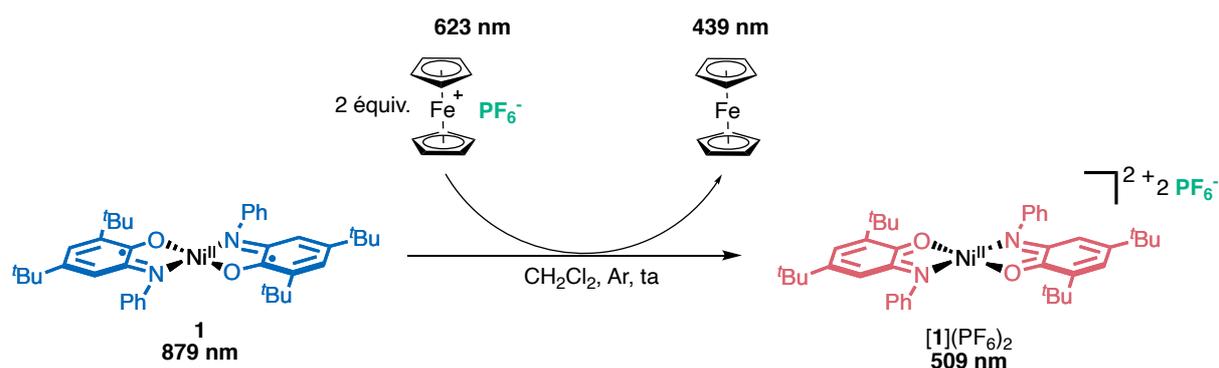
**Fig. III-1.** Titrage spectrophotométrique d'absorption UV-vis *in situ* du complexe **1** ( $2,8 \times 10^{-5}$  M) avec des quantités croissantes de  $[Fe^{III}Cp_2]BARF_4$  (0 → 2 équiv.) dans  $CH_2Cl_2$  anhydre dégazé à ta.



**Fig. III-2.** Spectres d'absorption UV-visible de  $10^{-3}$  M de  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2]$  ( $\lambda = 439$ ,  $\epsilon = 113 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $10^{-3}$  M de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BARF}_4$  ( $\lambda = 623$  nm,  $\epsilon = 415 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BARF}_5$  ( $\lambda = 623$  nm,  $\epsilon = 436 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  ( $\lambda = 623$  nm,  $\epsilon = 429 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $10^{-3}$  M de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{OTf}$  ( $\lambda = 623$  nm,  $\epsilon = 396 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et  $10^{-3}$  M de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$  ( $\lambda = 623$  nm,  $\epsilon = 373 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé et à ta. Remarque : les sels de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{X}$  sont instables en solution sous air et dans le temps.

### III.2.1.2. Réaction de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ avec $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$

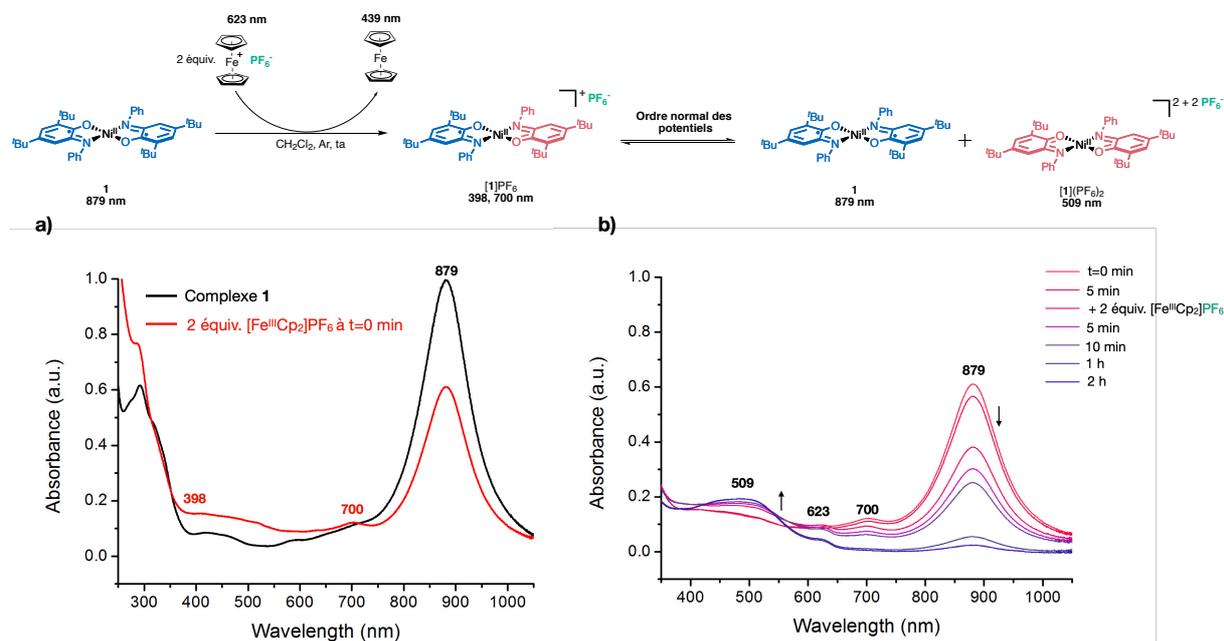
Le suivi UV-vis *in situ* du complexe **1** ( $2,5 \times 10^{-5}$  M) avec des quantités croissantes de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  (0  $\rightarrow$  2 équiv.) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé et à température ambiante est présenté dans la Fig. III-3. Le spectre montre que la bande de **1** à 879 nm disparaît complètement au profit d'une bande située à 480 nm qui correspond à  $[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$  (509 nm) avec un point isobestique à 614 nm. Ceci signifie que **1** a subi une oxydation à  $2 e^-$  en  $[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$  et que les 2 équiv. de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  ont été réduits à  $1 e^-$  en  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2]$ . Le spectre d'absorption UV-Vis de  $[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$  est montré dans la Fig. II-12a. Étonnamment, les bandes de l'intermédiaire attendues à 398 nm et 700 nm n'ont pas été observées ici alors qu'elles ont été observées pour un mélange équimolaire **1** +  $[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$  (Fig. II-12b). Le complexe **1** possède une compression des potentiels en présence de  $\text{PF}_6^-$  donc les deux potentiels redox  $E^\circ_1$  et  $E^\circ_2$  sont proches. La vague d'oxydation de **1** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de TBAPF<sub>6</sub> est située autour de 0,55 V vs Ag/AgCl (Fig. II-2) et le potentiel de réduction de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6/[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2] = 0,49$  V vs Ag/AgCl dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub>.<sup>28</sup> La différence entre les deux potentiels est faible ce qui suggérerait que l'intermédiaire est potentiellement formé mais est assez réducteur pour réduire un 2<sup>nd</sup> équivalent de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  et donner  $[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$ .



**Fig. III-3.** Titrage spectrophotométrique d'absorption UV-vis *in situ* du complexe **1** ( $2,5 \times 10^{-5}$  M) avec des quantités croissantes de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  (0  $\rightarrow$  2 équiv.) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à ta.

Afin de confirmer cette hypothèse, le complexe **1** a été directement mis en présence de 2 équivalents de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  (Fig. III-4a) et la réaction a été suivie par spectroscopie UV-Vis au cours du temps (Fig. III-4b). Au début de la réaction, nous observons la formation de l'intermédiaire à 700 nm (Fig. III-4) mais au cours du temps cette bande diminue car ce dernier réagit à nouveau avec  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  pour former  $[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$ , ce que confirme l'augmentation d'intensité de la bande à 509 nm (Fig. III-4). Cette réaction est plus rapide avec l'ajout de deux autres équivalents de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$ . Ceci signifie que  $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$  est suffisamment réducteur ici pour réduire un 2<sup>nd</sup> équivalent de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$ . Il reste du  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  (623 nm, Fig. III-4) à la fin de la réaction car au total, 4 équiv. de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  ont été ajoutés. Nous pouvons conclure que **1** ne présente pas le même comportement en fonction de l'ordre des potentiels qu'il possède. Dans les conditions où **1** possède un ordre normal, la réaction s'arrête au stade de la formation de l'intermédiaire et les trois espèces sont en équilibre, ce qui est le cas en présence de  $\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$  car  $[\mathbf{1}]\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$  n'est pas assez réducteur pour réduire un deuxième équivalent de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$ . Lorsque **1** possède une compression des potentiels redox en présence de  $\text{PF}_6^-$ , il possède toujours un ordre normal mais le 2<sup>nd</sup> transfert électronique de  $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$  vers l'accepteur électronique  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  est plus facile que dans le cas d'un ordre normal ( $\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$ ). En effet, les deux vagues d'oxydation sont plus

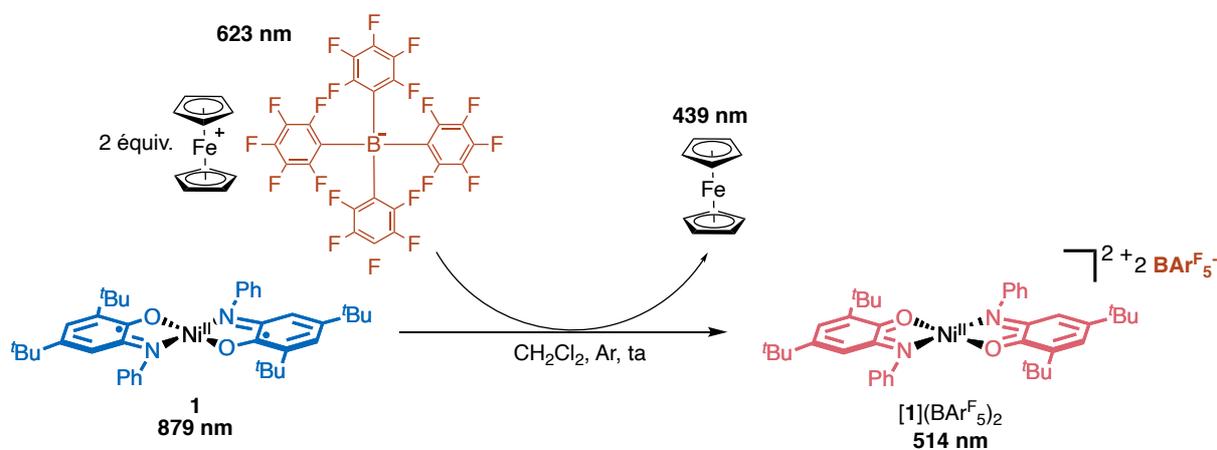
proches lorsque les potentiels sont compressés ce qui rend l'intermédiaire  $[1]PF_6$  plus réducteur que dans le cas d'un ordre normal.

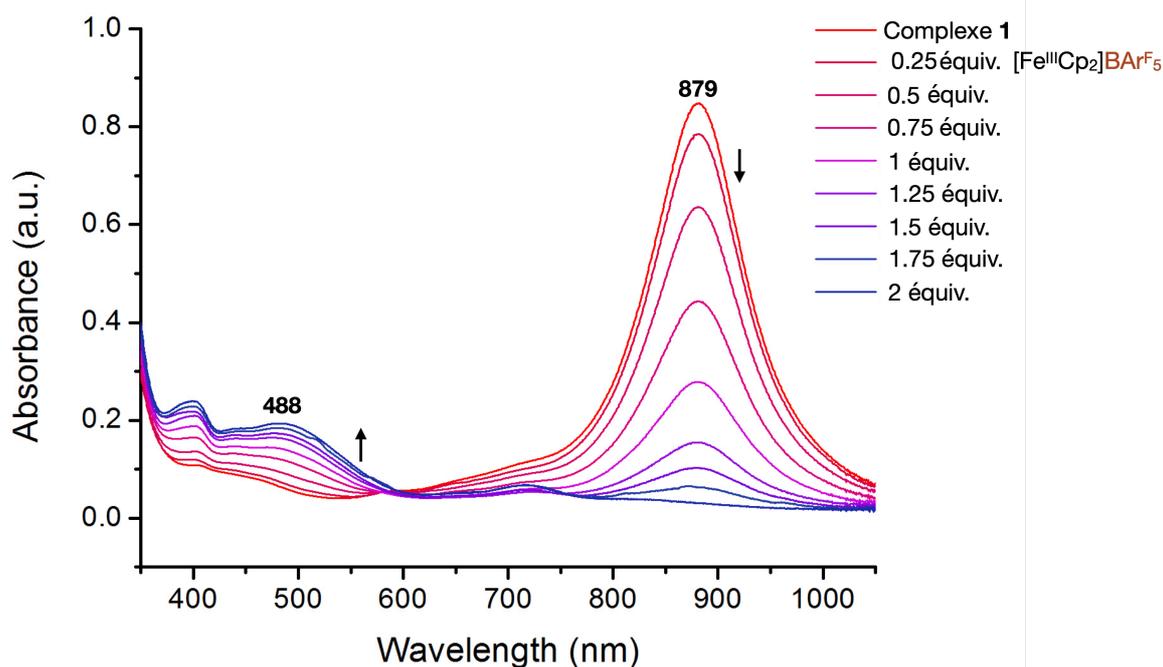


**Fig. III-4.** Spectres d'absorption UV-Vis de : **a)** La réaction du complexe **1** ( $2,5 \times 10^{-5}$  M) avec 2 équiv. de  $[Fe^{III}Cp_2]PF_6$  dans  $CH_2Cl_2$  anhydre dégazé à ta à  $t=0$ . ; **b)** Suivi de cette réaction au cours du temps et effet de l'ajout de deux autres équivalents de  $[Fe^{III}Cp_2]PF_6$  sur les bandes de l'intermédiaire.

### III.2.1.3. Réaction de $Ni(SQ)_2$ avec $[Fe^{III}Cp_2]BAr^F_5$

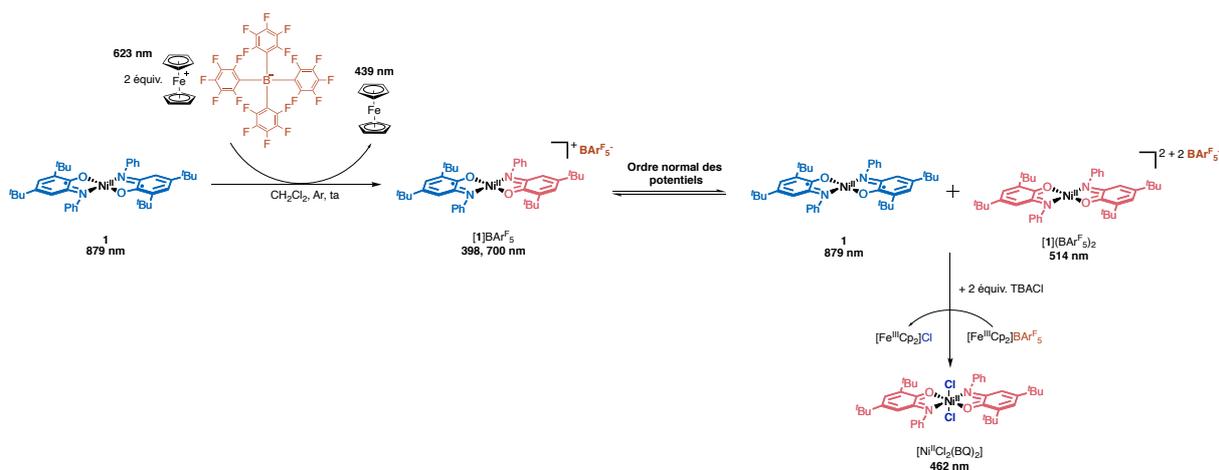
La réaction de **1** ( $2,4 \times 10^{-5}$  M) avec des quantités croissantes de  $[Fe^{III}Cp_2]BAr^F_5$  ( $0 \rightarrow 2$  équiv.) dans  $CH_2Cl_2$  dégazé et à température ambiante a été suivie par spectroscopie UV-Vis (Fig. III-5). Le spectre montre que la bande de **1** à 879 nm disparaît complètement au profit d'une bande située vers 488 nm qui correspond à  $[1](BAr^F_5)_2$  avec un point isosbestique à 583 nm. Ceci met en évidence que **1** a transféré  $2 e^-$  à 2 équiv. de  $[Fe^{III}Cp_2]BAr^F_5$  et a lui-même été oxydé à  $2 e^-$  en  $[1](BAr^F_5)_2$ . L'intermédiaire a réagi et ceci est mis en évidence par l'absence de ses deux bandes attendues à 398 nm et 700 nm. Le spectre d'absorption UV-Vis de  $[1](BAr^F_5)_2$  est montré dans la Fig. II-13a.

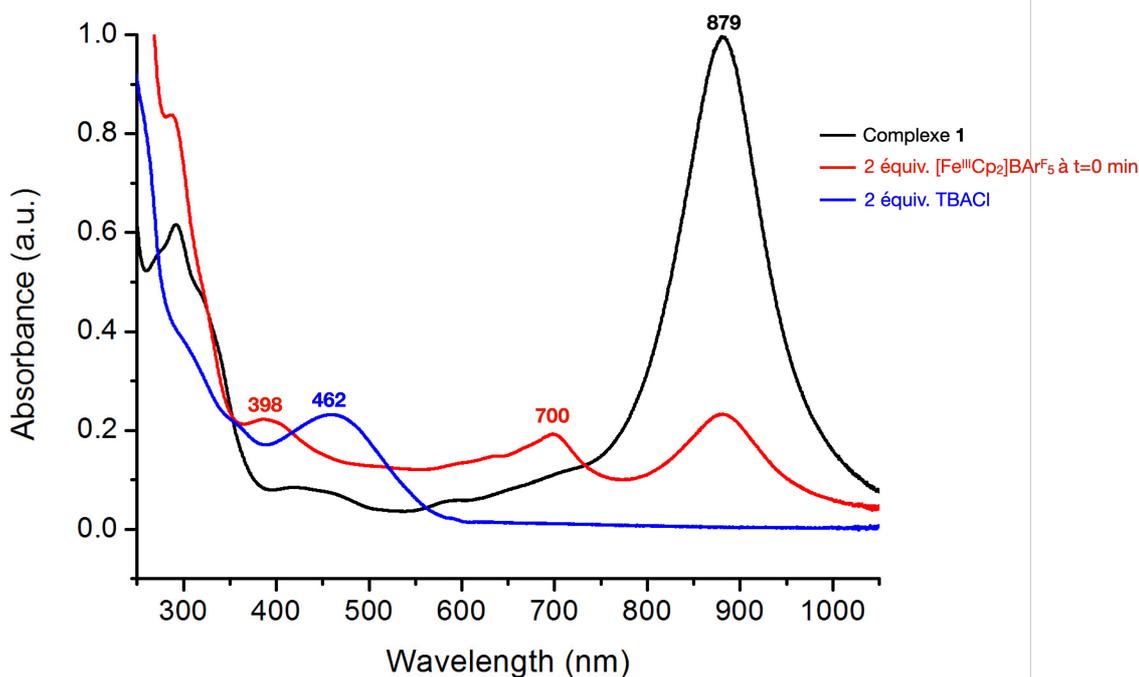




**Fig. III-5.** Titration spectrophotométrique d'absorption UV-vis *in situ* du complexe **1** ( $2,4 \times 10^{-5}$  M) avec des quantités croissantes de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BARF}_5$  (0  $\rightarrow$  2 équiv.) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à ta.

Dans le but de sonder la formation de l'intermédiaire, la réaction de **1** ( $2,5 \times 10^{-5}$  M) en présence de 2 équiv. de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BARF}_5$  a été sondée par spectroscopie UV-Vis (Fig. III-6). À  $t=0$  min, nous retrouvons la signature de  $[\mathbf{1}]\text{BARF}_5$  à 398 nm et 700 nm. Les trois complexes sont en équilibre et nous retrouvons donc le même comportement qu'un mélange équimolaire **1** +  $[\mathbf{1}](\text{BARF}_5)_2$  (Fig. II-13b). L'ajout de 2 équiv. de TBACl induit la disparition des deux bandes de  $[\mathbf{1}]\text{BARF}_5$  et la formation de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (462 nm). Ceci confirme que les bandes à 398 nm et 700 nm sont bien les bandes de l'intermédiaire et qu'en présence de  $\text{Cl}^-$  l'intermédiaire n'est pas stable à cause de l'inversion des potentiels. Nous retrouvons le même comportement qu'avec  $\text{PF}_6^-$  (Fig. III-4). Ceci signifie que **1** possède un ordre normal voir une compression des potentiels en présence de  $\text{BARF}_5^-$ . Ceci sera vérifier par CV.

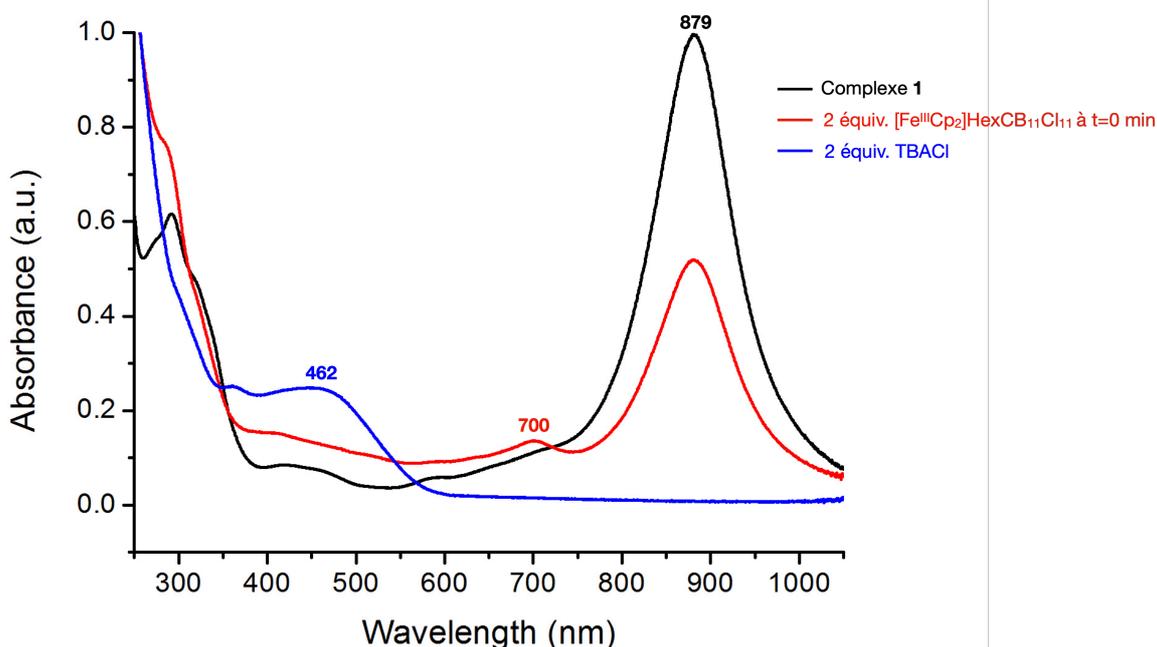
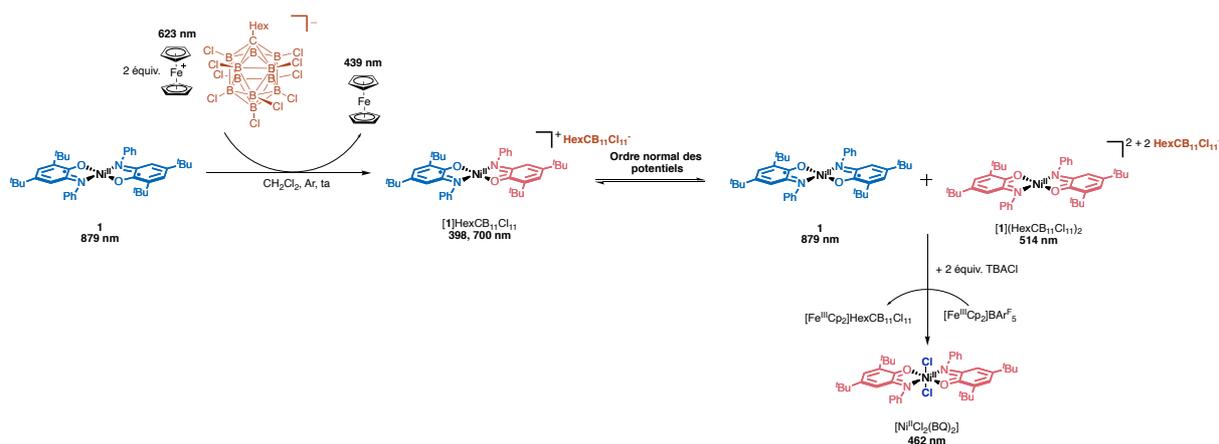




**Fig. III-6.** Spectres d'absorption UV-Vis de la réaction du complexe **1** ( $2,5 \times 10^{-5}$  M) avec 2 équiv. de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BARF}_5$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à ta à  $t=0$  et après ajout de 2 équiv. de TBACl.

#### III.2.1.4. Réaction de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ avec $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}$

L'oxydant  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}$  à base d'un anion carborate (formule brute  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{B}_{11}\text{Cl}_{11}$ ), n'a pas pu être isolé en raison de la solubilité de l'anion  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$  dans la plupart des solvants organiques et a donc été généré *in situ* en faisant réagir  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  avec 10 équiv. de  $\text{CsHexCB}_{11}\text{Cl}_{11}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à ta pendant 10 min (voir le protocole dans la section expérimentale). Ensuite, 2 équiv. de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}$  fabriqué *in situ* ont été ajoutés à une solution de  $2,6 \times 10^{-5}$  M de **1** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé et à ta. Le spectre UV-Vis de cette réaction (Fig. III-7) montre la formation de l'intermédiaire à 389 nm et 700 nm. Le complexe **1** n'a pas été totalement consommé et les trois espèces **1**,  $[\mathbf{1}]\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}$  et  $[\mathbf{1}](\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11})_2$  sont donc en équilibre. Nous retrouvons le même comportement qu'un mélange équimolaire **1** +  $[\mathbf{1}](\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11})_2$  (Fig. II-14b). L'ajout de 2 équiv. de TBACl à cette solution résulte en la disparition de  $[\mathbf{1}]\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}$  et la consommation totale de **1** pour former  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (462 nm) quantitativement, indiquant que l'intermédiaire n'est pas stable en présence d'anions  $\text{Cl}^-$ . Le complexe **1** possède donc un ordre normal des potentiels en présence d'anions  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ . Le remplacement de  $\text{BARF}_4^-$  par  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$  qui un dérivé de l'anion le moins coordinant connu dans la littérature ( $\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ ) n'a pas permis de déplacer l'équilibre vers la formation totale de l'intermédiaire.<sup>29,30</sup>



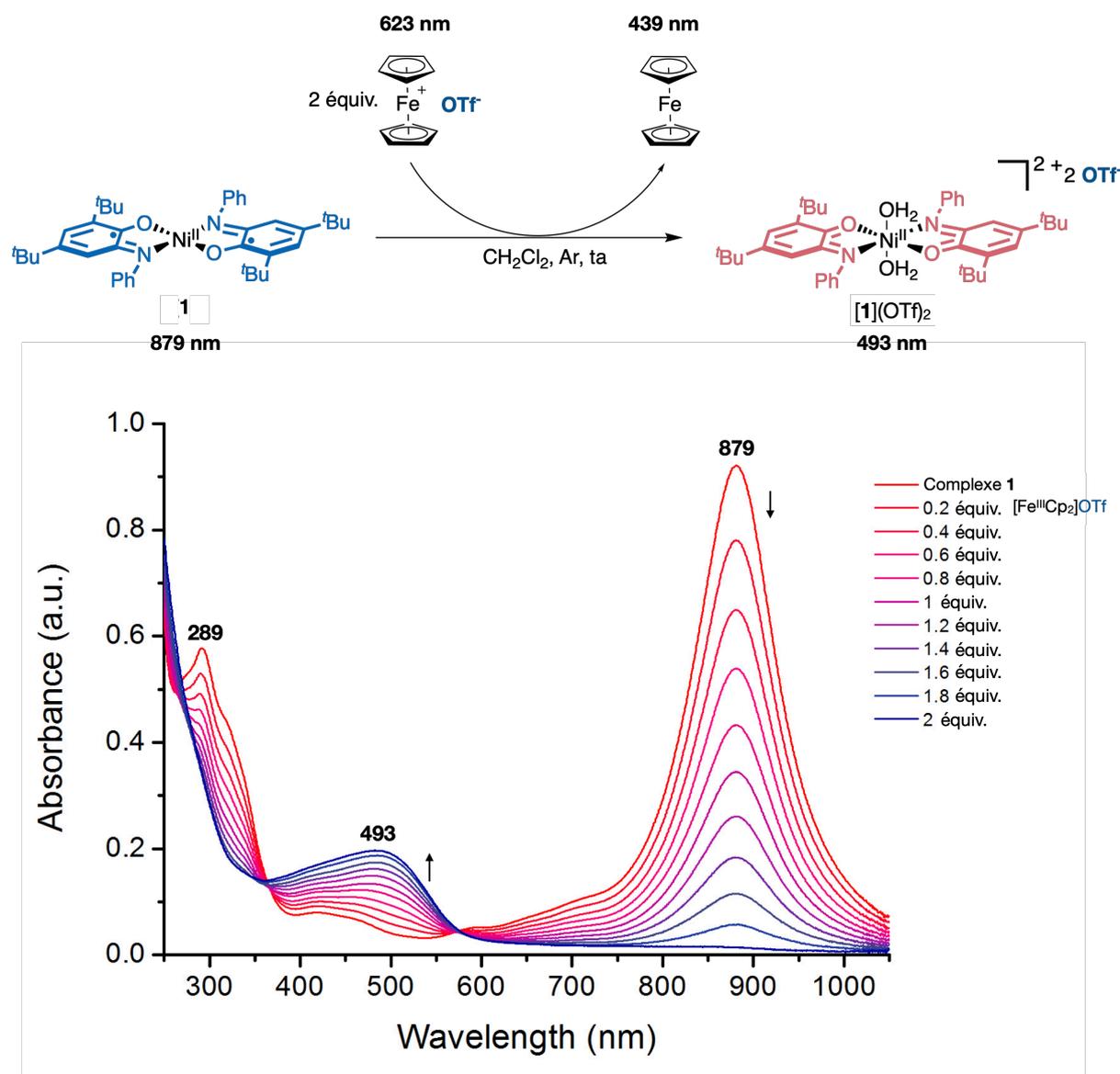
**Fig. III-7.** Spectres d'absorption UV-Vis de la réaction du complexe **1** ( $2,6 \times 10^{-5}$  M) avec 2 équiv. de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à ta à  $t=0$  et après ajout de 2 équiv. de TBACl.

### III.2.2. Inversion des potentiels de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ en utilisant $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Cp})_2]\text{X}$ avec $\text{X} = \text{OTf}$ et $\text{Cl}$

#### III.2.2.1. Réaction de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ avec $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{OTf}$

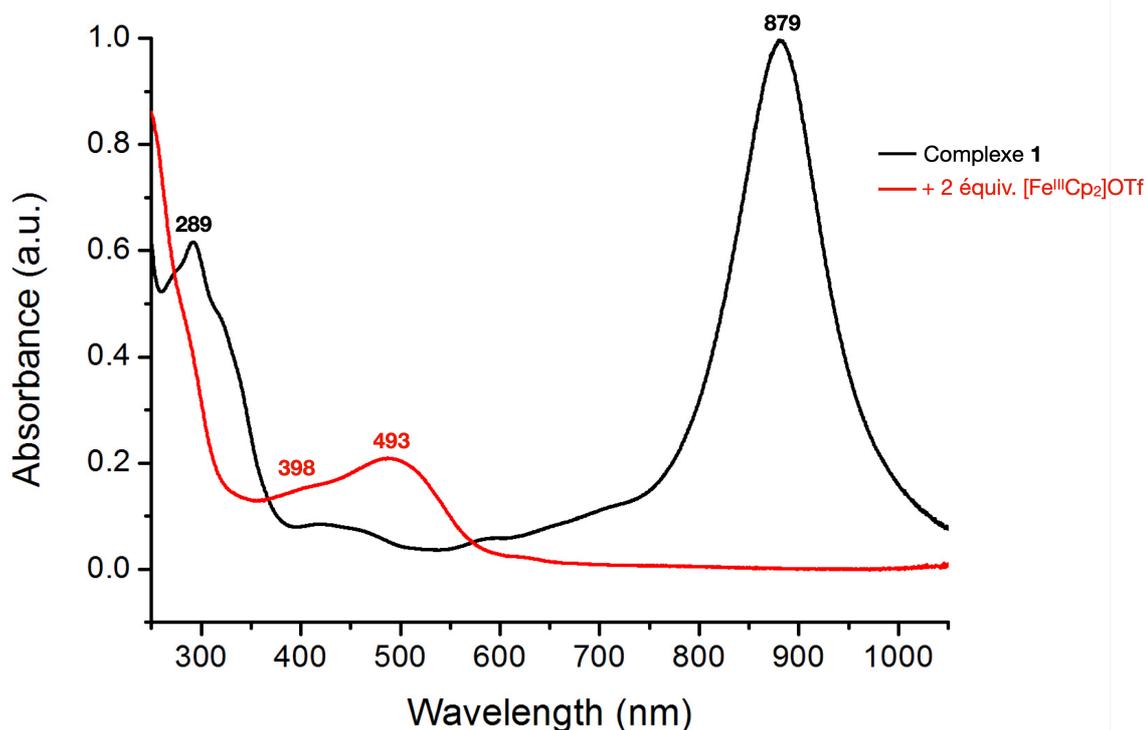
Nous souhaitons à présent voir l'effet d'un oxydant chimique comportant un anion classique tel que le triflate sur le comportement de **1**. C'est pourquoi nous avons effectué un titrage spectrophotométrique d'absorption UV-vis *in situ* du complexe **1** ( $2,6 \times 10^{-5}$  M) avec des quantités croissantes de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{OTf}$  ( $0 \rightarrow 2$  équiv.) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé et à température ambiante (Fig. III-8). Le spectre montre que les bandes de **1** à 289 nm et 879 nm disparaissent au profit d'une nouvelle bande à 493 nm qui correspond à  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ . Cette fois, **1** a subi une oxydation à  $2 e^-$  en  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  et les 2 équiv. de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{OTf}$  ont été réduits à  $1 e^-$  en  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2]$ . L'interconversion de **1** en  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  est directe et est mise en évidence par la présence de deux points isobestiques à 363 nm et 576 nm. Il n'y a donc pas d'autres produits formés. Le spectre d'absorption UV-Vis de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  est montré dans la Fig. II-11a. Nous remarquons l'absence de la bande de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{OTf}$  à 623 nm (Fig. III-8) qui confirme que les 2 équivalents ont complètement réagi, contrairement à l'expérience en présence de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BARF}_4$  (Fig.

III-5). Cette expérience (Fig. III-8) montre que **1** possède une inversion des potentiels en présence d'un oxydant chimique comportant un anion triflate. Ceci est en accord avec les résultats obtenus à partir d'un mélange équimolaire **1** + **[1](OTf)<sub>2</sub>** dans le Chapitre II qui montre l'absence de la formation de l'intermédiaire à cause de l'inversion (Fig. II-11b).



**Fig. III-8.** Titrage spectrophotométrique d'absorption UV-vis *in situ* du complexe **1** ( $2,5 \times 10^{-5}$  M) avec des quantités croissantes de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{OTf}$  (0  $\rightarrow$  2 équiv.) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé à température ambiante .

Comme le montre le spectre UV-Vis dans la Fig. III-9, lorsque **1** est directement mis en présence de 2 équiv. de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{OTf}$ , **1** est rapidement et complètement consommé et deux nouvelles bandes apparaissent à 398 nm et 493 nm, qui correspondent à la formation de **[1](OTf)<sub>2</sub>**. Cette expérience contraste les expériences où **1** est mis en présence de 2 équiv. de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  (Fig. III-1),  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  (Fig. III-4b),  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BAR}^{\text{F}_5}$  (Fig. III-6) et  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2](\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11})$  (Fig. III-7) durant lesquelles l'intermédiaire est formé et les trois espèces sont en équilibre. Le complexe **1** possède bien une inversion de potentiels en présence de  $\text{OTf}^-$ , en conséquence, si **1** est capable de réduire  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{OTf}$ , l'intermédiaire **[1]OTf** pourra sûrement le réduire aussi car ce dernier est plus réducteur que **1**.

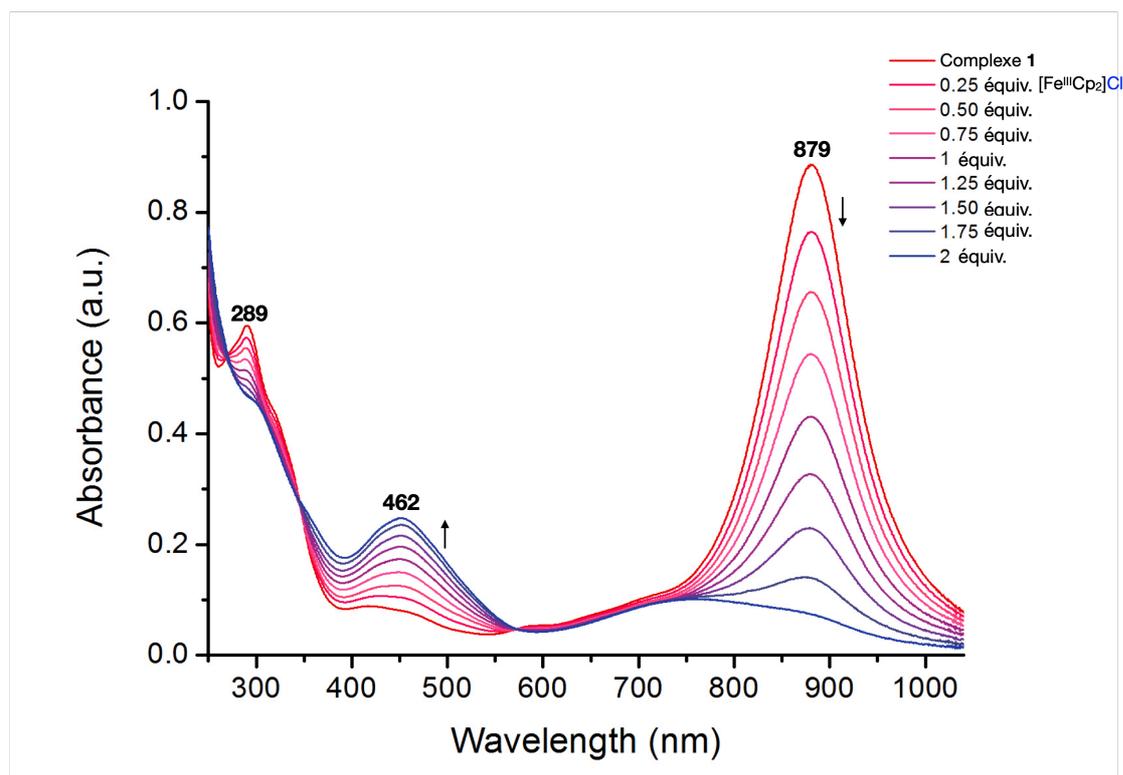
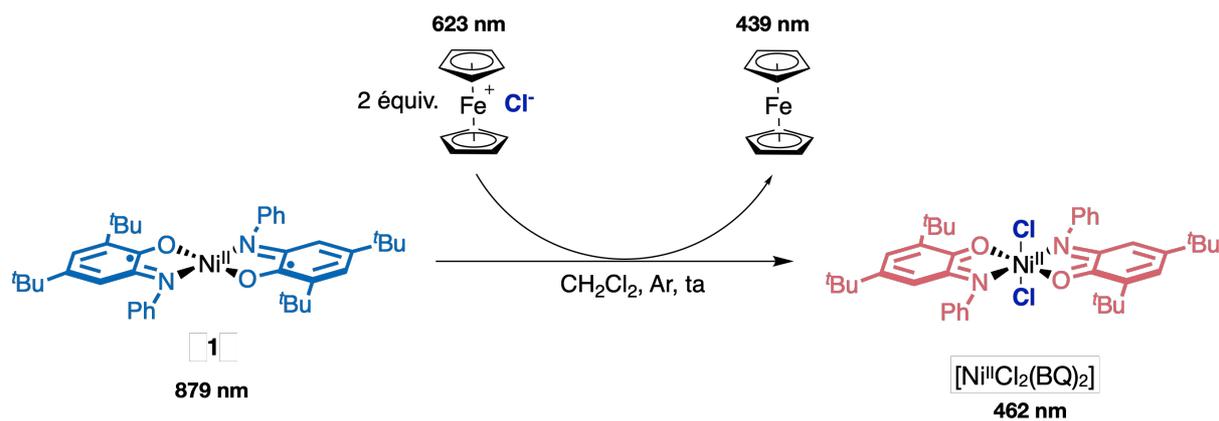


**Fig. III-9.** Spectres d'absorption UV-Vis de la réaction du complexe **1** ( $2,6 \times 10^{-5}$  M) avec 2 équiv. de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{OTf}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à  $t_a$  à  $t=0$ .

### III.2.2.2. Réaction de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ avec $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$

Finalement, l'effet d'un oxydant chimique comportant un anion coordonnant ( $\text{Cl}^-$ ) a été sondé par spectroscopie d'absorption UV-vis *in situ* (Fig. III-10). Le spectre UV-Vis de la réaction du complexe **1** ( $2,5 \times 10^{-5}$  M) avec des quantités croissantes de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$  ( $0 \rightarrow 2$  équiv.) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé et à température ambiante montre que les bandes de **1** à 289 nm et 879 nm disparaissent au profit d'une seule nouvelle bande à 462 nm qui correspond à  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (Fig. II-10a). Le complexe **1** a donc subi une oxydation à  $2 e^-$  en  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  et les 2 équiv. de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$  ont subi une réduction à  $1 e^-$  en  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2]$ . L'interconversion de **1** en  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  est mise en évidence par la présence de deux points isobestiques à 346 nm et 573 nm, il n'y a donc pas d'autres produits formés. La bande de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$  à 623 nm (Fig. III-6) est absente, confirmant que les 2 équivalents ont complètement réagi. À la fin de la réaction, nous observons une espèce absorbant de 900 nm à 600 nm et présente dans le spectre d'absorption de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$  (Fig. III-10), c'est donc probablement une impureté provenant de la synthèse de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$ . Cette expérience montre que **1** possède une inversion des potentiels en présence d'un oxydant chimique comportant un anion coordonnant.

La réaction de **1** en présence de 2 équivalents de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$  n'a pas été faite car les Fig. III-6 et Fig. III-7 montrent l'absence de la formation de l'intermédiaire lorsque  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$  est généré *in situ* à partir de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BAr}^{\text{F}_5} + \text{TBACl}$  (Fig. III-10) et  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11} + \text{TBACl}$  (Fig. III-11). Dans ces cas, le complexe **1** et l'intermédiaire se transforment directement en  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ , confirmant ainsi l'inversion des potentiels. Ceci est en accord avec les résultats obtenus à partir d'un mélange équimolaire **1** +  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  dans le Chapitre II qui montre l'absence de la formation de l'intermédiaire à cause de l'inversion (Fig. II-10).



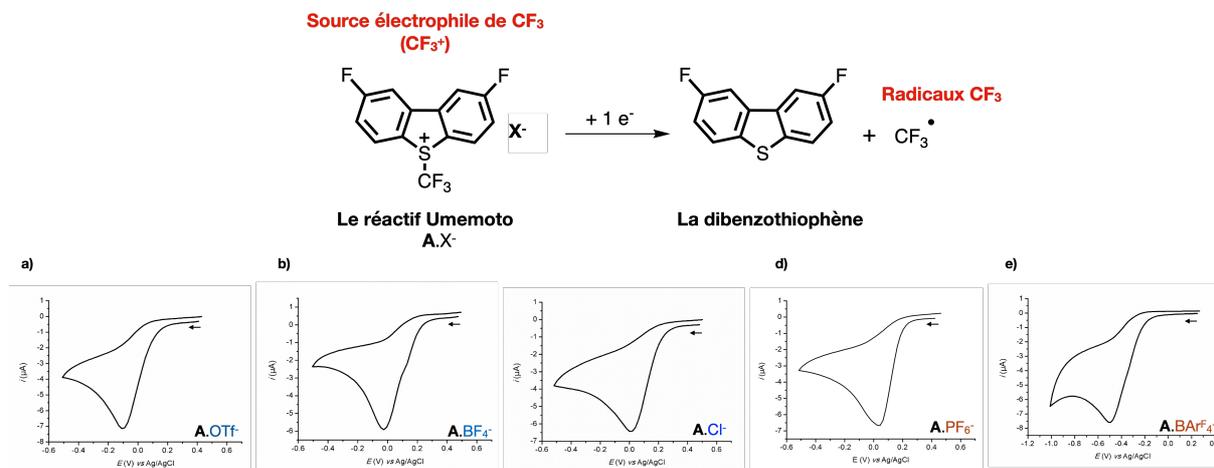
**Fig. III-10.** Titrage spectrophotométrique d'absorption UV-vis *in situ* du complexe **1** ( $2,5 \times 10^{-5}$  M) avec des quantités croissantes de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$  (0  $\rightarrow$  2 équiv.) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé à température ambiante.

### III.3. Les sels de 2,8-difluoro-5-(trifluorométhyl)-5H-dibenzo-[b,d]thiophen-5-ium (A.X<sup>-</sup>) en tant qu'accepteurs électroniques

#### III.3.1. Propriétés et synthèses des sels de 2,8-difluoro-5-(trifluorométhyl)-5H-dibenzo-[b,d]thiophen-5-ium (A.X<sup>-</sup>) en tant que source de $\text{CF}_3^+$

Les résultats obtenus avec les sels de ferrocénium (section III.2.) ouvrent la porte à une éventuelle modulation de l'ordre des potentiels de **1** (normal, compression et inversion) en le faisant réagir avec un accepteur électronique chimique à  $1 e^-$  sur lequel la nature de l'anion peut être variée. Nous avons cherché à généraliser ce concept et à étudier l'influence de l'ordre des potentiels sur la réactivité chimique de **1**. Nous étudierons ici l'effet de l'ordre des potentiels sur le transfert de radicaux  $\text{CF}_3$  sur **1**. Nous avons sélectionné le sel de 2,8-difluoro-5-(trifluorométhyl)-5H-dibenzo-[b,d]thiophen-5-ium (réactif Umemoto) que nous appellerons « **A.X<sup>-</sup>** » comme source électrophile de  $\text{CF}_3^+$ . C'est un

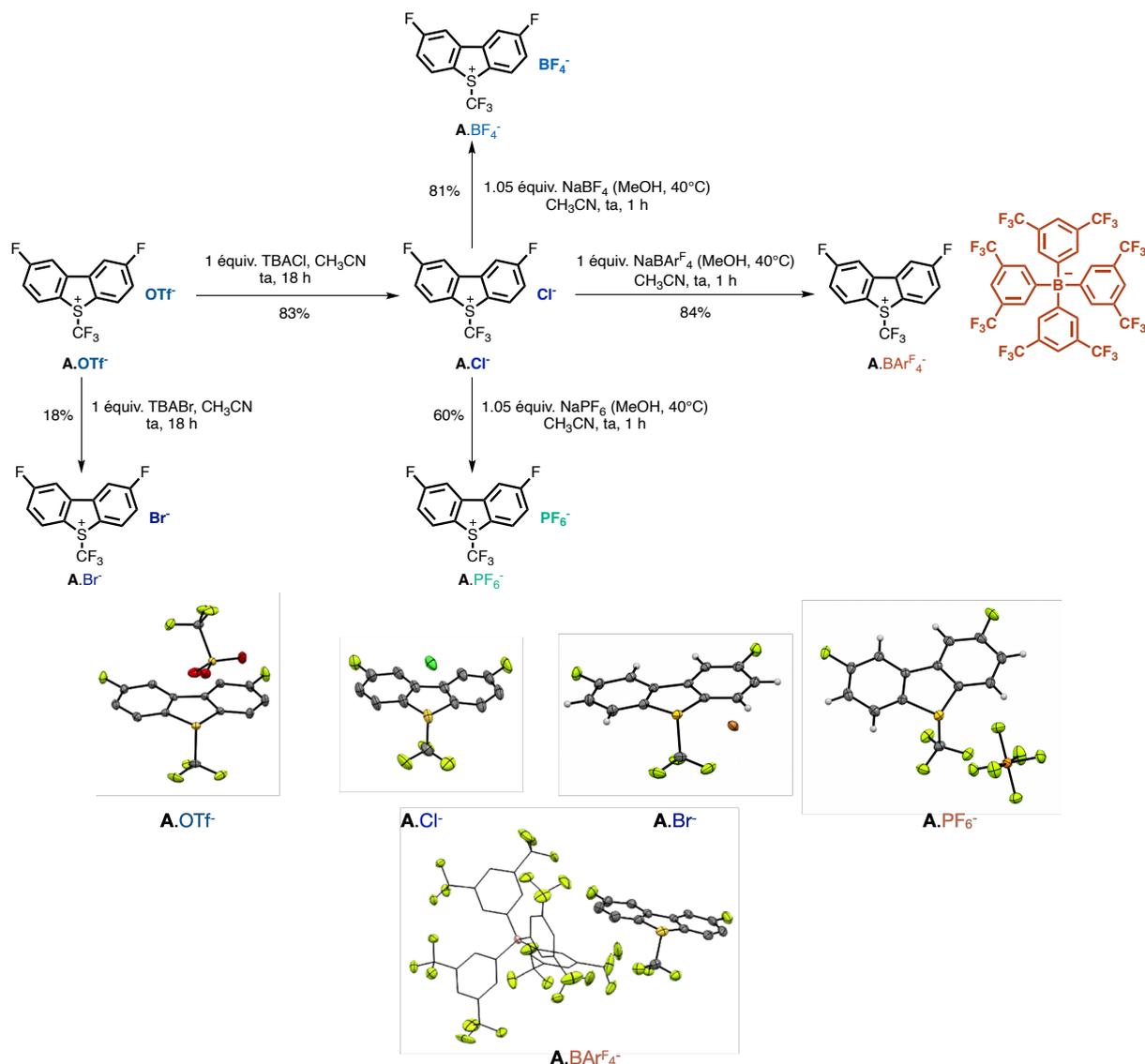
accepteur à  $1 e^-$  donc permettra de transférer les électrons de manière contrôlée. Comme le montre les CV dans la Fig. III-11, cet accepteur a un comportement irréversible et donc le produit issu de la réduction de **A.X** ne pourra pas se réoxyder et retransférer l'électron au complexe oxydé, *i.e.*, revenir à l'état de départ. De plus, en tant que molécule cationique, il possède un contre-ion "intégré" qui peut permettre de commuter l'ordre des potentiels en jouant sur ce dernier.



**Fig. III-11.** Voltammogrammes cycliques dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé et à 298 K de : **a)** 1 mM de **A.OTf** avec 0,1 M de TBAOTf comme sel support à une vitesse de balayage de 1 V/s (compensation de 1400  $\Omega$  avec  $I = 1$  mA),  $E_p = -0.100$  V vs Ag/AgCl. ; **b)** 1 mM de **A.BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** avec 0,1 M de TBABF<sub>4</sub> comme sel support à une vitesse de balayage de 1 V/s (compensation de 200  $\Omega$  avec  $I = 100$   $\mu\text{A}$ ),  $E_p = -0.025$  V vs Ag/AgCl. ; **c)** 1 mM de **A.Cl<sup>-</sup>** avec 0,1 M de TBACl comme sel support à une vitesse de balayage de 1 V/s (compensation de 200  $\Omega$  avec  $I = 100$   $\mu\text{A}$ ),  $E_p = -0.010$  V vs Ag/AgCl. ; **d)** 1 mM de **A.PF<sub>6</sub><sup>-</sup>** avec 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> comme sel support à une vitesse de balayage de 1 V/s (compensation de 3300  $\Omega$  avec  $I = 10$   $\mu\text{A}$ ),  $E_p = 0.03$  V vs Ag/AgCl. ; **e)** 1 mM de **A.BArF<sub>4</sub><sup>-</sup>** avec 0,02 M de NaBArF<sub>24</sub> (sat) comme sel support à une vitesse de balayage de 1 V/s (compensation de 2100  $\Omega$  avec  $I = 100$   $\mu\text{A}$ ),  $E_p = -0.500$  V vs Ag/AgCl. Conditions : électrode de carbone vitreux de 1 mm ; Pt ; potentiels référencés vs Ag/AgCl. La flèche indique la direction du balayage initiale.

La source commerciale de cet accepteur est le 2,8-difluoro-5-(trifluorométhyl)-5H-dibenzo-[b,d]thiophen-5-ium trifluoromethanesulfonate (**A.OTf**, Schéma. III-5) et semble être le candidat idéal pour tester cette hypothèse. Un ensemble de sels avec différents contre-anions **A.X** avec  $X = \text{BF}_4, \text{OTf}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{PF}_6$  et  $\text{BArF}_4$  ont été synthétisés à cette fin, et leurs structures cristallines ont été obtenues (Schéma. III-5). Les sels **A.Cl**, **A.Br**, **A.PF<sub>6</sub><sup>-</sup>** et **A.BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** ont été synthétisés par métathèse d'anion selon les protocoles reportés par Umemoto *et al.*<sup>31</sup> En revanche la synthèse de **A.BArF<sub>4</sub><sup>-</sup>** n'a pas été reportée auparavant et a été réalisée par métathèse d'anion en faisant réagir **A.Cl** avec NaBArF<sub>4</sub> (Schéma. III-5). Le choix de ces contre-ions repose sur les études effectuées dans les sections précédentes, qui montrent que **1** possède une inversion des potentiels en présence de  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ , un ordre normal des potentiels en présence de  $\text{BArF}_4^-$  et une compression des potentiels en présence de  $\text{PF}_6^-$ .

Le réactif Umemoto est une source connue de radicaux  $\text{CF}_3$  après un transfert monoélectronique (SET) (Fig. III-11).<sup>32,33</sup> L'objectif est de faire réagir le complexe **1** avec **A.X** afin de générer des radicaux  $\text{CF}_3$  pour ensuite former une liaison Ni- $\text{CF}_3$ . Ceci pourrait permettre d'atteindre un état d'oxydation de nickel à haute-valence grâce au fort caractère  $\sigma$ -donneur du ligand  $\text{CF}_3$ , qui permettrait de stabiliser cet état.<sup>34</sup> L'oxydation des complexes de  $\text{Ni}^{\text{III}}$  avec le réactif Umemoto est une stratégie qui a déjà été utilisée par plusieurs groupes, dont le groupe de Sanford pour former une liaison Ni- $\text{CF}_3$  et stabiliser un état  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ .<sup>35,36</sup> Les complexes de nickel de haute-valence, *i.e.*,  $\text{Ni}^{\text{III}}$  et  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  sont généralement difficiles d'accès.<sup>35</sup>



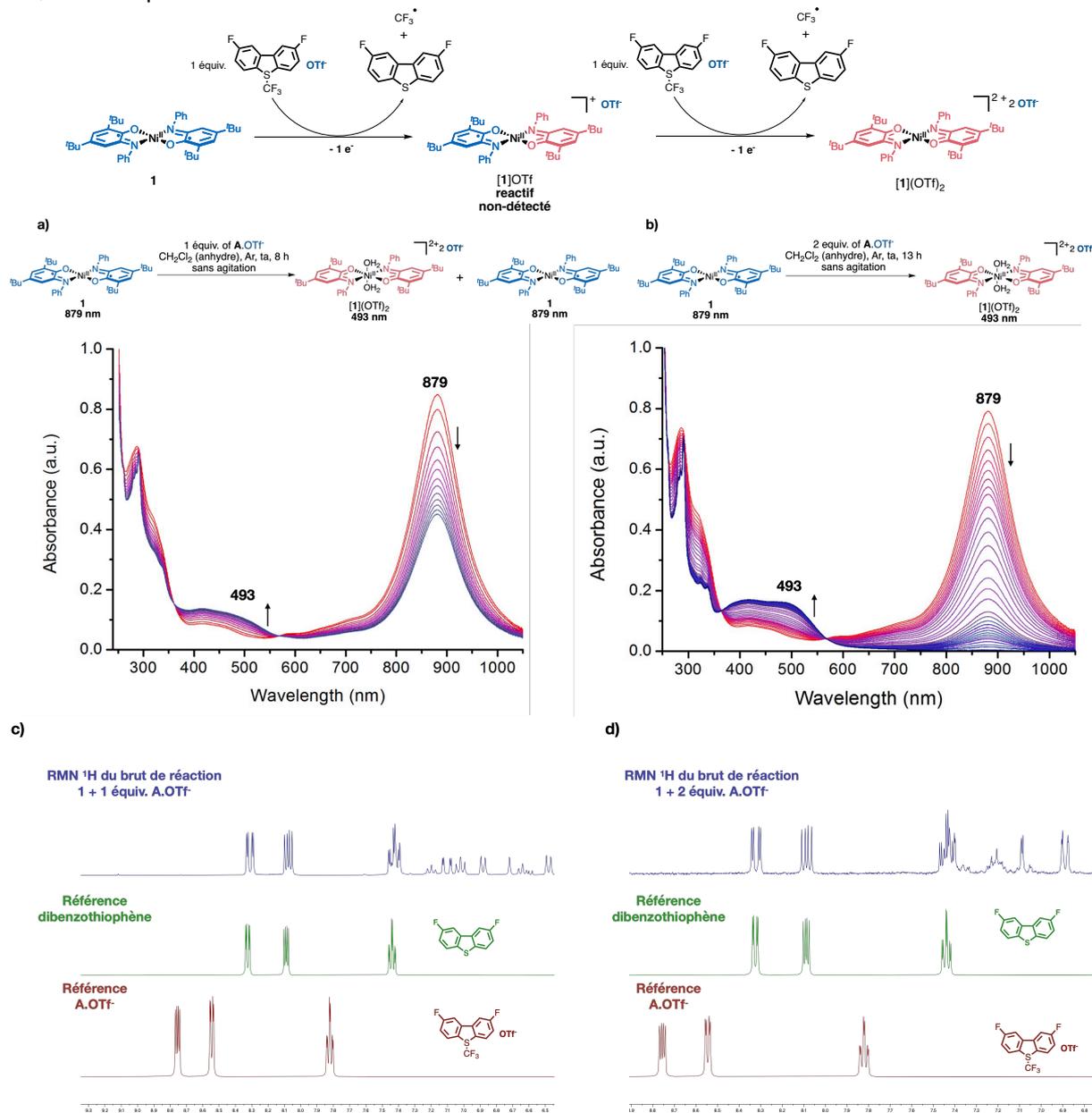
**Schéma. III-5.** Schéma des synthèses des différents sels du réactif Umemoto (**A.BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**, **A.OTf**, **A.Cl<sup>-</sup>**, **A.Br<sup>-</sup>**, **A.PF<sub>6</sub><sup>-</sup>** et **A.BArF<sub>4</sub><sup>-</sup>**) ainsi que les structures RX de **A.OTf**, **A.Cl<sup>-</sup>**, **A.Br<sup>-</sup>**, **A.PF<sub>6</sub><sup>-</sup>** et **A.BArF<sub>4</sub><sup>-</sup>**.

### III.3.2. Influence de l'inversion des potentiels sur le transfert de radicaux CF<sub>3</sub> sur Ni(SQ)<sub>2</sub> avec A.X<sup>-</sup> avec (X = BF<sub>4</sub>, OTf, Cl et Br)

#### III.3.2.1. Influence de l'inversion des potentiels sur le transfert de radicaux CF<sub>3</sub> sur Ni(SQ)<sub>2</sub> avec A.X<sup>-</sup> avec (X = BF<sub>4</sub> et OTf)

L'effet de l'inversion des potentiels sur **1** a d'abord été étudiée en utilisant **A.OTf** et **A.BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**, qui comportent des anions classiques. D'après le suivi UV-Vis *in situ* (Fig. III-12a), la réaction de **1** (879 nm) avec 1 équivalent de **A.OTf** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre à température ambiante résulte en la diminution de la bande de **1** à 879 nm et l'augmentation d'une nouvelle bande à 493 nm qui correspond à [**1**](OTf)<sub>2</sub> avec deux points isobestiques à 364 nm et 568 nm. En revanche, seulement 0.5 équivalent de **1** ont été oxydés en [**1**](OTf)<sub>2</sub> alors que **A.OTf** a été complètement réduit en dibenzothiophène, ceci a été mis en évidence par RMN <sup>1</sup>H (Fig. III-12c). Le spectre RMN <sup>1</sup>H du brut de la réaction est représenté dans la Fig. III-12c. L'oxydation de **1** en [**1**](OTf)<sub>2</sub> nécessite 2 e<sup>-</sup>, signifiant que l'oxydation à 2 e<sup>-</sup> de 0.5 équiv. de **1** en [**1**](OTf)<sub>2</sub> est favorisée par rapport à l'oxydation totale à de **1** à 1 e<sup>-</sup> en [**1**]OTf par **A.OTf**. Ce résultat était attendu pour un complexe qui possède une inversion des potentiels : l'intermédiaire

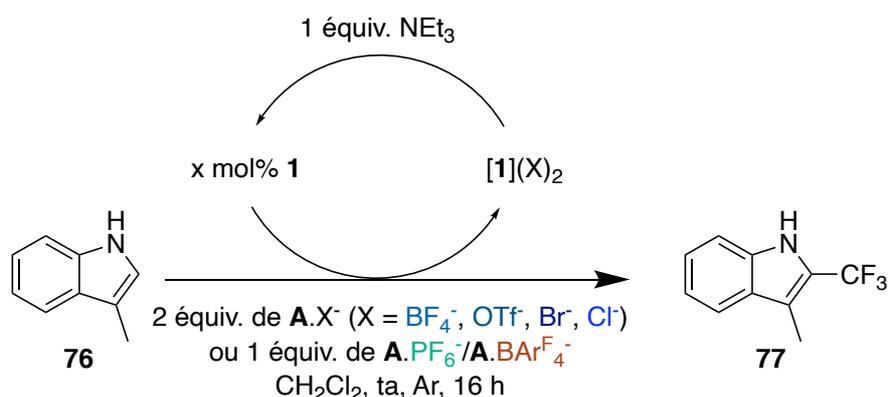
[1]OTf est plus réducteur que **1** dans ce cas, et si **1** est capable de réduire A.OTf, [1]OTf pourra sûrement le réduire aussi et la réaction ne s'arrêtera pas au stade de la formation de [1]OTf. Pour cette raison, le nombre d'équivalents de A.OTf a été augmenté à 2 équivalents et la réaction a été suivie par spectroscopie UV-Vis *in situ* (Fig. III-12b). Ce spectre montre que cette fois la totalité de **1** (879 nm) a été consommée au profit de [1](OTf)<sub>2</sub> (493 nm) avec l'apparition de deux points isobestiques à 364 nm et 568 nm. Le spectre RMN <sup>1</sup>H (Fig. III-12d) montrent que les signaux de A.OTf ont disparu et que les 2 équivalents de A.OTf ont été entièrement consommés et nous voyons apparaître les signaux de la dibenzothiophène, sous-produit de la réduction de A.OTf (Fig. III-12d). Nous pouvons aussi observer sur le spectre RMN <sup>1</sup>H de la réaction de **1** avec 2 équiv. de A.OTf (Fig. III-12d) que l'intensité des signaux du complexe formé [1](OTf)<sub>2</sub> ont augmenté (Fig. III-12d) par rapport à la réaction avec 1 équiv. de A.OTf (Fig. III-12c). Le même comportement est obtenu en présence de 2 équiv. de A.BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a été formé. Ces expériences sont similaires à celles obtenues avec [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]OTf (Fig. III-8 et III-9) et confirment l'inversion des potentiels de **1** en présence d'un accepteur chimique qui comporte OTf<sup>-</sup> et BF<sub>4</sub><sup>-</sup> en tant que contre-anions.



**Fig. III-12. a)** Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis de  $2,6 \times 10^{-5}$  M de **1** (1 équiv.,  $2,7 \times 10^{-5}$  mmol) en présence de 1 équiv. de A.OTf dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dégazé à température ambiante (durée de l'expérience 8 h, sans

agitation). ; **b)** Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis de  $2,6 \times 10^{-5}$  M de **1** (1 équiv.,  $2,7 \times 10^{-5}$  mmol) en présence de 2 équiv. de **A.OTf** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé à température ambiante (durée de l'expérience 13 h, sans agitation). ; **c)** RMN  $^1\text{H}$  du brut de réaction de la réaction de **1** avec 1 équiv. de **A.OTf** (DMSO- $d_6$ , 300 MHz, courbe violette), RMN  $^1\text{H}$  de la dibenzothiophène et RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, courbe verte) de **A.OTf** (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, courbe rouge). ; **d)** RMN  $^1\text{H}$  du brut de réaction de la réaction de **1** avec 2 équiv. de **A.OTf** (DMSO- $d_6$ , 300 MHz, courbe violette), RMN  $^1\text{H}$  de la dibenzothiophène et RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, courbe verte) de **A.OTf** (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, courbe rouge).

À l'issue des réactions de **1** avec 2 équiv. de **A.OTf** et **A.BF $_4^-$** , [**1**](OTf) $_2$  et [**1**](BF $_4$ ) $_2$  ont été formés respectivement, et la formation de la liaison Ni-CF $_3$  n'a pas eu lieu. Afin de sonder la formation de radicaux CF $_3$ , le 3-méthylindole (scatole) **76** a été utilisé comme accepteur de radicaux (Table. III-1). La formation de l'adduit trifluorométhylé **77** n'est pas observée en l'absence du complexe **1** (entrée 1, Table. III-1). Les meilleures conditions de trifluorométhylation de **76** ont été obtenues avec 20 mol% de **1** en présence de 2 équiv. de **A.OTf** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (anhydre) à température ambiante et sous argon, et un rendement de 25% pour **77** a été calculé par RMN  $^{19}\text{F}$  en utilisant du fluorobenzène comme référence interne (entrée 4, Table. III-1). Ces conditions ont ensuite été utilisées pour les autres sels d'Umemoto **A.BF $_4^-$** , **A.Cl $^-$** , **A.Br $^-$** , **A.BAr $^{\text{F}}_4^-$**  et **A.PF $_6^-$** . Le rendement de la trifluorométhylation en présence de **A.BF $_4^-$**  est de 20% (entrée 5, Table. III-1). Même si ces rendements sont faibles, ils prouvent que des radicaux CF $_3$  ont été générés au cours de la réaction.

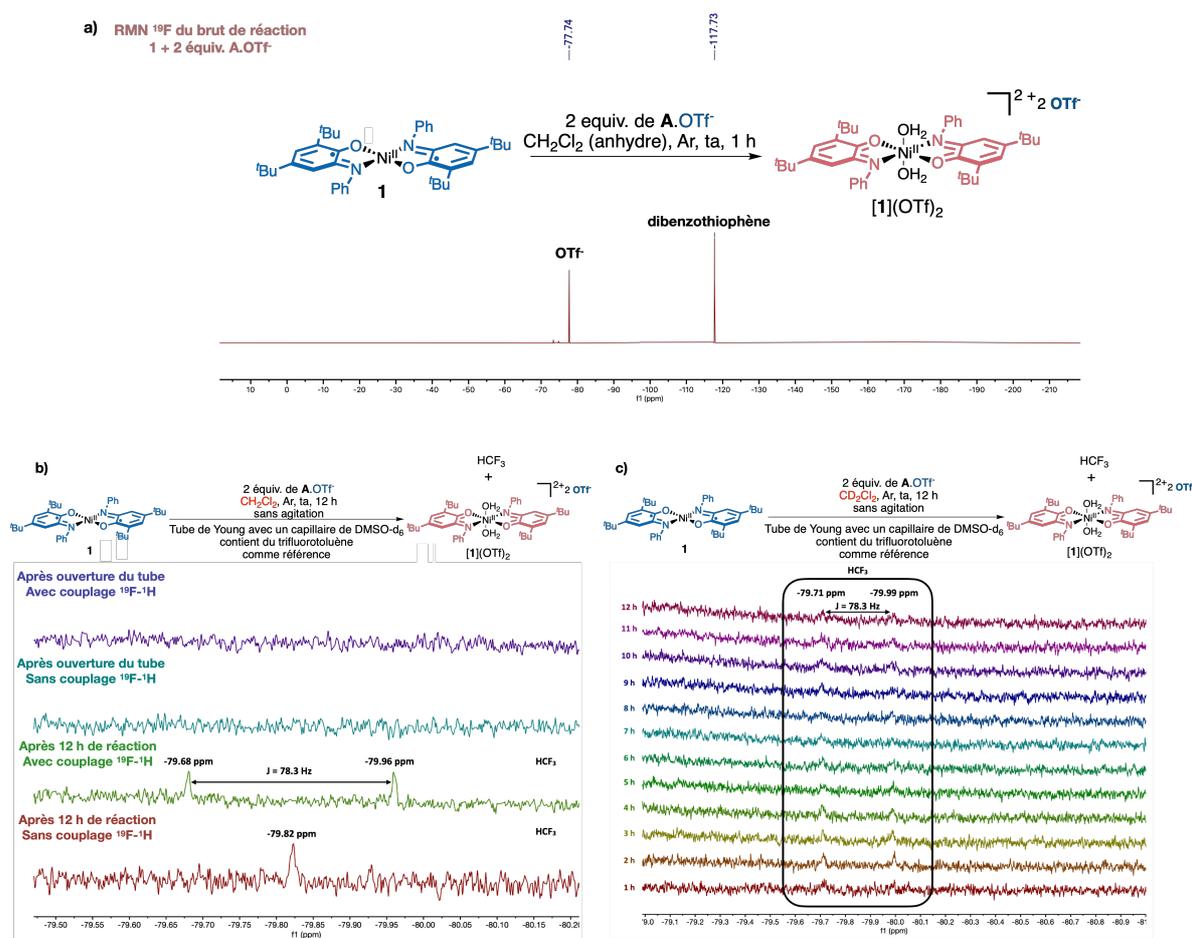


Entrée	Charge du complexe <b>1</b> (mol%)	2 équiv. <b>A.X<math>^-</math></b> X =	additif	Rendement % ( $^{19}\text{F}$ )
1	0	OTf	1 équiv. NEt $_3$	0%
2	20	OTf	/	15%
3	10	OTf	1 équiv. NEt $_3$	13%
4	20	OTf	1 équiv. NEt $_3$	25%
5	20	BF $_4^-$	1 équiv. NEt $_3$	20%
6	20	Cl	1 équiv. NEt $_3$	21%
7	20	Br	1 équiv. NEt $_3$	23%
8	20	1 équiv. BAr $^{\text{F}}_4^-$	1 équiv. NEt $_3$	29%
9	20	1 équiv. PF $_6^-$	1 équiv. NEt $_3$	25%

**Table. III-1.** Conditions utilisées et rendements des réactions de trifluorométhylation de **77** à partir de **76**. Le rendement a été déterminé par RMN  $^{19}\text{F}$  en utilisant le trifluorobenzène comme référence interne.

La RMN  $^{19}\text{F}$  du brut de la réaction de **1** avec 2 équiv. de **A.OTf** *ex-situ* montre deux pics, un pic à -117,73 ppm qui correspond aux deux fluors du dibenzothiophène et un pic à -77,74 ppm qui correspond au triflate du complexe [**1**](OTf) $_2$  (Fig. III-13a). Aucun signal correspondant aux CF $_3$  n'est observé, ce qui laisse deux possibilités : soit les CF $_3$  sont partis sous forme de gaz, soit ils sont sur un complexe

paramagnétique, or le seul complexe issu de la réaction est  $[1](\text{OTf})_2$ . Pour cette raison, la réaction de **1** avec 2 équiv. de **A.OTf** a été suivie par RMN  $^{19}\text{F}$  en faisant la réaction dans un tube de J. Young muni d'un capillaire de  $\text{DMSO-d}_6$  contenant du trifluorotoluène comme référence externe, dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre, sous argon et à température ambiante (Fig. III-13b). Après 12 h de réaction, la RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  montre un pic à  $-79,82$  ppm (courbe rouge, Fig. III-13b) qui est dédoublé dans le spectre RMN  $^{19}\text{F}$  couplé proton, avec deux pics à  $-79,68$  ppm et  $-79,96$  ppm qui ont une constante de couplage de  $78,3$  Hz (courbe verte, Fig. III-13b). Ceci signifie que le  $\text{CF}_3$  est couplé à un seul proton et que du  $\text{HCF}_3$  gazeux est formé. Le déplacement chimique de  $\text{HCF}_3$  à  $-79,82$  ppm (courbe rouge, Fig. III-13b) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ici est comparable aux déplacements chimiques trouvés dans la littérature,  $-78,52$  ppm dans le  $\text{CDCl}_3$ <sup>37</sup> et  $-76,5$  ppm (d,  $J = 77,8$  Hz) dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à  $-80^\circ\text{C}$ .<sup>38</sup> Après ouverture du tube, ces signaux disparaissent, signifiant que ces pics appartiennent à un gaz, confirmant ainsi cette théorie (courbes bleue et violette, Fig. III-13b).

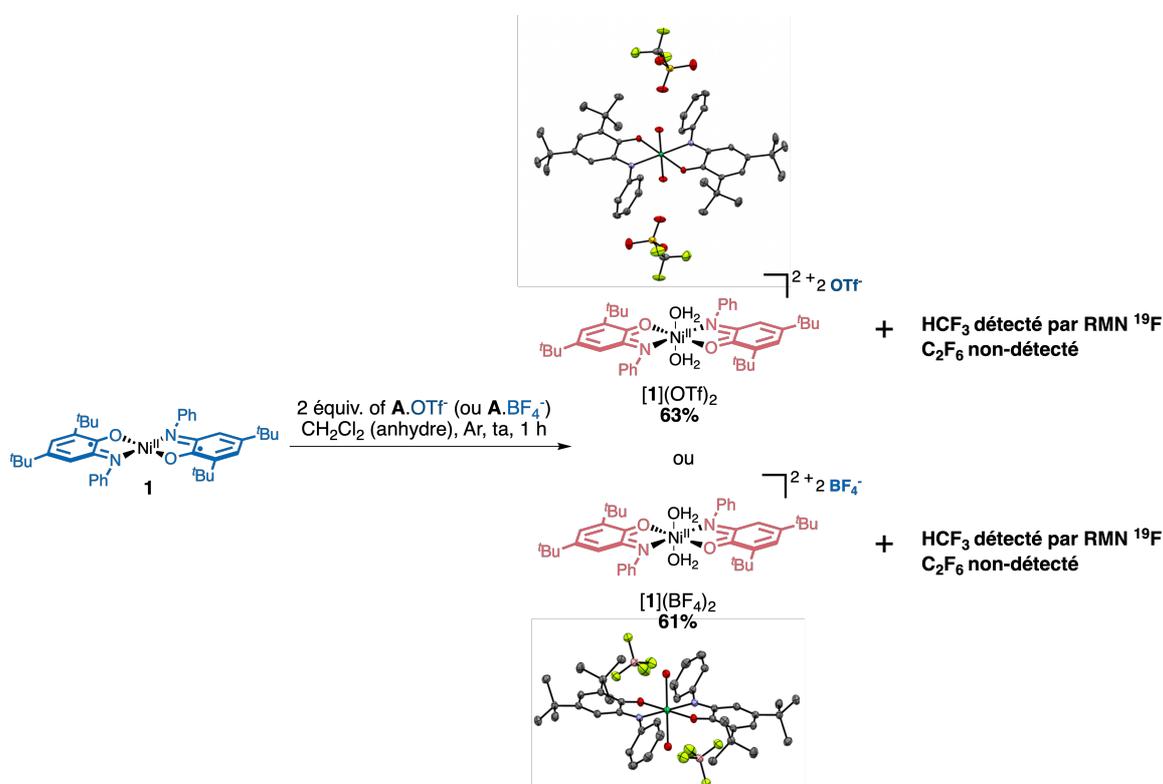


**Fig. III-13. a)** Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du brut de réaction de la réaction de **1** avec 2 équiv. de **A.OTf** (*ex-situ*) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (anhydre) à température ambiante ( $\text{DMSO-d}_6$ , 282 MHz). ; **b)** Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  découplée  $^1\text{H}$  après 12 h de réaction de **1** avec 2 équiv. de **A.OTf** en présence de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à l'intérieur d'un tube de J. Young scellé muni d'un capillaire de  $\text{DMSO-d}_6$  contenant du trifluorotoluène comme référence externe ( $\text{DMSO-d}_6$ , 282 MHz, courbe rouge), RMN  $^{19}\text{F}$  couplée  $^1\text{H}$  de la réaction ( $\text{DMSO-d}_6$ , 282 MHz, courbe verte), RMN  $^{19}\text{F}$  découplée  $^1\text{H}$  après ouverture du tube scellé ( $\text{DMSO-d}_6$ , 282 MHz, courbe bleue), RMN  $^{19}\text{F}$  couplée  $^1\text{H}$  après ouverture du tube scellé ( $\text{DMSO-d}_6$ , 300 MHz, courbe violette). ; **c)** Suivi RMN  $^{19}\text{F}$  couplée  $^1\text{H}$  *in situ* sur 12 h de la réaction de **1** avec 2 équiv. de **A.OTf** en présence de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , à l'intérieur d'un tube de J. Young scellé muni d'un capillaire de  $\text{DMSO-d}_6$  contenant du trifluorotoluène comme référence externe ( $\text{DMSO-d}_6$ , 282 MHz, courbe rouge).

Une deuxième réaction a été effectuée dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  au lieu de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec les mêmes conditions que celles décrites précédemment (Fig. III-13c). Le suivi cette réaction par RMN  $^{19}\text{F}$  couplée proton montre l'apparition de deux pics à  $-79,71$  ppm et  $-79,99$  ppm avec une constante de couplage de  $78,3$  Hz. Les déplacements chimiques de ces deux pics sont très légèrement décalés par rapport à l'expérience

précédente (Fig. III-13b) sûrement à cause du bruit et du changement de solvant mais la constante de couplage reste la même. Ce signal correspond donc à HCF<sub>3</sub>. La formation de DCF<sub>3</sub> n'a pas été détecté indiquant que l'abstraction de l'atome H par le radical CF<sub>3</sub>, est favorisée comparé à l'abstraction du deutérium. Nous remarquons que le signal de HCF<sub>3</sub> est aussi moins intense lorsque CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est utilisé comme solvant au lieu de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, probablement car CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> peut contenir des traces d'acides, ce qui n'est pas le cas de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ces résultats sont en accord avec une étude par le groupe de Sanford dans laquelle ils ont détecté 42% de HCF<sub>3</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mais seulement 2% de DCF<sub>3</sub> dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>39</sup> La réaction de **1** en présence de 2 équiv. de sels de A.OTf<sup>-</sup> et A.BF<sub>4</sub><sup>-</sup> a été effectuée dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre distillé, on génère 2 équiv. de radicaux CF<sub>3</sub> et il ne peut pas y avoir assez de traces d'acide/eau dans le solvant pour générer 2 équiv. de HCF<sub>3</sub>. Un autre gaz est très probablement formé mais n'a pas été détecté par RMN <sup>19</sup>F. Ce gaz pourrait être C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> issu de la recombinaison de deux radicaux CF<sub>3</sub>.<sup>40</sup>

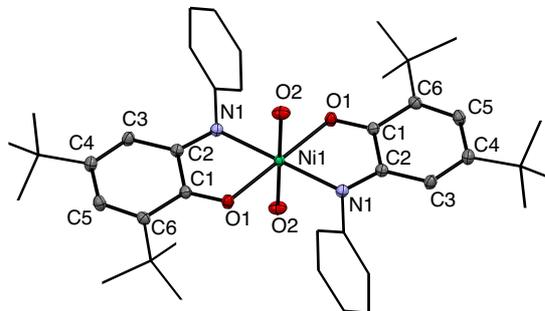
Finalement, nous concluons des expériences précédentes que la réaction de **1** avec 2 équiv. de A.OTf<sup>-</sup> donne [1](OTf)<sub>2</sub> avec 63% de rendement et que les radicaux CF<sub>3</sub> générés partent sous forme de gaz en tant que HCF<sub>3</sub> (détecté par RMN <sup>19</sup>F) ou sous forme de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (non-détecté)(Schéma. III-6). Les réactions ont eu lieu dans des conditions anhydres, or, comme le montre la structure RX de [1](OTf)<sub>2</sub>, deux molécules d'eau sont coordonnées au centre de Ni qui proviennent soit lors du traitement, soit de la recristallisation (par évaporation lente de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> non-anhydre à température ambiante ou par diffusion de phases CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O à 4°C). Nous avons remarqué que les complexes issus de la réaction de **1** avec les différents sels du réactif Umemoto ne recristallisent pas dans des conditions anhydres et que le complexe favorise une géométrie octaédrique *via* la coordination de deux molécules d'eau. Ce complexe est paramagnétique en RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et est silencieux en RPE bande X dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre dégazé. C'est un complexe de Ni<sup>II</sup> à haut spin avec S = 1. Étonnamment, les signaux RMN de ce complexe apparaissent en utilisant du DMSO-d<sub>6</sub>, probablement car il oxyde l'eau en présence de DMSO (section IV.3) et redevient probablement plan carré avec un S = 0 et donc diamagnétique.



**Schéma. III-6.** Schéma de synthèse de [1](OTf)<sub>2</sub> et de [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> à partir de **1** en le faisant réagir avec 2 équiv. de A.OTf<sup>-</sup> et A.BF<sub>4</sub><sup>-</sup> respectivement, ainsi que leurs structures RX.

Le complexe **1** se comporte de la même manière en présence  $\text{A.BF}_4^-$  qu'en présence de  $\text{A.OTf}^-$ . La réaction de **1** avec 2 équiv. de  $\text{A.BF}_4^-$  donne  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$  avec un rendement de 61% (Schéma. III-6). Des cristaux de  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$  obtenus par diffusion de phases  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  ou  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-hexane}$  à 4°C permettent d'obtenir une structure RX, montrant que ce complexe de géométrie octaédrique possède deux ligands aquo  $\text{H}_2\text{O}$  coordonnés au centre de Ni. C'est un complexe de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  à haut spin avec  $S = 1$ , silencieux en RPE bande X dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Il est paramagnétique en RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  mais diamagnétique en RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{DMSO-d}_6$ , voir les spectres RMN de ces complexes dans la section expérimentale du Chapitre II. Ces complexes ont aussi été caractérisés par analyses élémentaires HRMS et CHN.

Afin de confirmer l'état redox des complexes  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  et  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$ , nous allons comparer leurs longueurs de liaison avec celles de **1**. Les longueurs des liaisons C2–N1 et O1–C1 dans **1** sont de 1.356(3) Å et 1.304(2) Å, respectivement, et correspondent à un état semiquinone (Table. II-6). Les longueurs de liaisons et les angles sélectionnés pour  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  sont reportés dans les Tables III-2 et III-3. Les longueurs de liaison C2–N1 et O1–C1 dans  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  sont de 1.299(2) Å et 1.240(2) Å respectivement (Table III-2). Ces liaisons sont beaucoup plus courtes que celles reportées pour **1** (Fig. II-6). Ceci est donc en bon accord avec un état benzoquinone. Les angles O2–Ni–O2, O1–Ni–O1, N1–Ni–N1 dans  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  sont de 180° chacun, ce qui correspond à un complexe de géométrie octaédrique parfaite. Les longueurs de liaison et les angles sélectionnés de  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$  sont inscrits dans les Tables. III-4 et III-5. Les longueurs de liaison C2–N1 et O1–C1 dans  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$  sont de 1.3032(19) Å et 1.2355(17) Å respectivement et sont bien plus courtes que celles reportées pour **1** et comparables aux longueurs de liaisons de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ . Ceci est donc en bon accord avec un état benzoquinone. Les angles O2–Ni–O2 (180°C), O1–Ni–O1 (180°C), N1–Ni–N1 (180°C) dans  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$  sont en bon accord avec une géométrie octaédrique parfaite. L'attribution de l'état benzoquinone est conforme à l'étude publiée par Piskunov *et al.* d'un complexe doublement oxydé similaire à  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ , mais avec un groupement C(O)Ph en plus sur la position *ortho* du phényle de l'atome N. Ce dernier contient aussi deux molécules d'eau en position axiales et des contre-ions triflate.<sup>41</sup>

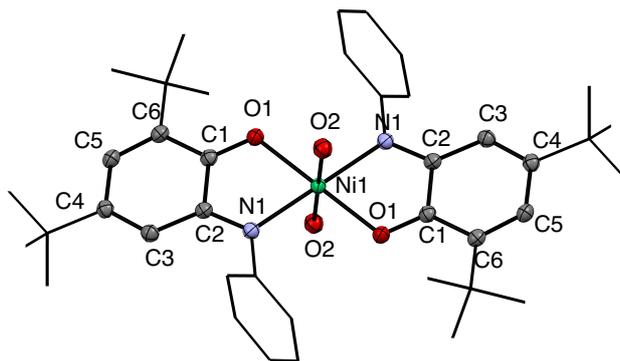


<b>Ni-N1</b>	2.0646(14)	<b>O1-C1</b>	1.240(2)	<b>C1-C2</b>	1.5162	<b>C1-C6</b>	1.464(2)
<b>Ni-O1</b>	2.0552(12)	<b>N1-C2</b>	1.299(2)	<b>C4-C5</b>	1.4692	<b>C2-C3</b>	1.444(2)
<b>Ni-O2</b>	2.0474(13)						
<b>C6-C5</b>	1.356(2)						
<b>C3-C4</b>	1.350(2)						

**Table. III-2.** Longueurs de liaison sélectionnées (Å) ainsi que la structure RX de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ . Les atomes d'hydrogène et les 2 anions OTf ont été omis pour plus de clarté.

<b>O2-Ni-N1</b>	88.72(6)	<b>O1-Ni-N1</b>	78.96(5)	<b>O2-Ni-O2</b>	180.0
<b>O2-Ni-O1</b>	88.49(5)	<b>N1-Ni-O1</b>	101.03(5)	<b>O1-Ni-O1</b>	180.0
				<b>N1-Ni-N1</b>	180.0

**Table. III-3.** Angles sélectionnés (°) de [1](OTf)<sub>2</sub>.



<b>Ni-N1</b>	2.0629(12)	<b>O1-C1</b>	1.2355(17)	<b>C1-C2</b>	1.519(2)	<b>C1-C6</b>	1.459(2)
<b>Ni-O1</b>	2.0374(10)	<b>N1-C2</b>	1.3032(19)	<b>C4-C5</b>	1.477(2)	<b>C2-C3</b>	1.4400(19)
<b>Ni-O2</b>	2.0748(12)						
<b>C6-C5</b>	1.357(2)						
<b>C3-C4</b>	1.345(2)						

**Table. III-4.** Longueurs de liaison sélectionnées (Å) ainsi que la structure RX de [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Les atomes d'hydrogène et les deux anions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ont été omis pour plus de clarté.

<b>O2-Ni-N1</b>	89.72(5)	<b>O1-Ni-N1</b>	100.72(5)	<b>O2-Ni-O2</b>	180.0
<b>O2-Ni-O1</b>	86.70(4)	<b>N1-Ni-O1</b>	79.28(4)	<b>O1-Ni-O1</b>	180.0
				<b>N1-Ni-N1</b>	180.0

**Table. III-5.** Angles sélectionnés (°) de [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Le complexe **1** possède un ion métallique central diamagnétique (Ni<sup>II</sup>) de configuration électronique d<sup>8</sup> et deux ligands semiquinones qui possèdent deux radicaux fortement couplés antiferromagnétiquement et sont donc des diradicaux singulet. Son spectre UV-Vis (Fig. III-14) révèle un maximum d'absorption à 879 nm avec un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon = 39444 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  qui présente une transition permise spin et dipole, attribuée à transfert de charges de type LLCT (Ligand to Ligand Charge Transfer).<sup>42</sup> Les complexes [1](OTf)<sub>2</sub> et [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> possèdent un ion métallique central diamagnétique (Ni<sup>II</sup>) de configuration électronique d<sup>8</sup> et deux ligands benzoquinone diamagnétiques. Le spectre UV-Vis de [1](OTf)<sub>2</sub> (Fig. III-14) révèle une bande à 493 nm avec un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon = 7744 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et une bande à 398 nm avec  $\epsilon = 5291 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  qui correspondent à une transition permise. Ces bandes peuvent donc être attribuées à une transition permise de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  car les ligands sont complètement oxydés et ne peuvent plus donner d'électrons et le Ni<sup>II</sup> aussi. Le spectre UV-Vis de [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> montre une bande à 498 nm avec un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon = 7694 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  qui correspond à une transition permise et donc peut être attribuée à une transition de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  aussi, associée à la forme BQ comme a été observé auparavant pour des espèces similaires (Fig. III-14).<sup>41-44</sup>

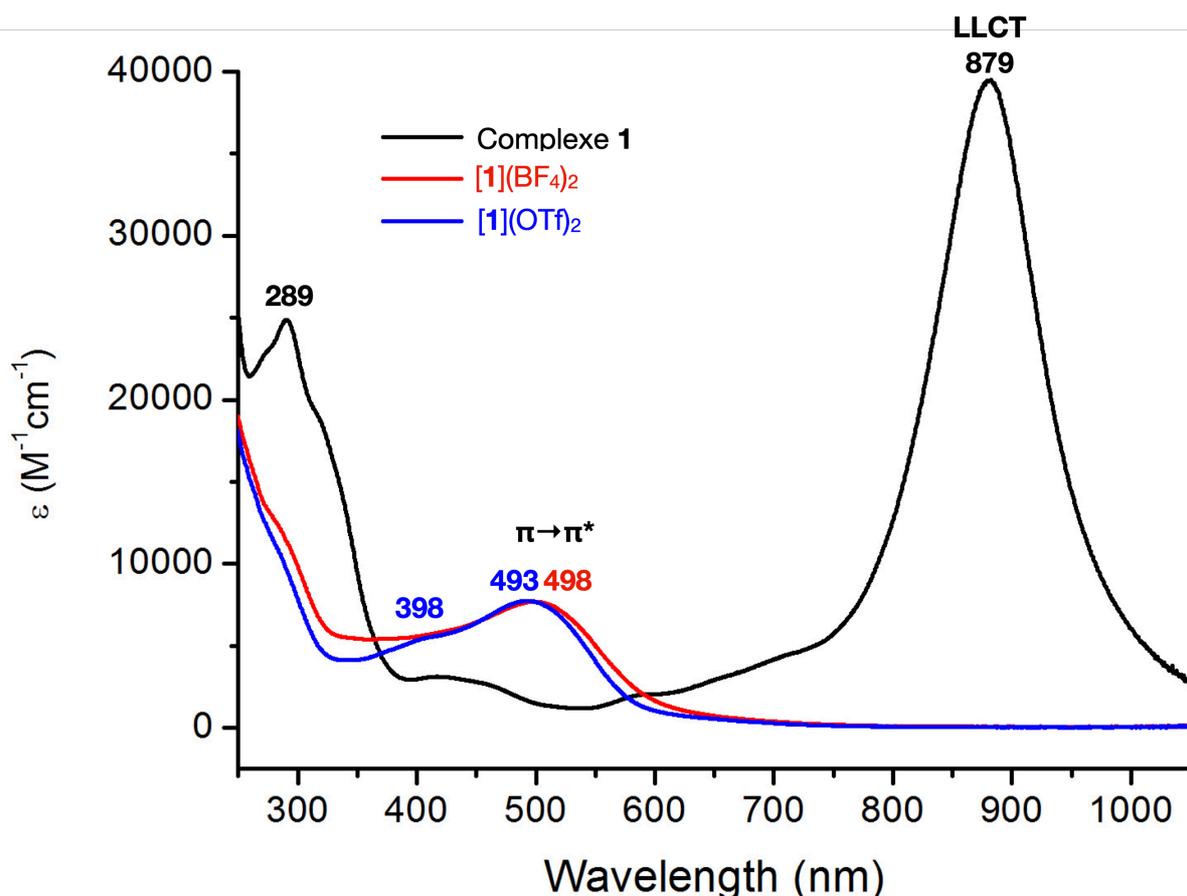
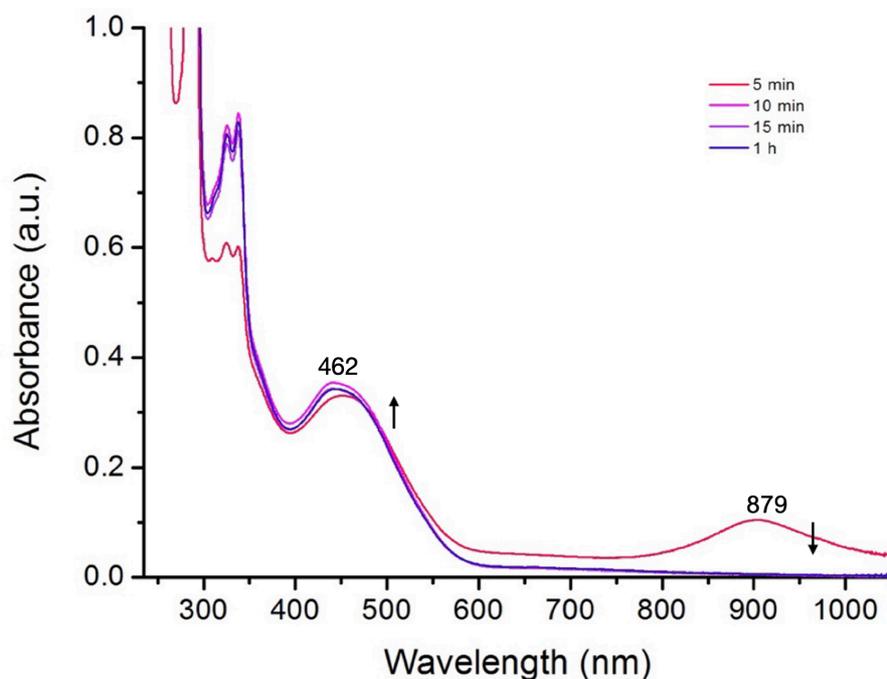
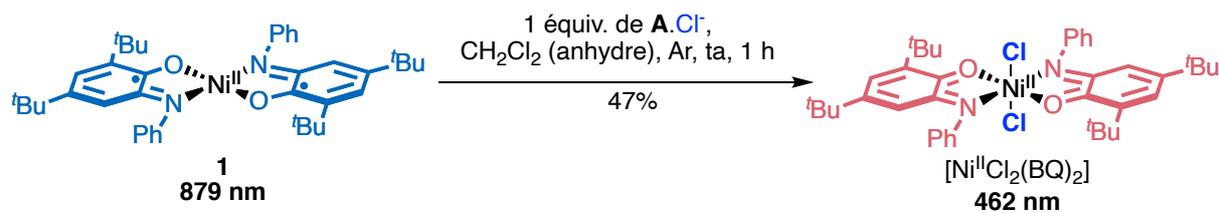


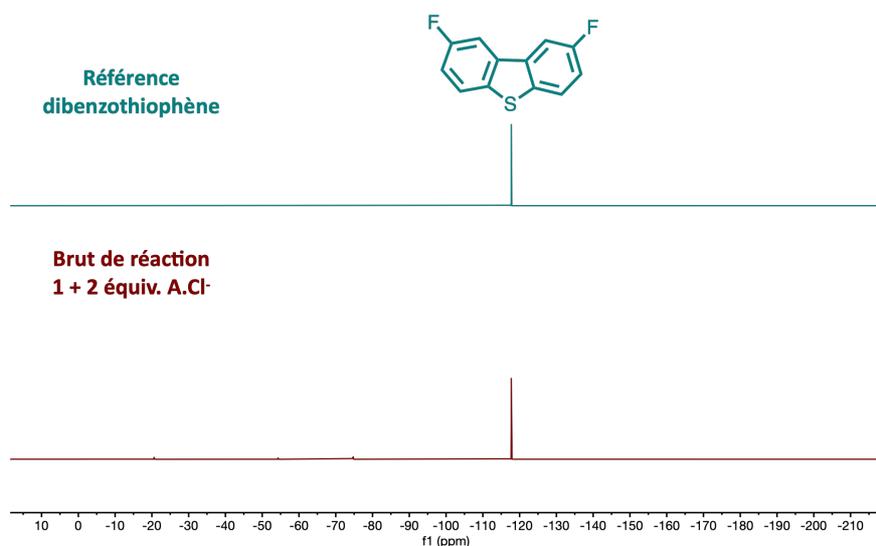
Fig. III-14. Spectres d'absorption UV-Vis dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre à température ambiante de :  $2.6 \times 10^{-5}$  M de **1** ( $\lambda = 879$  nm,  $\epsilon = 39444 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 289$  nm,  $\epsilon = 24778 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $5 \times 10^{-5}$  M **[1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** ( $\lambda = 498$  nm,  $\epsilon = 7694 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $5 \times 10^{-5}$  M **[1](OTf)<sub>2</sub>** ( $\lambda = 493$  nm,  $\epsilon = 7744 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 398$  nm,  $\epsilon = 5291 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

### III.3.2.2. Influence de l'inversion des potentiels sur le transfert de radicaux $\text{CF}_3$ sur $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ avec $\text{A.X}^-$ ( $\text{X} = \text{Cl}$ et $\text{Br}$ )

L'effet de l'inversion des potentiels de **1** a ensuite été étudié en utilisant  $\text{A.Cl}^-$  et  $\text{A.Br}^-$  qui comportent des anions coordinants. D'après le suivi UV-Vis (Fig. III-15), la réaction de **1** (879 nm) avec 2 équiv. de  $\text{A.Cl}^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre à température ambiante résulte en la consommation totale de **1** à 879 nm. Ceci est suivi de l'augmentation d'une nouvelle bande à 462 nm qui correspond à  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ . Le spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du brut réactionnel est représenté dans la Fig. III-16 et montre que les 2 équiv. de  $\text{A.Cl}^-$  (RMN  $^{19}\text{F}$  :  $\delta$  -52.65 ppm (s, 3F,  $\text{CF}_3$ ) et -101.80 ppm (s, 2,8-F)) ont été entièrement consommés et le seul pic présent en RMN  $^{19}\text{F}$  à -117,73 ppm correspond à la dibenzothiophène. Ceci signifie que l'oxydation de **1** en  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  nécessite 2  $e^-$ , i.e., 2 équiv. d'un accepteur à 1  $e^-$ . Nous concluons de cette expérience que le complexe **1** possède une inversion des potentiels en présence des chlorures, que l'intermédiaire  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{SQ})(\text{BQ})]$  est plus réducteur que **1**, et si **1** est capable de réduire  $\text{A.Cl}^-$ , l'intermédiaire  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{SQ})(\text{BQ})]$  pourra le réduire aussi et la réaction ne s'arrêtera pas au stade de la formation de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{SQ})(\text{BQ})]$ . Ce résultat est le même en présence de 2 équiv. de  $\text{A.Br}^-$ ,  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  a été formé. Ces expériences sont similaires à celles obtenues avec  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$  (Fig. III-10) et confirment l'inversion des potentiels de **1** en présence d'un accepteur chimique comportant des anions coordinants ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ ). Les protocoles sont détaillés dans la section expérimentale.



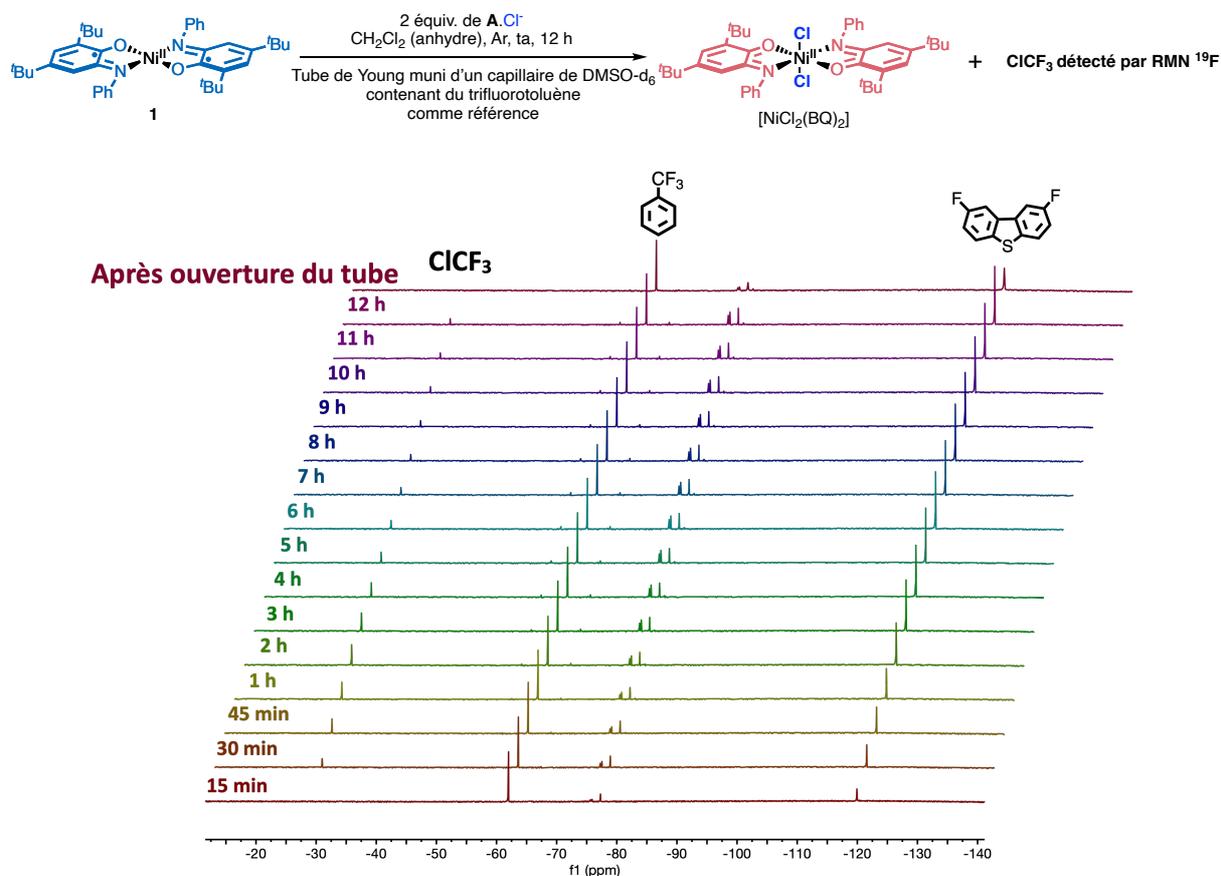
**Fig. III-15.** Suivi spectrophotom\u00e9trique d'absorption UV-vis *ex-situ* de **1** (1 \u00e9quiv., 0,0308 mmol) en pr\u00e9sence de 2 \u00e9quiv. de **A.Cl** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre d\u00e9gaz\u00e9. 10 microlitres de solution ont \u00e9t\u00e9 dilu\u00e9s dans 2,5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre pour chaque pr\u00e9l\u00e8vement.



**Fig. III-16.** RMN <sup>19</sup>F du produit brut (courbe rouge) obtenu apr\u00e8s \u00e9vaporation de la r\u00e9action du complexe **1** avec 2 \u00e9quiv. **A.Cl**. Conditions : 1 h dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre d\u00e9gaz\u00e9. Le spectre en bleu montre le pic des 2F du dibenzothioph\u00e8ne \u00e0 -117,73 ppm (DMSO-d<sub>6</sub>, 282 MHz, 2F). Ce pic singulet repr\u00e9sente 2 F, ce qui signifie que le pic du CF<sub>3</sub> devrait \u00eatre encore plus intense que ce pic, mais le pic du CF<sub>3</sub> est introuvable, sugg\u00e9rant ainsi qu'il est devenu gazeux.

À l'issue de la réaction de la réaction de **1** avec 2 équiv. de **A.Cl<sup>-</sup>** et **A.Br<sup>-</sup>** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre à température ambiante, les complexes [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] et [Ni<sup>II</sup>Br<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] ont été générés respectivement. La formation de la liaison Ni-CF<sub>3</sub> n'a pas eu lieu et comme le montre le spectre RMN <sup>19</sup>F (Fig. III-16), la seule molécule fluorée issue de cette réaction est le dibenzothiophène à -117,73 ppm et aucun autre complexe n'a été formé. La Table. III-1 entrées 6 et 7 montrent que des radicaux CF<sub>3</sub> ont été générés avec un rendement de 21% pour la molécule trifluorométhylée **77** en présence de **A.Cl<sup>-</sup>** et 23% en présence de **A.Br<sup>-</sup>**. Ceci suggère que les radicaux CF<sub>3</sub> partent ici aussi sous forme de gaz, de la même façon qu'observé dans le cas où **A.OTf<sup>-</sup>** et **A.BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** sont utilisés, HCF<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> ont été formés (Fig. III-13).

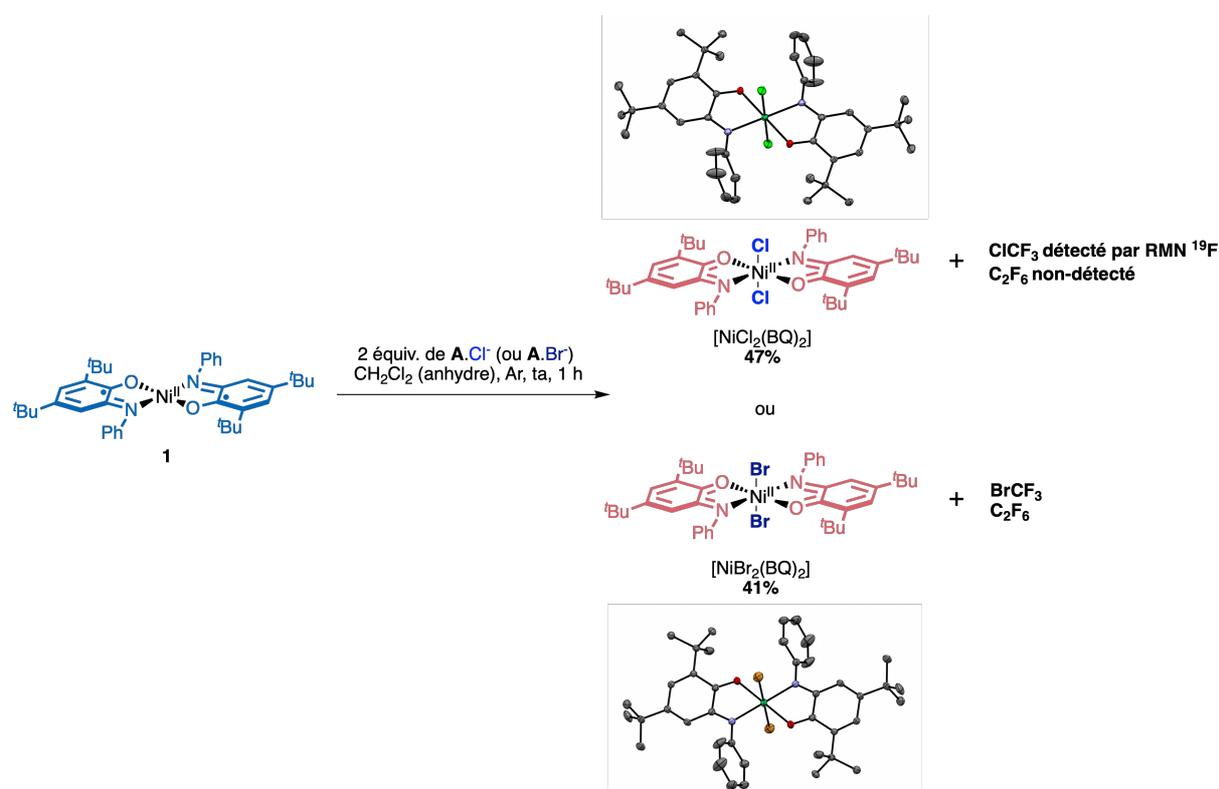
Afin de sonder la formation du gaz, la réaction de **1** avec 2 équiv. de **A.Cl<sup>-</sup>** a été suivie par RMN <sup>19</sup>F en faisant le mélange dans un tube de J. Young scellé avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre et dégazé, contenant un capillaire de DMSO-d<sub>6</sub> et du trifluorotoluène comme référence, pendant 12 h et à température ambiante (Fig. III-17). Au cours de la réaction, nous observons la formation du dibenzothiophène traduite par l'augmentation de son intensité à -117,73 ppm. Nous observons aussi l'augmentation de l'intensité d'un signal à -29,34 ppm dont l'intensité rediminue après 2 h de réaction. Ce signal disparaît complètement après l'ouverture du tube de J. Young suggérant que c'est un signal correspondant à un gaz. Un spectre RMN <sup>19</sup>F a été enregistré avec couplage <sup>1</sup>H-<sup>19</sup>F et le singulet est resté tel qu'il est, ce qui signifie que le CF<sub>3</sub> n'est pas couplé aux protons. Ce pic a donc été attribué à du ClCF<sub>3</sub> car le signal est déblindé, suggérant que le CF<sub>3</sub> est relié à un atome électronégatif. La valeur du déplacement chimique du ClCF<sub>3</sub> trouvée ici est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature : -28.6 ppm (les conditions d'enregistrement du spectre RMN <sup>19</sup>F n'ont pas été mentionnées).<sup>45,46</sup> Nous pouvons aussi observer deux pics vers -75 ppm sur le spectre RMN <sup>19</sup>F (Fig. III-17) qui n'ont pas été identifiés.



**Fig. III-17.** Suivi RMN <sup>19</sup>F de la réaction de **1** avec 2 équiv. **A.Cl<sup>-</sup>** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre dégazé pendant 12 h, à l'intérieur d'un tube RMN J. Young scellé contenant du DMSO-d<sub>6</sub> et du trifluorotoluène (-62 ppm) comme

référence. Les spectres montrent la formation du dibenzothiophène à -117,73 ppm, la formation et la disparition du pic de  $\text{ClCF}_3$  gazeux à -29,34 ppm (DMSO- $d_6$ , 282 MHz, sans couplage  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ ).

Nous concluons des expériences précédentes que la réaction de **1** avec 2 équiv. de  $\text{A.Cl}^-$  donne  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  avec 47% de rendement (Schéma III-7) et que les radicaux  $\text{CF}_3$  générés partent sous forme de gaz en tant que  $\text{ClCF}_3$  (détecté par RMN  $^{19}\text{F}$ , Fig. III-17). Les 2 équiv. de  $\text{Cl}^-$  mises en jeu n'ont pas tous réagi avec les radicaux  $\text{CF}_3$  pour former du  $\text{ClCF}_3$  puisque le complexe  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  a aussi été formé. Il y a donc un autre gaz qui a été formé et n'a pas été détecté par RMN  $^{19}\text{F}$  que nous attribuons à  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Le complexe  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  est issu de la réaction de **1** avec 2 équiv. de  $\text{A.Br}^-$  avec 41% de rendement et nous supposons que les gaz formés dans ce cas sont :  $\text{BrCF}_3$  et  $\text{C}_2\text{F}_6$  (Schéma III-7). Les rendements obtenus ici sont beaucoup plus faibles que les rendements obtenus pour la synthèse de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  (63%) et  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$  (61%) (Schéma. III-6). Ceci provient du fait que les gaz formés,  $\text{ClCF}_3$  et  $\text{BrCF}_3$ , utilisent aussi les contre-ions du complexe.

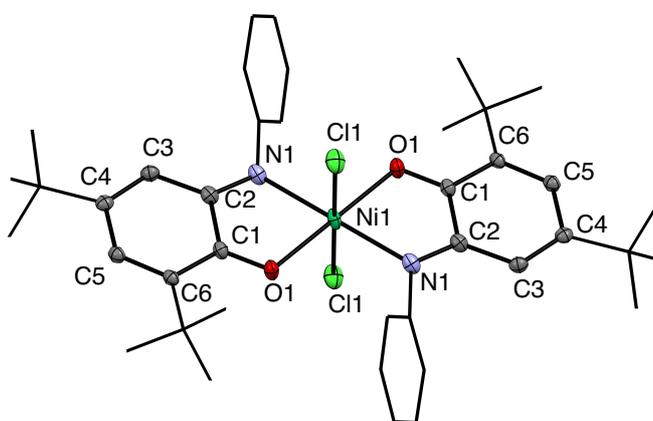


**Schéma. III-7.** Schéma de synthèse de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  et de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  à partir de **1** en le faisant réagir avec 2 équiv. de  $\text{A.Cl}^-$  et  $\text{A.Br}^-$  respectivement ainsi que leurs structures RX.

Contrairement à  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  et  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$ , ici les « contre-ions »  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$  sont coordonnés au centre de nickel (Schéma. III-7). Les structures RX des complexes  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (recristallisation par diffusion de phase MeOH/ $\text{Et}_2\text{O}$  à 4°C) et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  (recristallisation par diffusion de phase  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentane à 4°C) sont montrées dans le Schéma. III-7. Les angles Cl1-Ni-Cl1, O1-Ni-O1, N1-Ni-N1 dans  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  sont de 180°, 180°, 180° respectivement (Table. III-7), et pour  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  les angles Br1-Ni-Br1, O1-Ni-O1, N1-Ni-N1 sont de 179.999(15), 180°, 180° respectivement (Table. III-9). Ce sont donc des complexes de géométrie octaédriques. Ces complexes octaédriques sont paramagnétiques en RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) et silencieux en RPE bande X dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre et dégazé. Ce sont des complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  à haut spin avec  $S=1$ . Étonnamment, ces complexes sont diamagnétiques en RMN  $^1\text{H}$  en utilisant du DMSO- $d_6$ , probablement car ils oxydent l'eau en présence de DMSO (voir le chapitre IV.3.) et redeviennent probablement plan carré avec un  $S=0$  et donc diamagnétique (spectres RMN dans la partie expérimentale du Chapitre II.). De plus, la recristallisation de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  dans MeOH/ $\text{Et}_2\text{O}$  donne aussi le complexe réduit **1** signifiant que  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  a oxydé l'eau et/ou le MeOH et a été lui-même réduit, ce qui confirme cette hypothèse.

Ces complexes ont aussi été caractérisés par analyses élémentaires HRMS et CHN (voir la section expérimentale de ce Chapitre).

Les longueurs de liaison et les angles sélectionnés de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  et de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  sont inscrits dans les Tables. III-6 à III-9. Les longueurs de liaison C2–N1 et O1–C1 dans  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  sont de 1.297(2) Å et 1.235(2) Å, et dans  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$ , elles sont de 1.297(6) Å et 1.245(5) Å respectivement. Ces liaisons sont beaucoup plus courtes que celles reportées pour **1** : 1.356(3) Å et 1.304(2) Å respectivement (Table. II-6) et sont en accord avec les longueurs de liaison trouvées pour  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  : 1.299(2) Å et 1.240(2) respectivement (Table. III-6) et  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$  : 1.3032(19) Å et 1.2355(17) respectivement (Table. III-8). Ceci est donc en bon accord avec une oxydation centrée sur le ligand et donc un état benzoquinone. L'attribution de l'état benzoquinone est conforme à l'étude publiée par Kokatam *et al.* du même complexe doublement oxydé en présence des contre-ions perchlorates qui sont coordonnés au centre de Ni (comme dans le cas de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  et de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$ ).<sup>47</sup>

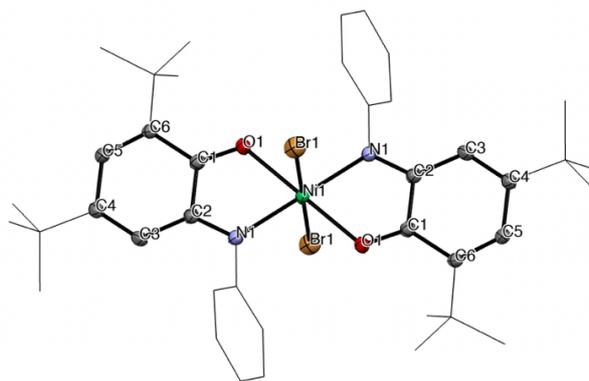


<b>Ni-N1</b>	2.0688(17)	<b>O1-C1</b>	1.235(2)	<b>C1-C2</b>	1.511(3)	<b>C1-C6</b>	1.466(2)	<b>C6-C5</b>	1.350(3)
<b>Ni-O1</b>	2.0455(13)	<b>N1-C2</b>	1.297(2)	<b>C4-C5</b>	1.471(3)	<b>C2-C3</b>	1.440(3)	<b>C3-C4</b>	1.353(3)
<b>Ni-Cl1</b>	2.3785(5)								

**Table. III-6.** Longueurs de liaison sélectionnées (Å) ainsi que la structure RX de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ . Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

<b>Cl1-Ni-N1</b>	86.17(5)	<b>O1-Ni-N1</b>	101.61(6)	<b>Cl1-Ni-Cl1</b>	180.0
<b>Cl1-Ni-O1</b>	87.04(4)	<b>N1-Ni-O1</b>	78.39(6)	<b>O1-Ni-O1</b>	180.0
				<b>N1-Ni-N1</b>	180.0

**Table. III-7.** Angles sélectionnés (°) de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ .

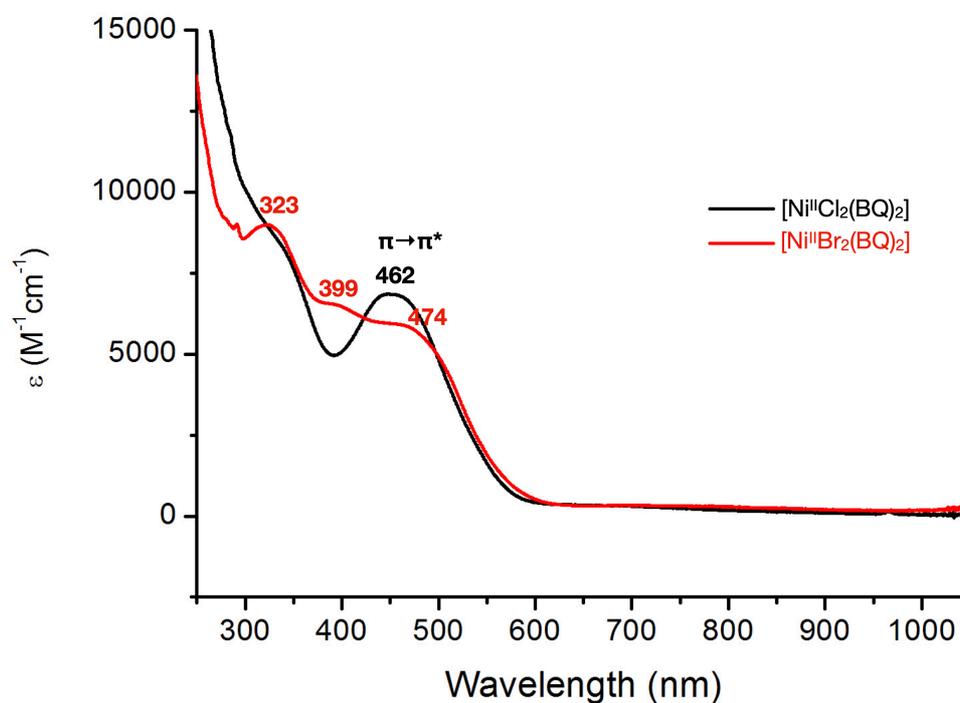


<b>Ni-N1</b>	2.036(4)	<b>O1-C1</b>	1.245(5)	<b>C1-C2</b>	1.509(6)	<b>C1-C6</b>	1.455(6)	<b>C6-C5</b>	1.358(6)
<b>Ni-O1</b>	2.089(3)	<b>N1-C2</b>	1.297(6)	<b>C4-C5</b>	1.469(6)	<b>C2-C3</b>	1.435(6)	<b>C3-C4</b>	1.345(6)
<b>Ni-Br1</b>	2.5338(5)								

**Table. III-8.** Longueurs de liaison sélectionnées (Å) ainsi que la structure RX de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$ . Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

<b>Br1-Ni-N1</b>	90.40(10)	<b>O1-Ni-N1</b>	101.44(13)	<b>Br1-Ni-Br1</b>	179.999(15)
<b>Br1-Ni-O1</b>	88.48(9)	<b>N1-Ni-O1</b>	78.56(13)	<b>O1-Ni-O1</b>	180.0
				<b>N1-Ni-N1</b>	180.0

**Table. III-9.** Angles sélectionnés ( $^\circ$ ) de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$ .



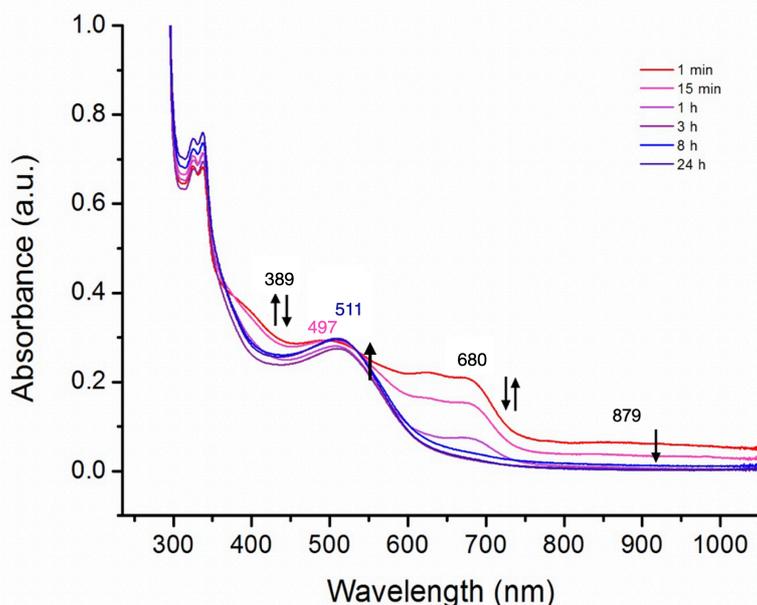
**Fig. III-18.** Spectres d'absorption UV-Vis dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre à température ambiante de :  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$   $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  ( $\lambda = 462 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 6776 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$   $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  ( $\lambda = 323 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 5770 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 399 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 6476 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 474 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 5770 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Les complexes  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  possèdent donc un ion métallique central diamagnétique ( $\text{Ni}^{\text{II}}$ ) de configuration électronique  $d^8$  et deux ligands benzoquinone diamagnétiques. Le spectre UV-Vis de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (Fig. III-18) révèle une bande à 462 nm avec un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon = 6776 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  qui correspond à une transition permise et donc peut être attribuée à une permise transition de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ , comme a été observé auparavant pour des espèces similaires.<sup>41-44</sup> Le spectre de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  montre trois bandes à 323 nm,  $\epsilon = 8987 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 399 nm,  $\epsilon = 6476 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , et 474 nm,  $\epsilon = 5770 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aussi à une transition permise  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

### III.3.3. Influence de l'ordre normal des potentiels sur le transfert de radicaux $\text{CF}_3$ sur $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ avec $\text{A}.\text{BARF}_4^-$

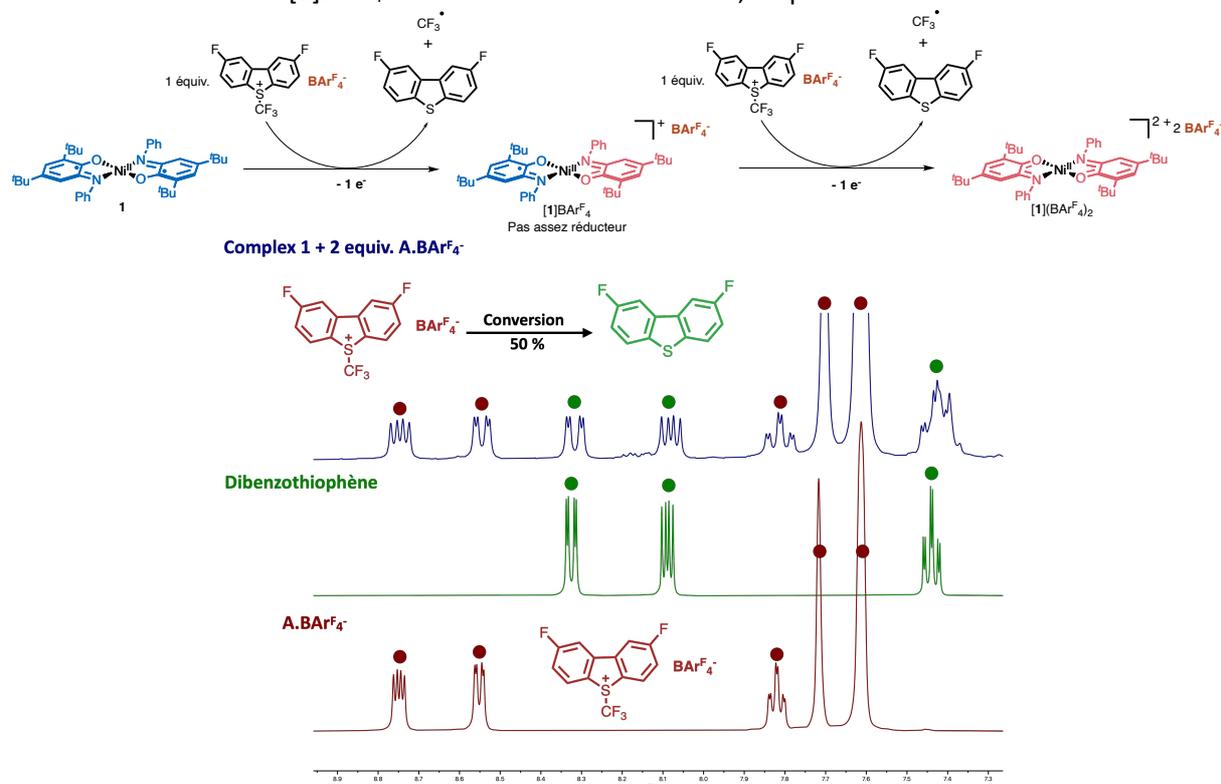
#### III.3.3.1. Réaction de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ avec 2 équiv. de $\text{A}.\text{BARF}_4^-$

Précédemment, nous avons étudié l'effet de l'inversion des potentiels vis-à-vis du transfert de radicaux  $\text{CF}_3$  sur **1** en utilisant  $\text{A}.\text{X}^-$  avec  $\text{X} = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{Cl}$  et  $\text{Br}$  et aucune liaison  $\text{Ni}-\text{CF}_3$  n'a été formée. Nous allons dans cette section voir l'effet qu'a un ordre normal sur la réactivité de **1** en utilisant  $\text{A}.\text{BARF}_4^-$  avec les mêmes conditions utilisées que pour  $\text{A}.\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{Cl}$  et  $\text{Br}$ ). La Fig. III-19 montre le suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis *ex-situ* du complexe **1** en présence de 2 équiv. de  $\text{A}.\text{BARF}_4^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante pendant 24 h. La bande à 879 nm disparaît totalement au bout d'une heure traduisant la consommation totale de **1**. Ensuite, trois nouvelles bandes à 680 nm, 497 nm et 389 nm émergent. Les bandes à 680 nm et 389 nm ressemblent fortement à celle de l'intermédiaire  $[\text{1}]\text{BARF}_4^-$  qui possède deux bandes à 700 nm et 398 nm (Fig. II-8b). Il y a un décalage de 20 nm et 9 nm respectivement entre les bandes observées ici et celles de l'intermédiaire dans la Fig. II-8b. Ces deux bandes diminuent ensuite au profit d'une bande à 511 nm. Ce suivi UV-Vis met évidence qu'il y a plusieurs espèces impliquées dans cette réaction contrairement aux réactions précédentes avec  $\text{A}.\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{Cl}$  et  $\text{Br}$ ) qui étaient simples. Afin de comprendre cette réaction, le brut de réaction a été sondé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  (Fig. III-20) et cette expérience a aussi été suivie par spectroscopie RPE (Fig. III-21).



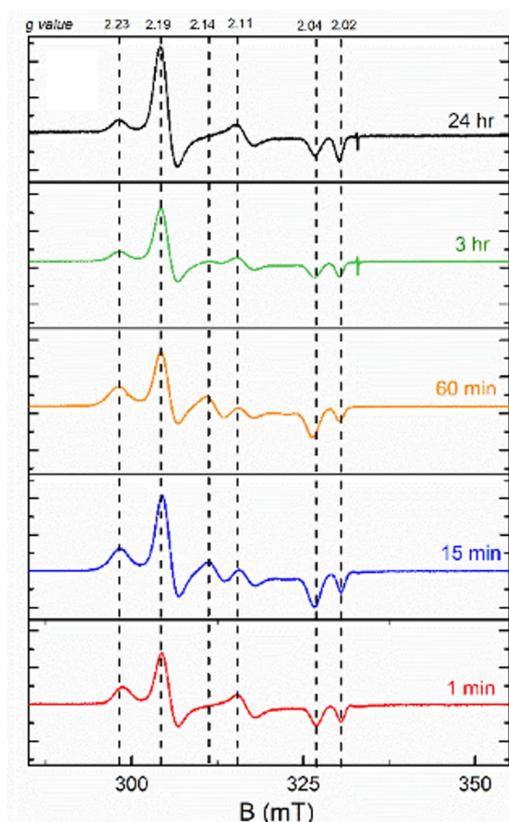
**Fig. III-19.** Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis *ex-situ* du complexe **1** en présence de 2 équiv. de  $\text{A}.\text{BARF}_4^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé (durée de l'expérience 12 h, sous agitation). 10 microlitres de solution ont été dilués dans 2,5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour chaque prélèvement.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du brut de réaction (Fig. III-20) montre que seulement 1 équiv. de  $\text{A}.\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$  a réagi et a été transformé en dibenzothiophène. Ceci met en évidence qu'après le 1<sup>er</sup> transfert électronique de **1** envers  $\text{A}.\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$ , nous générons l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  et cette espèce n'est pas suffisamment réductrice pour réduire le 2<sup>ème</sup> équivalent de  $\text{A}.\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$ . C'est la confirmation que les potentiels redox sont ordonnés dans ce cas. De plus, les deux bandes à 680 nm et 389 nm (Fig. III-20) ressemblent à celle de l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  et si l'intermédiaire est stable, les potentiels sont forcément ordonnés.



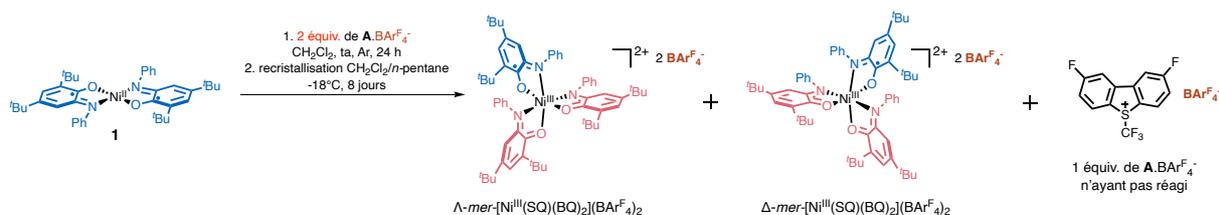
**Fig. III-20.** RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{A}.\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, courbe violette), RMN  $^1\text{H}$  de la dibenzothiophène (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, courbe bleue) et RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz, courbe rouge) du brut de la réaction de **1** avec 2 équiv.  $\text{A}.\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante pendant 24 h.

Un suivi RPE à 100 K de cette expérience a été effectué en faisant des prélèvements du mélange réactionnel après 1 min, 15 min, 1 h, 3 h et 24 h de réaction (Fig. III-21). Les spectres RPE après 1 min et 15 min de réaction affichent six résonances, ce qui reflète la présence d'au moins trois types d'espèces paramagnétiques. La résonance à  $g = 2,004$  est attribuée à une espèce radical centrée et soutient la présence de l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{BAR}^{\text{F}_4}$ . Après 3 heures de réaction, un motif axial est détecté et peut être attribué à  $\text{Ni}^{\text{III}} d^7$  bas spin avec un  $S=1/2$  état fondamental et une configuration  $d_{z^2}$ . Au-delà de 48 heures de réaction, le spectre RPE devient silencieux. Le suivi UV-Vis (Fig. III-19), la RMN du brut de réaction (Fig. III-20) et le suivi RPE (Fig. III-21) avec 2 équiv. de  $\text{A}.\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$  contrastent fortement les résultats obtenus avec  $\text{A}.\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{Cl}$  et  $\text{Br}$ ).



**Fig. III-21.** Suivi RPE *ex-situ* en bande X de la réaction du complexe **1** avec 2 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  après 1 min, 15 min, 1 h, 3 h et 24 h de réaction à 100 K. Conditions expérimentales : puissance 2,38 mW ; fréquence de modulation 100 kHz ; modulation d'amplitude 0,1 mT.

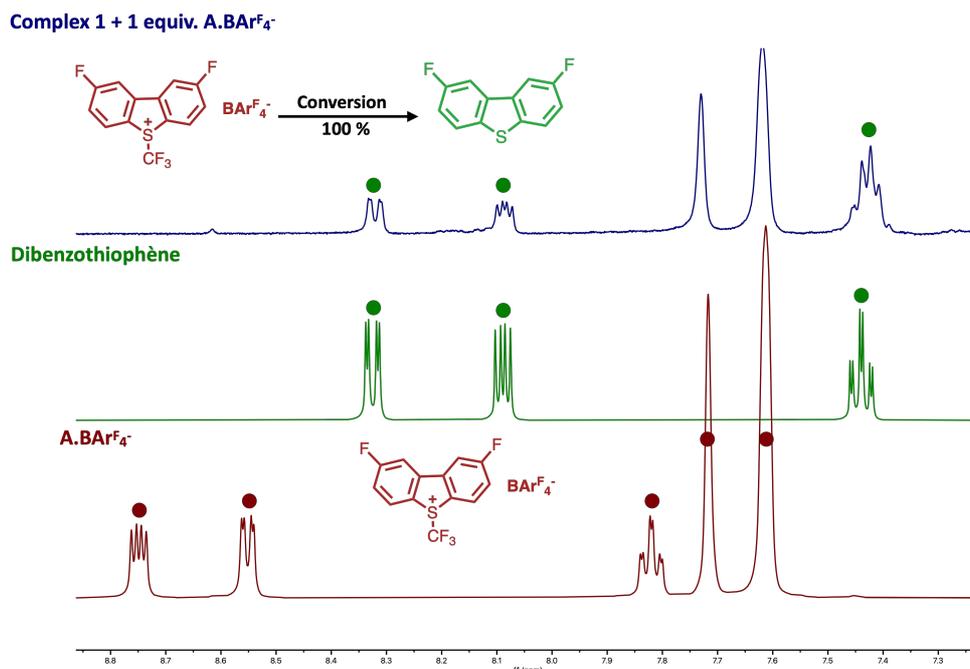
À l'issue de cette réaction, deux énantiomères sont formés  $\Lambda$ -*mer*- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BArF}_4)_2$  et  $\Delta$ -*mer*- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BArF}_4)_2$  avec 1 équivalent de  $\text{A.BArF}_4^-$  qui ne réagit pas (Schéma III-8). Le mélange racémique obtenu n'a pas pu être séparé de  $\text{A.BArF}_4^-$ . C'est pour cela que cette réaction a été effectuée avec seulement 1 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$  dans la section suivante.



**Schéma. III-8.** Schéma de synthèse de  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BArF}_4)_2$  à partir de **1** et de 1 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$ .

### III.3.3.2. Réaction de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ avec 1 équiv. de $\text{A.BArF}_4^-$

En se basant sur les résultats de l'expérience précédente (section III.3.3.1.), il y a 1 équivalent de  $\text{A.BArF}_4^-$  sur les 2 équivalents de  $\text{A.BArF}_4^-$  qui a réagi. C'est pourquoi la réaction de **1** en présence de  $\text{A.BArF}_4^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température pendant 24 h a été effectuée avec seulement 1 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$ . Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de cette réaction montre que  $\text{A.BArF}_4^-$  a été totalement consommé et a été converti en dibenzothiophène au bout de 3 h (Fig. III-22).



**Fig. III-22.** RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, courbe rouge) du brut de la réaction de **1** avec 1 équiv. A.BAr<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre dégazé après 3 h de réaction, RMN <sup>1</sup>H de la dibenzothiophène (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, courbe bleue) et RMN <sup>1</sup>H de A.BAr<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup> (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, courbe violette).

À l'issue de cette réaction, deux énantiomères sont formés :  $\Delta$ -*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> et  $\Lambda$ -*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Schéma III-9). Ces complexes sont décrits dans la section IV.2. Après 24 h de réaction à température ambiante, le dichlorométhane est évaporé sous vide. Ensuite, dibenzothiophène est séparé du brut de réaction par trituration dans *n*-hexane et se retrouve dans le filtrat. Le précipité de la trituration est recristallisé par diffusion de phase en solubilisant le précipité dans 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de et 15 mL de *n*-pentane pour 0,0385 mmol de **1**. La solution est gardée à -18°C pendant 8 jours et résulte en la formation de cristaux marrons avec un rendement de 43%. Le protocole est décrit en détail dans la section expérimentale de ce chapitre. Cette structure du complexe a été déterminée en se basant sur la structure RX des cristaux obtenus, RPE, SQUID, CHN et HRMS (voir la section IV.2.). Ce complexe contient un ligand SQ (ligand de type LX), deux ligands BQ (ligand de type 2L) et le complexe est chargé 2+. En conséquence, le nickel est au degré d'oxydation +III, c'est un nickel de haute valence. Le complexe contient 2 BAr<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup> en tant que contre-ions. La formation de ( $\Delta$ / $\Lambda$ )-*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> est cohérente avec une précédente étude du groupe Hartwig sur les complexes cuivre pentafluoroéthyle avec des ligands bipyridine (R<sub>2</sub>bpy)CuC<sub>2</sub>F<sub>5</sub> montrant que ces complexes peuvent s'interconvertir en complexes ioniques [(R<sub>2</sub>bpy)<sub>2</sub>Cu][Cu(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] en solution.<sup>48</sup> Un autre cas similaire est trouvé lors du processus d'oxydation d'un complexe de nickel dithiocarbamates Ni<sup>II</sup>(dtc)<sub>2</sub> plan carré en [Ni<sup>IV</sup>(dtc)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> octaédrique qui a lieu avec une inversion des potentiels (Schéma III-3).<sup>22,25</sup> Les complexes formés ( $\Delta$ / $\Lambda$ )-*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> ne contiennent pas de ligands CF<sub>3</sub>. En revanche, la réaction de **1** en présence de 1 équiv. de A.BAr<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup> et 1 équiv. de 3-méthylindole **76** résulte en la formation du scatole trifluorométhylé **77** avec un rendement de 29% (Table. III-1, entrée 8). Ceci prouve que des radicaux CF<sub>3</sub> ont été générés durant cette réaction.

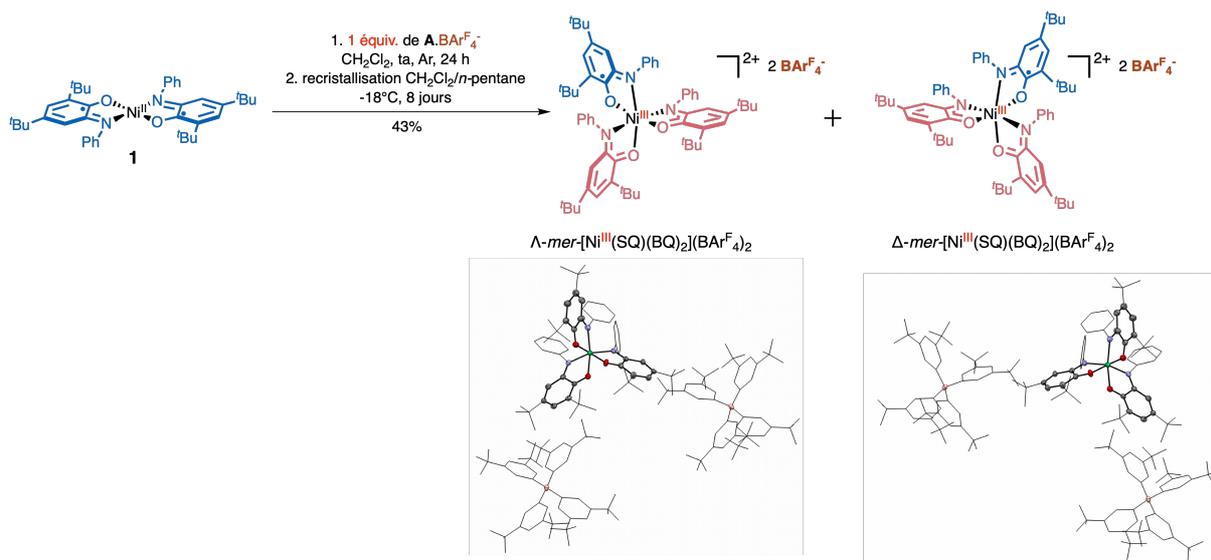


Schéma. III-9. Schéma de synthèse de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> à partir de **1** et de 1 équiv. de  $A.BArF_4^-$ .

Si l'éther de pétrole est utilisé pour la recristallisation (mêmes conditions que pour  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>) par diffusion de phase au lieu du *n*-pentane pendant 3 jours au lieu de 8 jours, un autre complexe, [Ni<sup>III</sup>(BQ)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $BArF_4$  est obtenu avec un rendement de 23% (Schéma III-10). Cette recristallisation s'est avérée difficile à reproduire et dépend fortement du temps de recristallisation. C'est le mélange racémique  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> qui recristallisait à chaque fois dans le cas où l'éther de pétrole est utilisé. Le produit majoritaire final et stable à l'issue de cette réaction est  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>. La formation du complexe [Ni<sup>III</sup>(BQ)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $BArF_4$  montre que nous avons réussi à former non seulement une liaison Ni-CF<sub>3</sub> mais que nous en avons formé deux. Cette réactivité est très différente de la réactivité de **1** en présence de  $A.X^-$  avec X= OTf, BF<sub>4</sub>, Br et Cl, où les potentiels redox sont inversés ce qui résulte en l'absence de formation de liaisons Ni-CF<sub>3</sub> (sections III-3.2.1. et III-3.2.2.). Le complexe [Ni<sup>III</sup>(BQ)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $BArF_4$  possède deux ligands CF<sub>3</sub> qui sont des ligands de type X, deux ligands BQ qui sont des ligands de type L<sub>2</sub> et une charge globale 1+. Ceci signifie que le Ni est au degré d'oxydation +III. Il s'agit donc d'une autre espèce de nickel de haute valence. Ce sont des espèces rares et difficile à recristalliser car elles sont généralement réactives, ceci explique la difficulté de reproductibilité de la recristallisation de [Ni<sup>III</sup>(BQ)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $BArF_4$ .

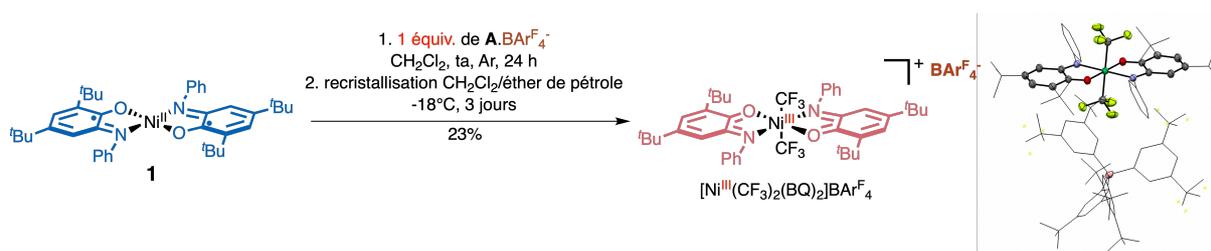
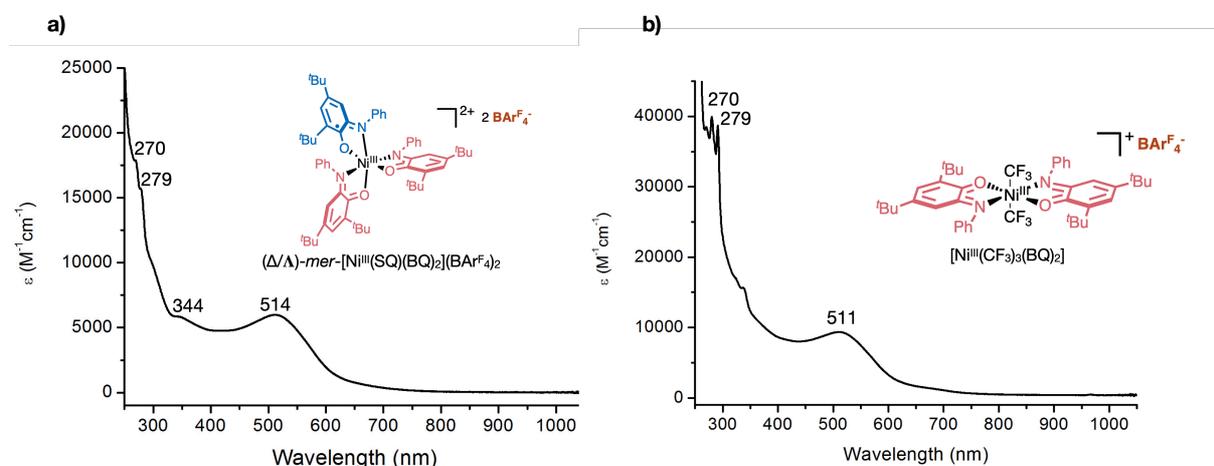


Schéma. III-10. Schéma de synthèse de [Ni<sup>III</sup>(BQ)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $BArF_4$  à partir de **1** et de 1 équiv. de  $A.BArF_4^-$ .

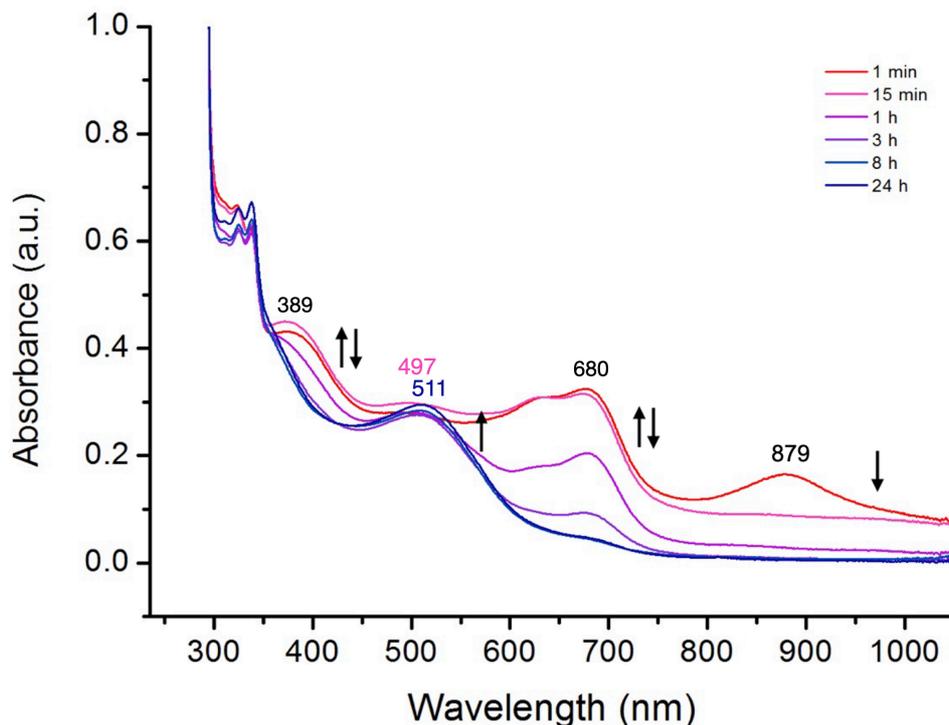
Les spectres UV-Vis de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> et [Ni<sup>III</sup>(BQ)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $BArF_4$  sont montrés dans la Fig. III-23. Le complexe  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Fig. III-23a) possède une bande à 514 nm (5985 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, transition permise  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) ce qui est similaire au  $\lambda_{max}$  observé pour le complexe doublement oxydé [**1**](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> (514 nm, transition permise  $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Il possède une autre bande à 344 nm (LLCT) avec un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon = 5854$  M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> aussi élevé que la bande principale à 514 nm et ceci est différent de [**1**](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> (comparaison, Fig. IV-11) et est probablement due à la présence du 3<sup>ème</sup> ligand (SQ). Le complexe  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> possède deux autres bandes à 279 nm (15660 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) et 270 nm (17825 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) qui correspondent au contre-ion  $BArF_4^-$ . Le complexe [Ni<sup>III</sup>(BQ)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $BArF_4$  (Fig. III-23b) a une bande à 511 nm (9376 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, transition

permise  $\pi \rightarrow \pi^*$ ), similaire à la bande de  $[1](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  (514 nm) et aux autres complexes doublements oxydés. Il possède ainsi deux autres bandes à 279 nm ( $39257 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 270 nm ( $38498 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) qui correspondent au contre-ion  $\text{BAR}^{\text{F}_4}$ .



**Fig. III-23.** Spectres d'absorption UV-Vis dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre à température ambiante de : **a)**  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$   $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-[Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 5985 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 344 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 5854 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 279 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 15660 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 270 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 17825 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). ; **b)**  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$   $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{BQ})_2(\text{CF}_3)_2]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  ( $\lambda = 511 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 9377 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 279 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 39257 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 270 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 38498 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Le spectre UV-Vis du suivi de la réaction de **1** avec 1 équiv. de **A**. $\text{BAR}^{\text{F}_4}$  (Fig. III-24) montre que la bande d'absorption de **1** disparaît complètement au bout de 3 h, confirmant ainsi les résultats de la RMN  $^1\text{H}$  (Fig. III-22) qui montre que **A**. $\text{BAR}^{\text{F}_4}$  a complètement réagi et que 1 équivalent de ce réactif est suffisant pour réduire **1**. Ensuite, les bandes à 389 nm et 680 nm augmentent d'intensité en même temps puis diminuent d'intensité au profit d'une bande située à 511 nm. Les bandes à 680 nm et 389 nm ressemblent fortement à celle de l'intermédiaire  $[1]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  qui possède deux bandes à 700 nm et 398 nm (Fig. II-8b). Il y a un décalage de 20 nm et 9 nm respectivement entre les bandes observées ici et celle de l'intermédiaire. La bande à  $\lambda_{\text{max}} = 497 \text{ nm}$  présente depuis le début de la réaction subit un décalage bathochromique de 14 nm pour donner à la fin de la réaction une bande à  $\lambda_{\text{max}} = 511 \text{ nm}$ . Ce qui suggère qu'à la fin de la réaction,  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{BQ})_2(\text{CF}_3)_2]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  (511 nm, Fig. III-23b) est formé, mais aussi  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-[Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  qui possède une bande à 514 nm (Fig. III-23a). De plus, nous récupérons ces deux complexes à la fin de la réaction. La réaction semble être plus lente dans le cas où seulement 1 équiv. de **A**. $\text{BAR}^{\text{F}_4}$  (Fig. III-24) est utilisé comparé au cas où 2 équiv. de **A**. $\text{BAR}^{\text{F}_4}$  (Fig. III-19) sont utilisés. En effet, la bande d'absorption de **1** diminue complètement au bout de 3 h en présence de 1 équiv. de **A**. $\text{BAR}^{\text{F}_4}$  vs 1 h en présence de 2 équiv. de ce réactif. Plus nous augmentons le nombre d'équivalents de **A**. $\text{BAR}^{\text{F}_4}$ , plus la cinétique est accélérée mais le profil du suivi UV-Vis reste le même dans les deux cas, suggérant que les mêmes espèces sont mises en jeu.

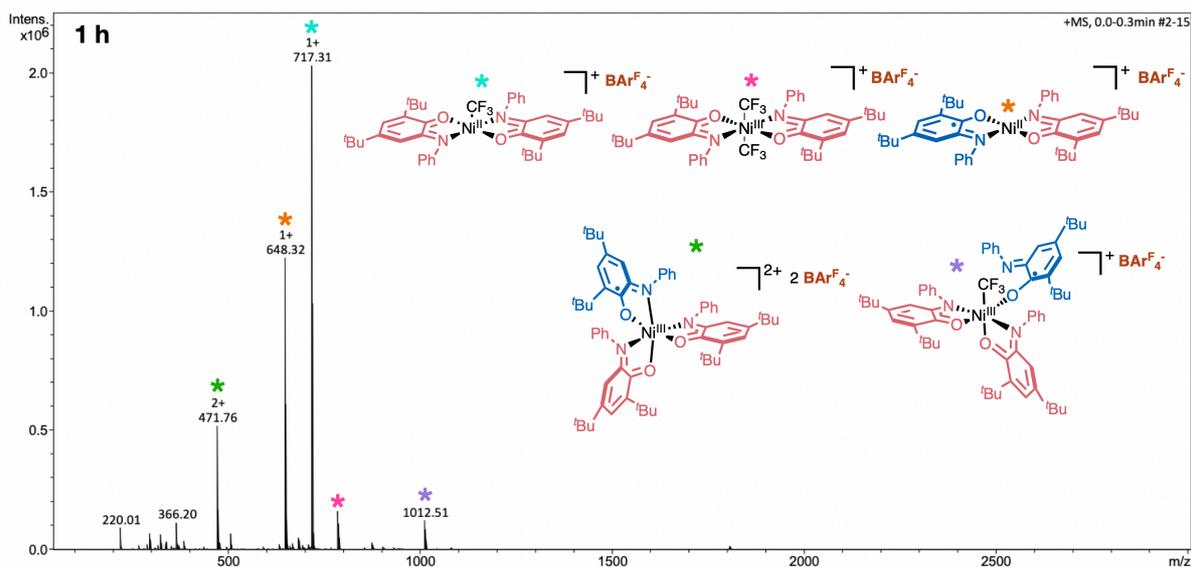


**Fig. III-24.** Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis *ex-situ* du complexe **1** en présence de 1 équiv. de  $A.BArF_4^-$  dans  $CH_2Cl_2$  anhydre dégazé (durée de l'expérience 12 h, sous agitation). 10 microlitres de solution ont été dilués dans 2,5 mL de  $CH_2Cl_2$  pour chaque prélèvement.

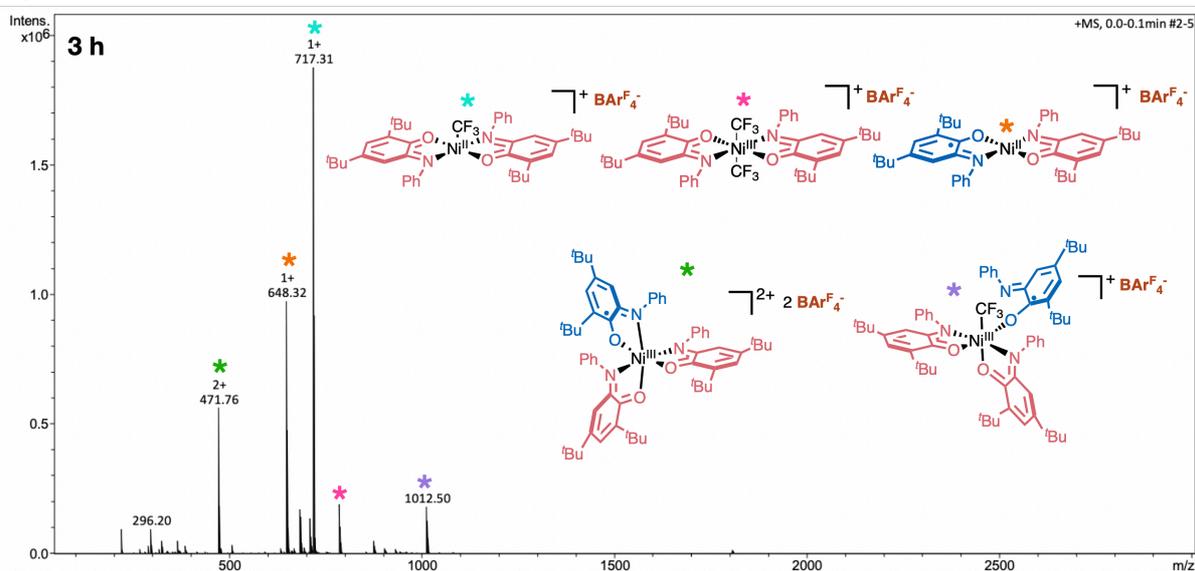
Un suivi par spectrométrie de masse de cette expérience a été effectué au bout de 1 h, 3 h et 8 h de réaction (Fig. III-25). Les espèces dans la Fig. III-26 ont été trouvées au cours de cette réaction. Nous retrouvons un complexe dont la formule brute est  $C_{40}H_{50}N_2O_2Ni$  avec un  $m/z = 648,32$  g/mol et une charge 1+ (Fig. III-26a). Ceci peut soit correspondre au complexe **1** ou à  $[1]BArF_4$ . Nous retrouvons ce complexe au bout de 1 h, 3 h et 8 h de réaction (Fig. III-25). Au bout de 3 h de réaction, **1** est complètement consommé (Fig. III-24), signifiant que ce signal appartient à l'intermédiaire  $[1]BArF_4$ . Ceci confirme que les bandes à 389 nm et 680 nm (Fig. III-24) appartiennent bien à celle de l'intermédiaire. Nous retrouvons ensuite un complexe de formule brute  $C_{41}H_{50}N_2F_3O_2Ni$  qui possède un  $m/z = 717,31$  g/mol et une charge 1+ (Fig. III-26b). Ce complexe peut soit correspondre à  $[Ni^{III}CF_3(SQ)(BQ)]BArF_4$  provenant d'une oxydation centrée sur le Ni induite par la formation de la liaison Ni- $CF_3$  qui est un ligand de type X, ou  $[Ni^{III}CF_3(BQ)_2]BArF_4$  issu d'une oxydation ligand-centrée (tautomérie de valence). Nous attribuons cette formule brute à  $[Ni^{III}CF_3(BQ)_2]BArF_4$ , car, comme le montrent les études RPE du Chapitre II et les études sur l'oxydation du complexe **1**, ce sont les ligands redox-actifs qui s'oxydent en premier. Nous retrouvons aussi un complexe de formule brute  $C_{42}H_{50}N_2F_6O_2Ni$  avec un  $m/z = 786,31$  g/mol et une charge 1+ qui correspond à  $[Ni^{III}(BQ)_2(CF_3)_2]BArF_4$  (Fig. III-26c) ainsi qu'un autre complexe de formule brute  $C_{60}H_{75}N_3O_3Ni$ , un  $m/z = 471,7583$  g/mol et une charge 2+, correspondant à  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-[Ni^{III}(SQ)(BQ)_2](BArF_4)_2}$  (Fig. III-26d). Ces deux complexes ont déjà été identifiés. Finalement, un dernier complexe est mis en jeu dans cette réaction qui a pour formule brute  $C_{60}H_{75}N_3O_3NiCF_3$ , un  $m/z = 1012,51$  g/mol et une charge 1+ (Fig. III-26e). Ce complexe ressemble à  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-[Ni^{III}(SQ)(BQ)_2](BArF_4)_2}$  mais avec un ligand  $CF_3$  en plus et une charge 1+ en moins. Le complexe de nickel ne comportera probablement pas sept liaisons, ce qui rend plausible la présence d'une coordination monodente par un ligand précédemment bidente. Le complexe de départ possédant 2 ligands BQ et un ligand SQ, c'est sans doute le ligand SQ qui se comportera comme un ligand de type X au lieu de LX. Le complexe est chargé 1+, avec un  $CF_3$  qui est un ligand de type X et deux ligands BQ de type  $L_2$ . Le nickel est donc au degré d'oxydation +III et ce complexe peut être attribué comme  $[Ni^{III}CF_3(SQ)(BQ)_2]BArF_4$ .

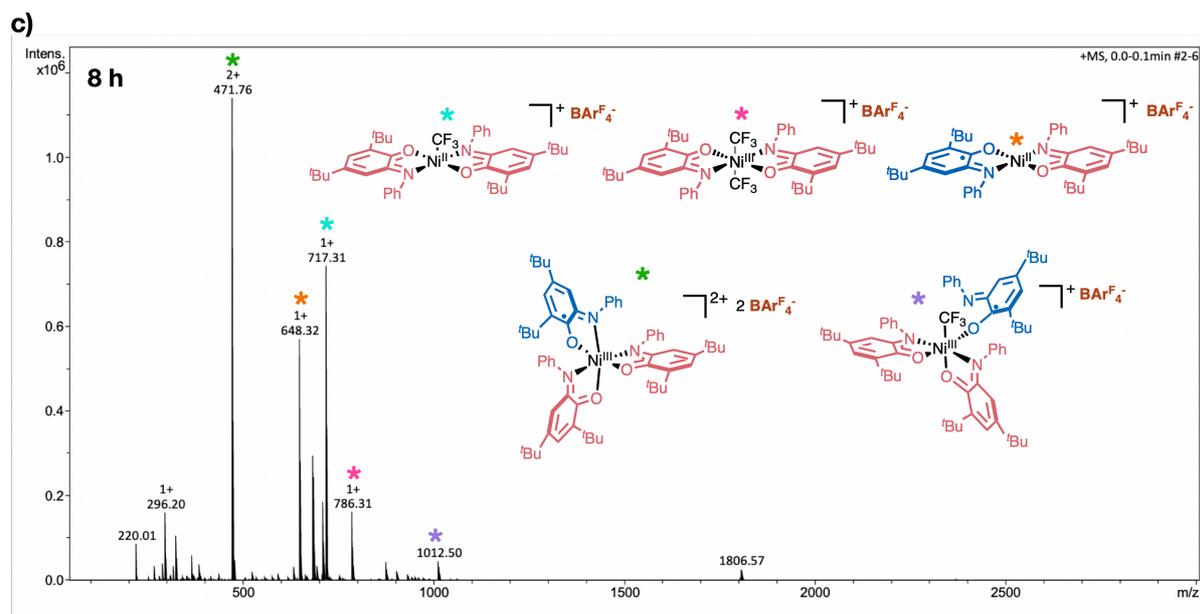
Nous retrouvons ces cinq complexes après 1 h, 3 h et 8 h de réaction mais l'intensité de leurs pics varie, ainsi que celle de l'ion moléculaire. Au bout de 1 h de réaction (Fig. III-25a), c'est  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{CF}_3(\text{BQ})_2]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  l'ion moléculaire. Les spectres de masse ne changent pas beaucoup entre 1 h et 3 h sauf pour  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  qui augmente un peu d'intensité. Après 8 h de réaction (Fig. II-25c), nous observons la diminution de l'intensité de  $[\mathbf{1}]\text{BAR}^{\text{F}_4}$ ,  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{CF}_3(\text{BQ})_2]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{CF}_3(\text{SQ})(\text{BQ})_2]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  et c'est  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  qui devient l'ion moléculaire. Ceci confirme que  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  est généré pendant la réaction et que ce n'est pas grâce au processus de recristallisation qu'il se forme, mais ce processus permet simplement de l'isoler.

a)

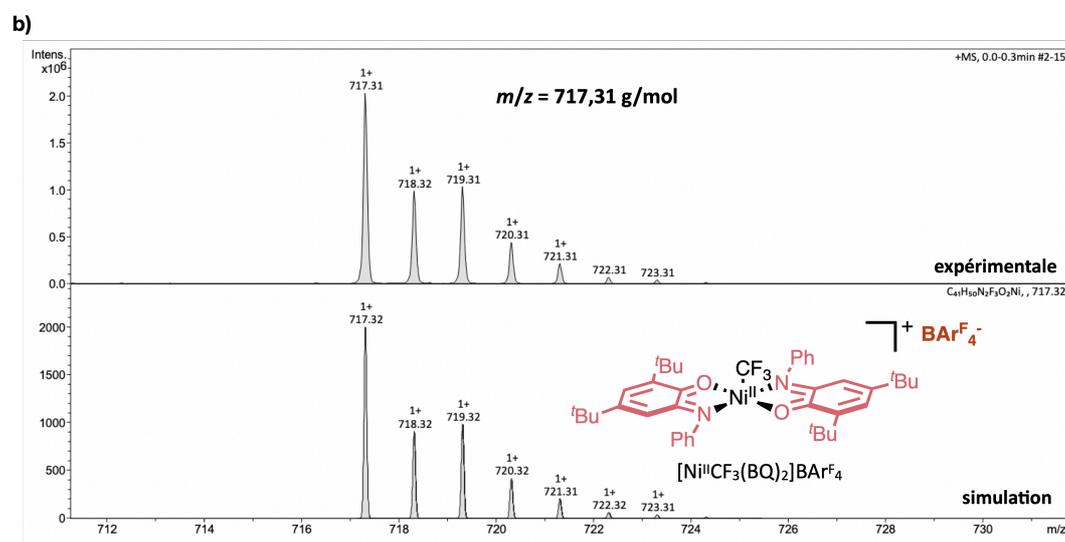
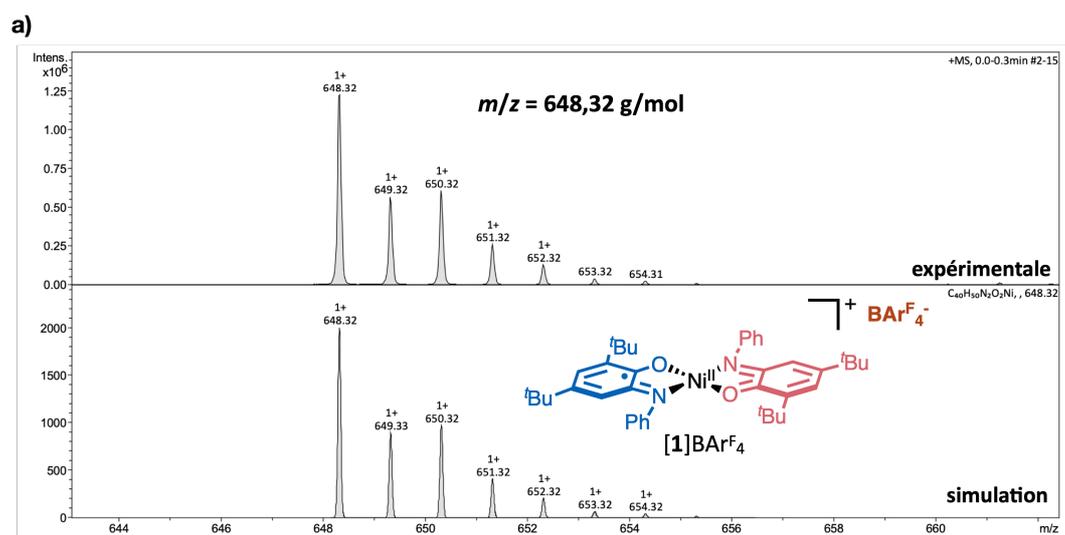


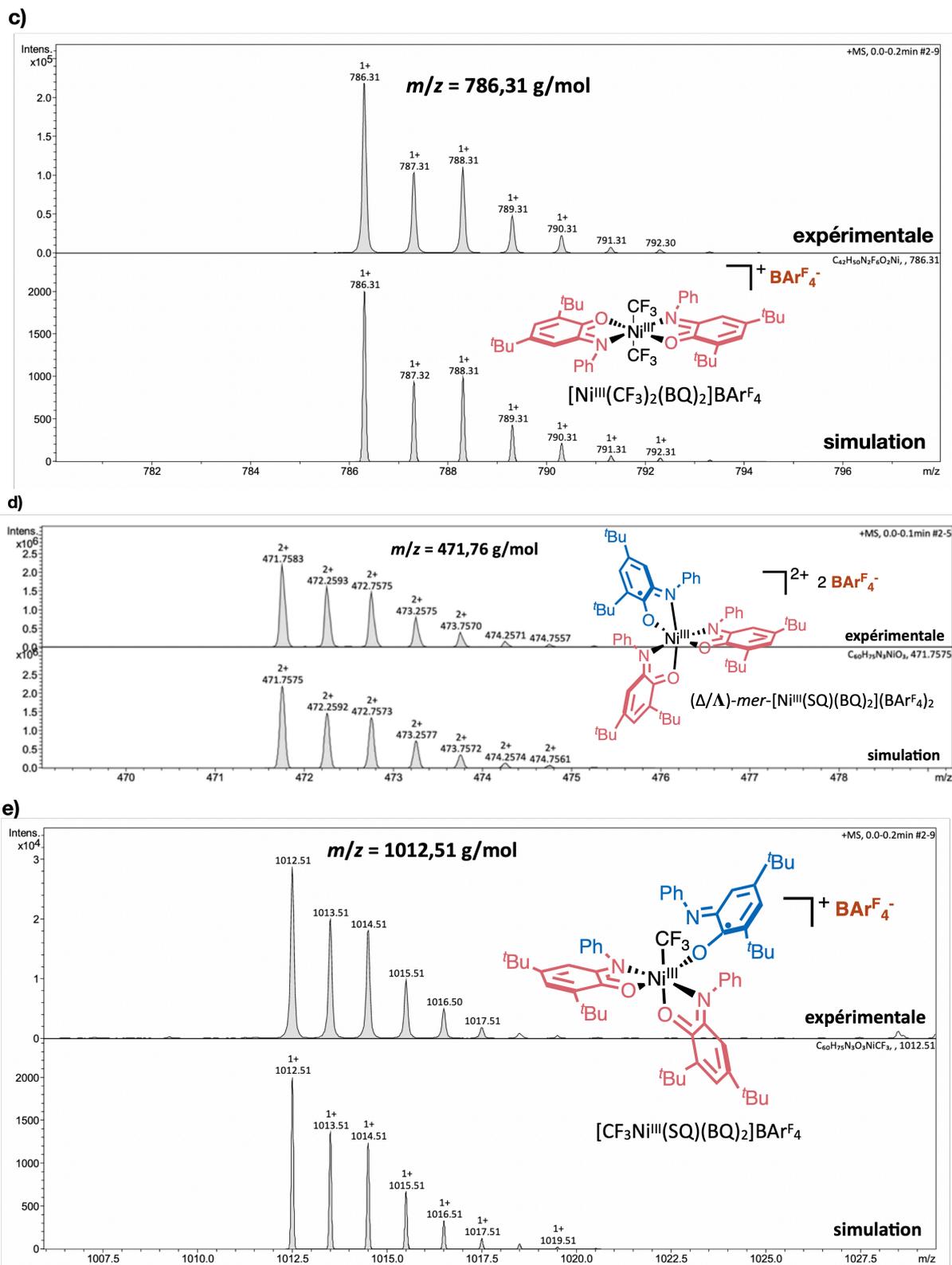
b)





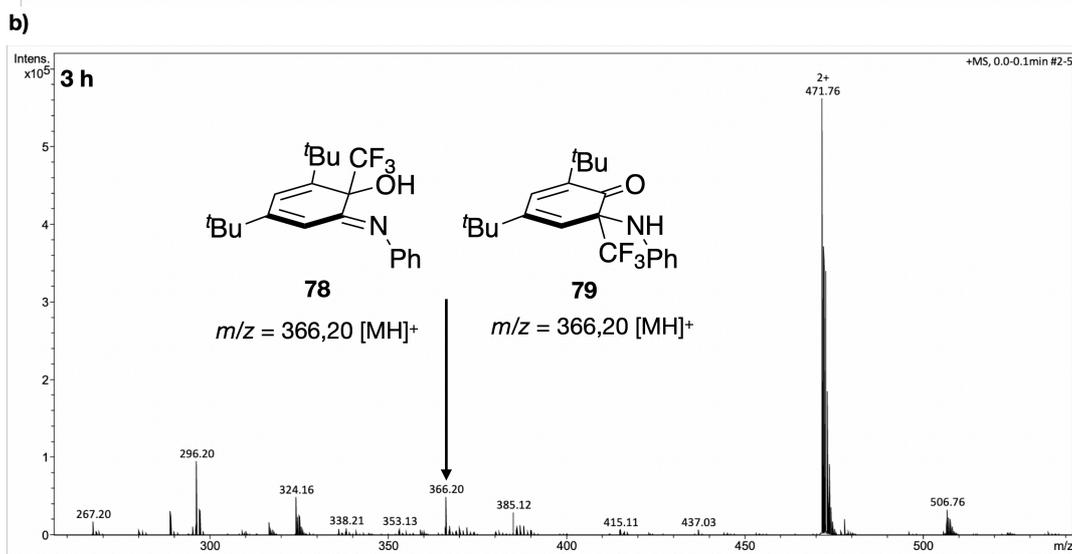
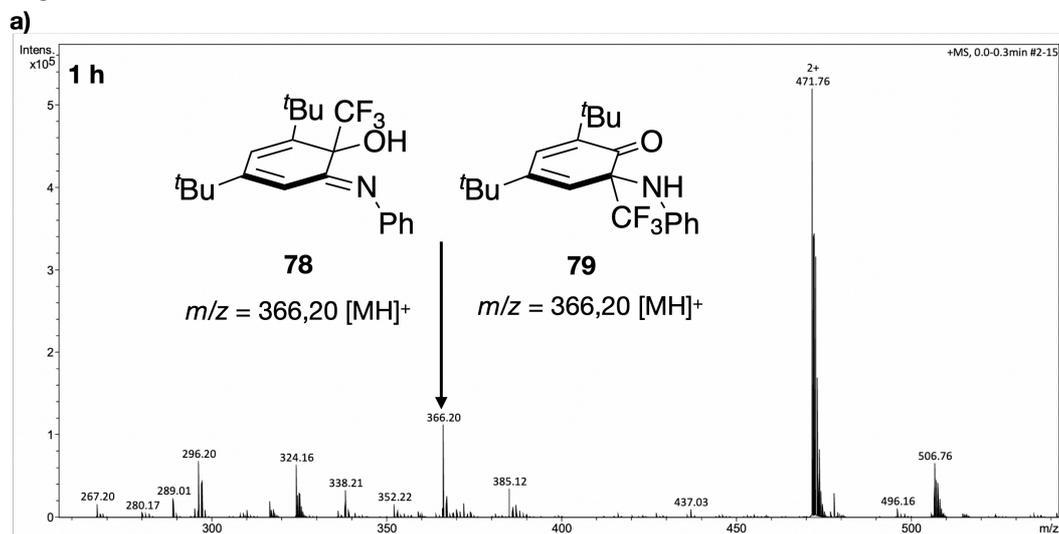
**Fig. III-25.** Spectres de masse (ESI-MS) du suivi de la réaction de **1** avec 1 équiv.  $\text{A}.\text{BARf}_4^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à ta après : **a)** 1 h de réaction. ; **b)** 3 h de réaction. ; **c)** 8 h de réaction.

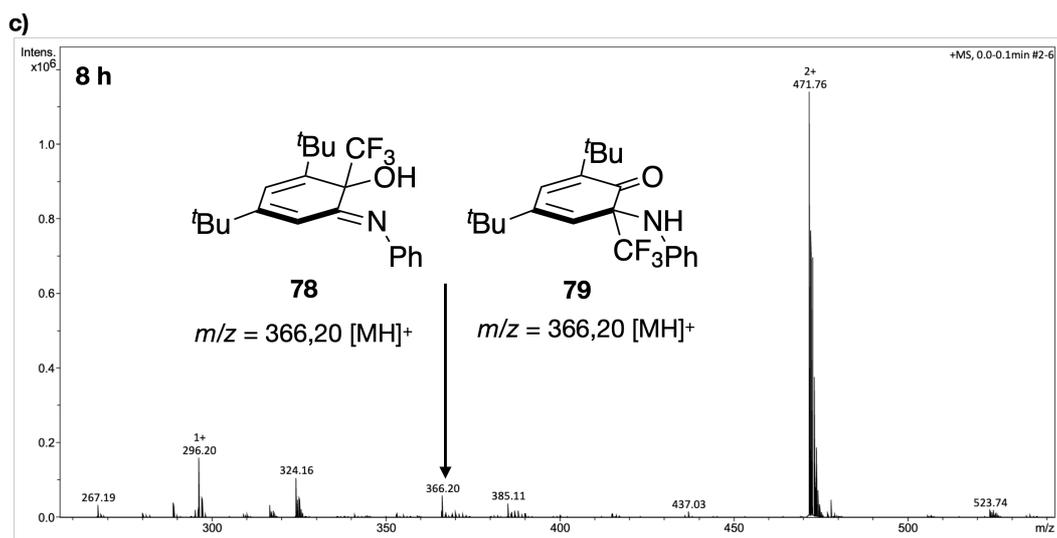




**Fig. III-26.** Spectres de masse (ESI-MS) après 1 h de réaction (**1** avec 1 équiv.  $\text{A} \cdot \text{BARF}_4^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante. Les mêmes spectres sont trouvés après 3 h et 8 h de réaction. a) Spectre ESI-MS de  $[\mathbf{1}]\text{BARF}_4^-$ ; b) Spectre ESI-MS de  $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{CF}_3(\text{BQ})_2]\text{BARF}_4^-$ ; c) Spectre ESI-MS de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BARF}_4^-$ ; d) Spectre HRMS de  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BARF}_4)_2^-$ ; e) Spectre ESI-MS de  $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{CF}_3(\text{SQ})(\text{BQ})_2]\text{BARF}_4^-$ .

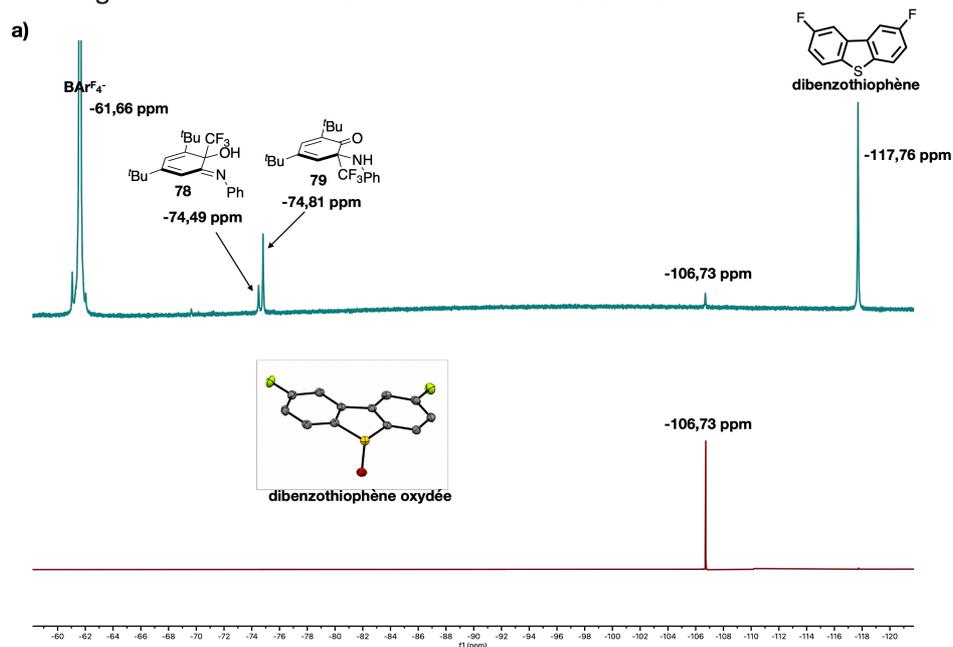
Les spectres ESI-MS du suivi de la réaction ont établi la formation d'une molécule avec un groupement CF<sub>3</sub> sur un carbone quaternaire du ligand BQ (Fig. III-27). Il y a deux possibilités : soit le ligand est trifluorométhylé en position  $\alpha$  du OH (**78**), soit le CF<sub>3</sub> se trouve en position  $\alpha$  du NHPH (**79**). Ces espèces trifluorométhylées ont été trouvées après 1 h, 3 h et 8 h de réaction dans les spectres ESI-MS. Ces molécules possèdent une masse exacte de 365,20 g/mol et un m/z de 366,20 g/mol qui correspond à [MH]<sup>+</sup> (Fig. III-27).

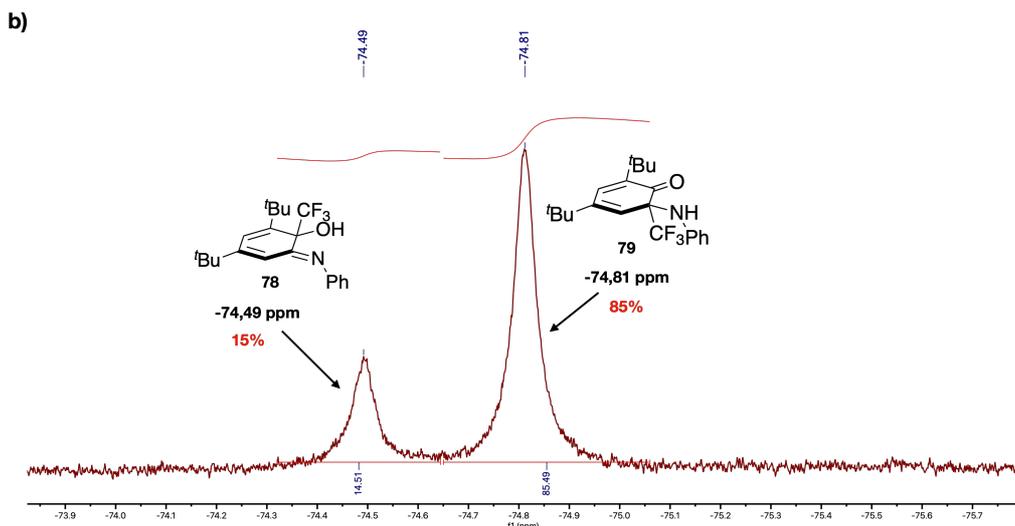




**Fig. III-27.** Spectres de masse (ESI-MS) du suivi de la réaction de **1** avec 1 équiv.  $\text{A.BAr}^{\text{F}_4^-}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante après : **a)** 1 h de réaction. ; **b)** 3 h de réaction. ; **c)** 8 h de réaction.

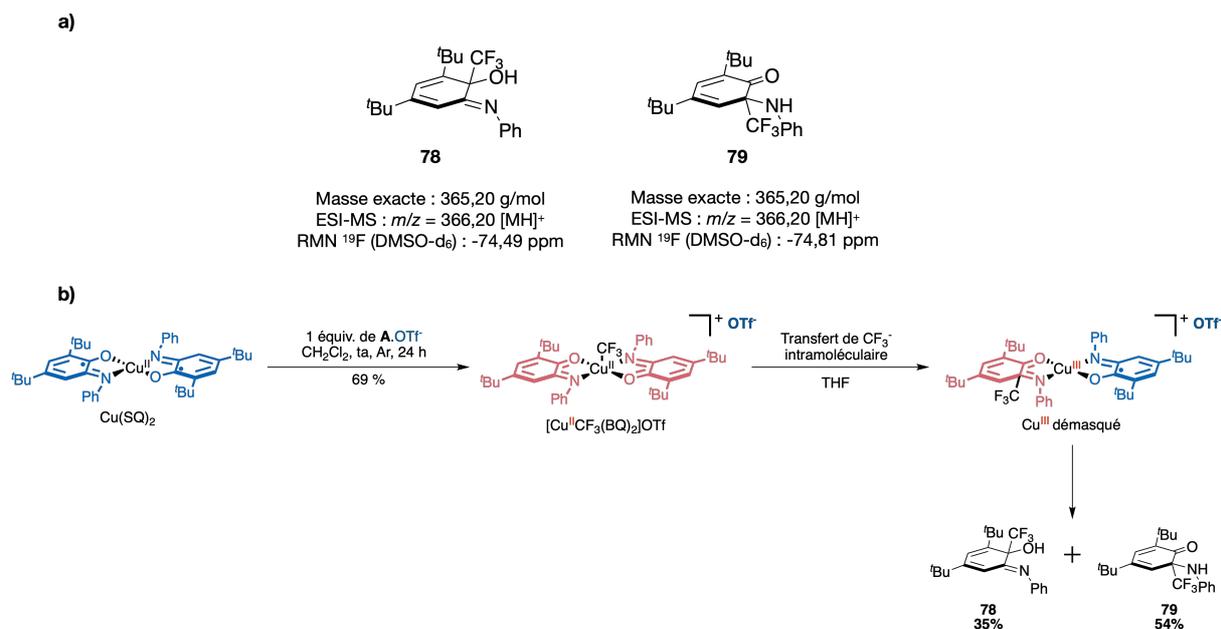
Afin d'identifier la ou les molécules (**78** et **79**) mises en jeu, un spectre RMN  $^{19}\text{F}$  à l'issue de la réaction de **1** en présence de 1 équiv. de  $\text{A.BAr}^{\text{F}_4^-}$  a été enregistré après 24 h de réaction (Fig. III-28). Nous retrouvons le sous-produit dibenzothiophène à -117,76 ppm, la dibenzothiophène oxydée à -106,73 ppm (Fig. III-28a). La dibenzothiophène peut s'oxyder en solution sous air ou en contact avec de la silice. Le pic de  $\text{BAr}^{\text{F}_4^-}$  est présent à -61,66 ppm. Deux autres signaux sont trouvés à -74,49 ppm et -74,81 ppm. Ces signaux se retrouvent dans la même zone que les molécules **78** (-75,6 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 471 MHz) et **79** (-76,7 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 471 MHz) qui ont été identifiés par l'équipe<sup>49</sup>. Nous pouvons donc attribuer le signal le plus déblindé à -74,49 ppm à **78** et le signal à -74,81 ppm à **6**. Nous observons un décalage dans les déplacements chimiques de **78** et **79** entre les valeurs retrouvées ici (dans le  $\text{DMSO-d}_6$ ) et les valeurs trouvées précédemment (dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) car nous n'utilisons pas le même solvant deutéré. Le  $\text{DMSO-d}_6$  est utilisé pour suivre la réaction car c'est le seul solvant qui permet d'avoir un spectre RMN sans paramagnétisme. Les spectres RMN dans la Fig. III-28b permettent de montrer que les deux espèces **78** et **79** sont présentes à hauteur de 84% pour l'espèce **79** et 15% pour l'espèce **78**. De plus dans les études précédentes, la molécule **79** est obtenue avec un rendement de 54% vs 34% pour **78**.<sup>49</sup> Cette régiosélectivité est en accord avec les résultats obtenus ici.





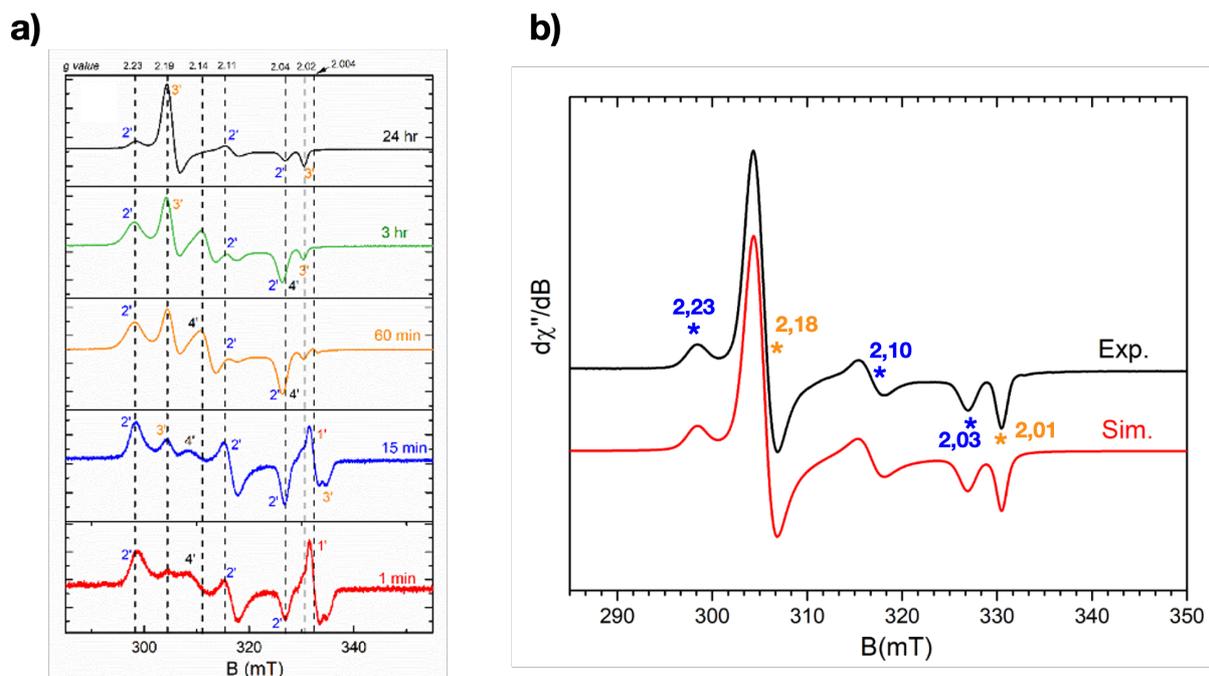
**Fig. III-28. a)** Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ , 471 MHz) du brut de la réaction (24 h) de **1** avec 1 équiv.  $\text{A.BAr}^{\text{F}_4^-}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre et dégazé et de la dibenzothiophène oxydée ; **b)** Zoom sur le spectre RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ , 471 MHz) du brut de la réaction (24 h) de **1** avec 1 équiv.  $\text{A.BAr}^{\text{F}_4^-}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre.

Les études précédentes montrent la formation de **78** et **79** à partir de d'un complexe qui possède une liaison Cu- $\text{CF}_3$ ,  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{CF}_3(\text{BQ})_2]\text{OTf}$  (Schéma. III-11a).<sup>49</sup> Afin de former ce dernier,  $\text{Cu}(\text{SQ})_2$  est mis en présence de 1 équiv. de  $\text{A.OTf}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à température ambiante et sous  $\text{Ar}$ .<sup>49</sup> Dans THF ou dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{CF}_3(\text{BQ})_2]\text{OTf}$  subit un transfert intramoléculaire du  $\text{CF}_3^-$  sur le ligand BQ pour ensuite donner un complexe de  $\text{Cu}^{\text{III}}$  qui génère les molécules **78** et **79**.<sup>49,50</sup> Le groupement  $\text{CF}_3$  qui attaque le ligand BQ est un  $\text{CF}_3^-$  nucléophile car il a été transféré sur un site électrophile. Bien que les  $\text{CF}_3$  proviennent d'une source électrophile (le réactif Umemoto, une source de  $\text{CF}_3^+$ ),  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{CF}_3(\text{BQ})_2]\text{OTf}$ , subit un transfert intramoléculaire de  $\text{CF}_3^-$  sur ses sites électrophiles, suggérant ainsi que les ligands redox-actifs peuvent effectuer une inversion de la polarité (umpolung) du groupement  $\text{CF}_3$ . Ceci est aussi le cas pour la réaction de **1** avec 1 équiv. de  $\text{A.BAr}^{\text{F}_4^-}$ . Nous remarquons que dans les deux cas, *i.e.*, **1** en présence de  $\text{A.BAr}^{\text{F}_4^-}$  (CV de **1** dans TBABAr $^{\text{F}_4^-}$ , Fig. II-2) et  $\text{Cu}(\text{SQ})_2$  en présence de  $\text{A.OTf}$  (CV de **1** dans TBACl, Fig. II-3a, si les potentiels ne s'inversent pas en présence de  $\text{Cl}^-$ , il ne s'inverseront pas en présence de  $\text{OTf}^-$ ), nous partons de deux complexes qui possèdent un ordre normal des potentiels qui permettent de générer des liaisons M- $\text{CF}_3$ , qui donne ensuite lieu à **78** et **79** grâce à l'inversion de la polarité du fragment  $\text{CF}_3$ .



**Schéma. III-11. a)** Les molécules identifiés par spectrométrie ESI-MS et par RMN <sup>19</sup>F issues de la réaction de **1** avec 1 équiv. **A.BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre et dégazé. ; **b)** Formation de **78** et **79** à partir de Cu(SQ)<sub>2</sub> et 1 équiv. de **A.OTf** dans des conditions où les potentiels sont ordonnés.<sup>49,50</sup>

Un suivi RPE à 298 K de cette expérience a été effectué en faisant des prélèvements du mélange réactionnel après 1 min, 15 min, 1 h, 3 h et 24 h de réaction (Fig. III-29a). Ce suivi RPE ressemble à celui de la réaction de **1** avec 2 équiv. de **A.BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>** (Fig. III-21). Les spectres RPE après 1 min et 15 min de réaction affichent six résonances, ce qui reflète la présence d'au moins trois types d'espèces paramagnétiques. La résonance à  $g = 2,004$  est attribuée à une espèce centrée sur le ligand et soutient la présence de l'intermédiaire oxydé [**1**]BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>. Nous remarquons que la valeur de  $g$  de l'intermédiaire observé ici ( $g = 2,004$ ) est proche de la valeur obtenue en faisant de l'électrolyse en présence de **1** et de TBABAr<sup>F</sup><sub>4</sub> où  $g_1 = 1,985$ ,  $g_2 = 1,997$ ,  $g_3 = 2,002$  (Fig. II-6b). Après 3 heures de réaction, un motif axial est détecté et peut être attribué à Ni<sup>III</sup> d<sup>7</sup> bas spin avec un état fondamental  $S=1/2$  et une configuration  $d_{z^2}$ . Ce motif axial est attribué à [Ni<sup>III</sup>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>]BAr<sup>F</sup><sub>4</sub> qui est un complexe de Ni<sup>III</sup>, octaédrique, symétrique sans distorsion, cohérent avec un motif axial (voir Tables III-10 et III-11). Au bout de 24 h de réaction, deux espèces sont présentes sur le spectre RPE, une axiale (64%) avec  $g_1 = 2,18$  et  $g_2 = 2,01$  correspondant à [Ni<sup>III</sup>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>]BAr<sup>F</sup><sub>4</sub> et une autre espèce rhombique (36%) avec  $g_1 = 2,23$ ;  $g_2 = 2,10$  et  $g_3 = 2,03$  (Fig. III-29b), qui pourrait correspondre à [Ni<sup>III</sup>CF<sub>3</sub>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>]BAr<sup>F</sup><sub>4</sub> détectée par ESI-MS (Fig. III-25 et III-26). Au-delà de 48 h de réaction, le spectre RPE devient silencieux, signifiant que ces espèces ont réagi.



**Fig. III-29. a)** Suivi RPE *ex-situ* en bande X de la réaction du complexe **1** avec 1 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé, après 1 min, 15 min, 1 h, 3 h et 24 h de réaction à 100 K. Les différentes espèces sont numérotées de 1' à 4'. Conditions expérimentales : puissance 2,38 mW ; fréquence de modulation 100 kHz ; modulation d'amplitude 0,1 mT. ; **b)** Spectres RPE en bande X de la réaction du complexe **1** avec 1 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$  après 24 h de réaction. Spectre expérimentale en noir (100 K) et la simulation en rouge. Paramètres expérimentaux : puissance 2,3 mW ; fréquence de modulation 100 kHz ; amplitude de modulation 0,1 mT. La simulation a été réalisée avec Easyspin. Simulation avec deux espèces, une axiale (64%)  $g_1 = 2,18$  et  $g_2 = 2,01$  et une rhombique (36%)  $g_1 = 2,23$ ,  $g_2 = 2,10$  et  $g_3 = 2,03$ .

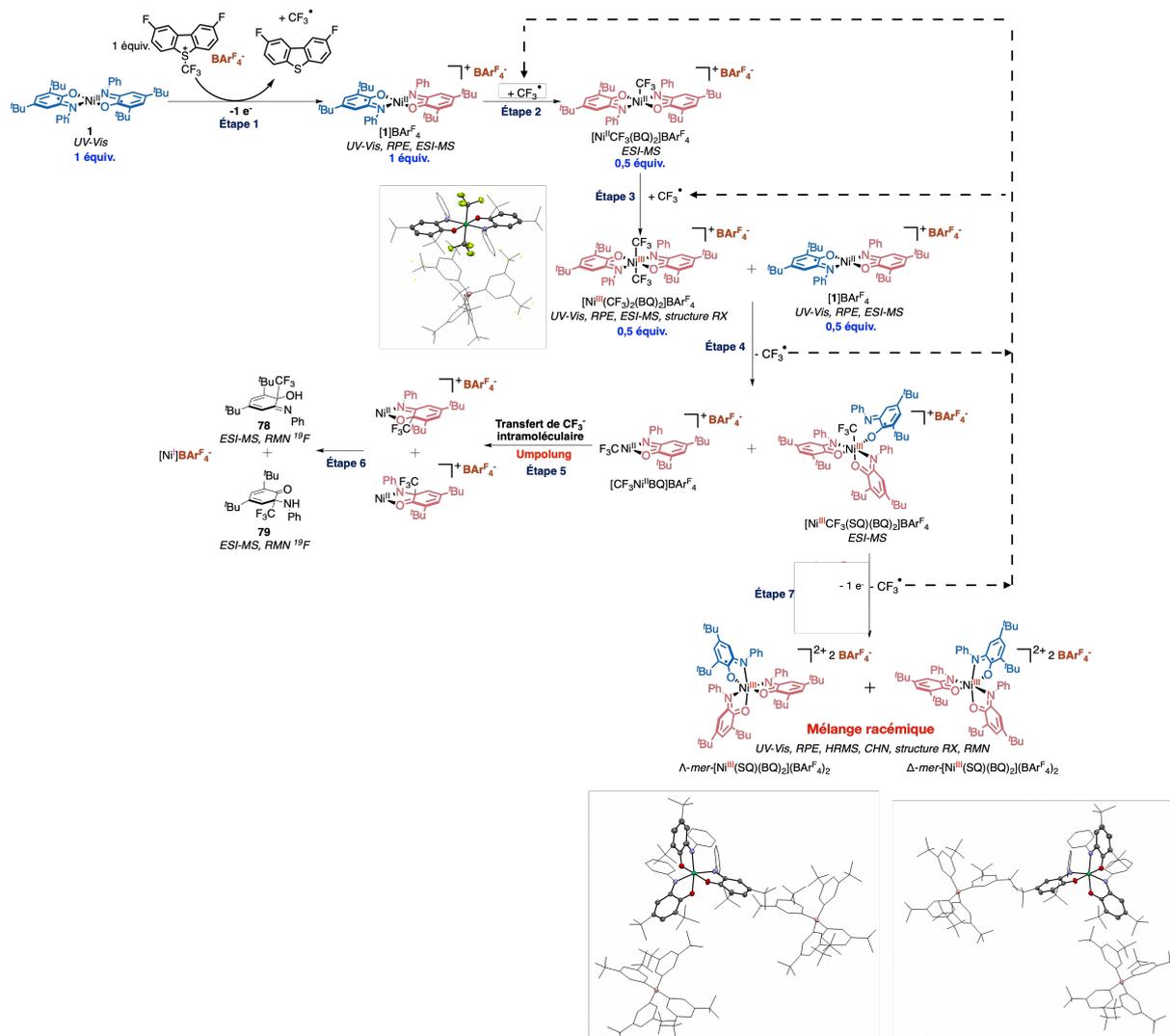
### Mécanisme suggéré pour la réaction de **1** avec 1 équiv. $\text{A.BArF}_4^-$ dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ anhydre dégazé à température ambiante pendant 24 h :

D'après le suivi de la réaction par UV-Vis (Fig. III-24), RPE (Fig. III-29), ESI-MS (Fig. III-26 et III-27), RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  (Fig. III-22 et III-28), et les structures RX, nous proposons le mécanisme dans le Schéma III-12. Le complexe **1** réagit d'abord avec 1 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$  et forme l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{BArF}_4$  (étape 1). D'après le spectre UV-Vis (Fig. III-24), l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{BArF}_4$  est complètement consommé après 8 h de réaction alors que le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Fig. III-22) indique que  $\text{A.BArF}_4^-$  est totalement consommé après 3 h de réaction. De plus, **1** a complètement réagi après 3 h de réaction et a donc généré 1 équiv. de  $[\mathbf{1}]\text{BArF}_4$ , car 1 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$  a été réduit en dibenzothiophène. Ceci signifie que  $[\mathbf{1}]\text{BArF}_4$  ne réagit pas totalement avec les radicaux  $\text{CF}_3$ . Un des complexes issu de cette réaction est  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BArF}_4$  (structure RX, Schéma III-12) qui est un complexe qui possède deux ligands  $\text{CF}_3$ . Ceci suggère qu'il y a seulement 0,5 équiv. de  $[\mathbf{1}]\text{BArF}_4$  qui réagit avec 0,5 équiv. de radicaux  $\text{CF}_3$  pour former  $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{CF}_3(\text{BQ})_2]\text{BArF}_4$  (étape 2) qui réagira avec les autres 0,5 équiv. de radicaux  $\text{CF}_3$  pour enfin former  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BArF}_4$  (étape 3). Il y a donc 0,5 équiv. de  $[\mathbf{1}]\text{BArF}_4$  qui n'ont pas réagi, mais comme le montre le spectre UV-Vis (Fig. III-24),  $[\mathbf{1}]\text{BArF}_4$  est complètement consommé au bout de 8 h de réaction, donc il réagit avec une molécule. Le 2<sup>ème</sup> complexe issu de cette réaction dont nous possédons une structure RX est  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BArF}_4)_2$  et c'est le complexe majoritaire de cette réaction. Ce complexe est donc issu de  $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{CF}_3(\text{SQ})(\text{BQ})_2]\text{BArF}_4$  qui est un complexe trouvé dans le suivi de la réaction par ESI-MS (Fig. III-26 et III-27e). Le complexe  $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{CF}_3(\text{SQ})(\text{BQ})_2]\text{BArF}_4$  possède deux ligands BQ et un ligand  $\text{CF}_3$ , donc il provient probablement de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BArF}_4$ . Il possède aussi un ligand SQ qui se comporte comme un ligand monodentate, et le seul complexe restant possédant un ligand SQ est l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{BArF}_4$ . Le complexe  $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{CF}_3(\text{SQ})(\text{BQ})_2]\text{BArF}_4$  correspond probablement au signal rhombique avec  $g_1 = 2,23$  ;  $g_2 = 2,10$  et  $g_3 = 2,03$  (Fig. III-29). Il y a donc 0,5 équiv. de

$[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BAr}^{\text{F}_4}$  qui réagissent avec 0,5 équiv. de  $[\mathbf{1}]\text{BAr}^{\text{F}_4}$  pour donner  $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{CF}_3(\text{SQ})(\text{BQ})_2]\text{BAr}^{\text{F}_4}$  et un autre complexe de nickel de basse coordination  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{CF}_3(\text{BQ})]\text{BAr}^{\text{F}_4}$  (étape 4). Durant l'étape 4, il y a 1 équiv. de radicaux  $\text{CF}_3$  qui sont relargués et peuvent soit reréagir avec  $[\mathbf{1}]\text{BAr}^{\text{F}_4}$  ou avec  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{CF}_3(\text{BQ})_2]\text{BAr}^{\text{F}_4}$ . Ceci est démontré par le suivi RPE où le motif axial ( $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BAr}^{\text{F}_4}$ ) augmente d'intensité pendant les 24 h de réaction (Fig. III-29a), alors que  $\mathbf{A}.\text{BAr}^{\text{F}_4}$  a généré les 1 équiv. de radicaux de  $\text{CF}_3$  au bout de 3 h et ils ne survivront pas en solution pendant 24 h. Les  $\text{CF}_3$  sont donc sur une molécule qui les régénère en permanence et ceci est en accord avec le mécanisme que nous proposons.

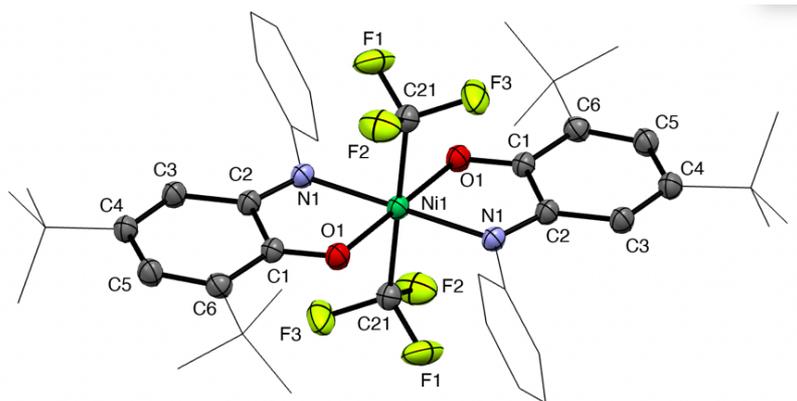
Les molécules **78** et **79** ont été retrouvées pendant le suivi de la réaction par ESI-MS (Fig. III-26) et par RMN  $^{19}\text{F}$  (Fig. III-28). Elles sont donc issues d'un transfert intramoléculaire de  $\text{CF}_3^-$ , qui ont subi un changement de polarité, sur les sites électrophiles du ligand BQ du complexe  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{CF}_3(\text{BQ})]\text{BAr}^{\text{F}_4}$  (étapes 5 et 6). Par conséquence, le ligand BQ passe d'un ligand de type  $\text{L}_2$  à LX après le transfert de  $\text{CF}_3^-$  (étape 5). Durant l'étape 6,  $[\text{Ni}^{\text{I}}]\text{BAr}^{\text{F}_4}$  est généré mais réagit sûrement avec une molécule car le spectre RPE en bande X est silencieux après 48 h de réaction alors qu'un complexe de type  $[\text{Ni}^{\text{I}}]\text{BAr}^{\text{F}_4}$  devrait être actif en RPE.

Finalement, lors de l'étape 7,  $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{CF}_3(\text{SQ})(\text{BQ})_2]\text{BAr}^{\text{F}_4}$  s'oxyde en  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAr}^{\text{F}_4})_2$  car le complexe passe de 1  $\text{BAr}^{\text{F}_4}$  à 2  $\text{BAr}^{\text{F}_4}$ . Durant ce processus,  $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{CF}_3(\text{SQ})(\text{BQ})_2]\text{BAr}^{\text{F}_4}$  perd un ligand  $\text{CF}_3$  qui va soit réagir avec  $[\mathbf{1}]\text{BAr}^{\text{F}_4}$  ou  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{CF}_3(\text{BQ})]\text{BAr}^{\text{F}_4}$ . Le ligand SQ qui était monodentate redevient bidentate après le relargage du ligand  $\text{CF}_3$  et nous retrouvons la structure de  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAr}^{\text{F}_4})_2$  qui est un mélange racémique. À la fin de la réaction,  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAr}^{\text{F}_4})_2$  est le produit majoritaire et ceci est en accord avec un spectre de fin de réaction silencieux en RPE bande X.



**Schéma. III-12.** Mécanisme proposé pour la réaction de **1** avec 1 équivalent de  $\text{A.BArF}_4^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante pendant 24 h.

Les longueurs de liaisons et les angles sélectionnés de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BArF}_4^-$  sont rassemblés dans les Tables III-10 et III-11. Les longueurs de liaison C2–N1 et O1–C1 dans  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BArF}_4^-$  sont de 1.303(3) Å et 1.241(3) Å (Table. III-10). Ces liaisons sont beaucoup plus courtes que celles reportées pour **1** : 1.356(3) Å et 1.304(2) Å, respectivement (Table II-6) et sont conformes avec les longueurs de liaison trouvées pour les autres complexes doublements oxydés,  $[1](\text{OTf})_2$  : 1.299(2) Å et 1.240(2) Å (Table. III-2),  $[1](\text{BF}_4)_2$  : 1.3032(19) Å et 1.2355(17) Å (Table. III-4),  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  : 1.297(2) Å et 1.235(2) Å (Table. III-6), et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  : 1.297(6) Å et 1.245(5) Å (Table. III-8), respectivement. Ceci est donc en bon accord avec une oxydation centrée sur le ligand et donc un état benzoquinone. Les angles O2–Ni–O2 (180°C), O1–Ni–O1 (180°C), N1–Ni–N1 (180°C) dans  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BArF}_4^-$  sont en bon accord avec une géométrie octaédrique (Table. III-11).



<b>Ni-N1</b>	1.981(2)	<b>O1-C1</b>	1.241(3)	<b>C1-C2</b>	1.508(3)	<b>C1-C6</b>	1.448(3)	<b>C6-C5</b>	1.354(4)
<b>Ni-O1</b>	2.0033(18)	<b>N1-C2</b>	1.303(3)	<b>C4-C5</b>	1.468(4)	<b>C2-C3</b>	1.437(3)	<b>C3-C4</b>	1.350(4)
<b>Ni-C21</b>	2.010(3)								

**Table. III-10.** Longueurs de liaison sélectionnées (Å) ainsi que la structure RX de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{BQ})_2(\text{CF}_3)_2]\text{BARF}_4$ . Les atomes d'hydrogène et le contre-ion ont été omis pour plus de clarté.

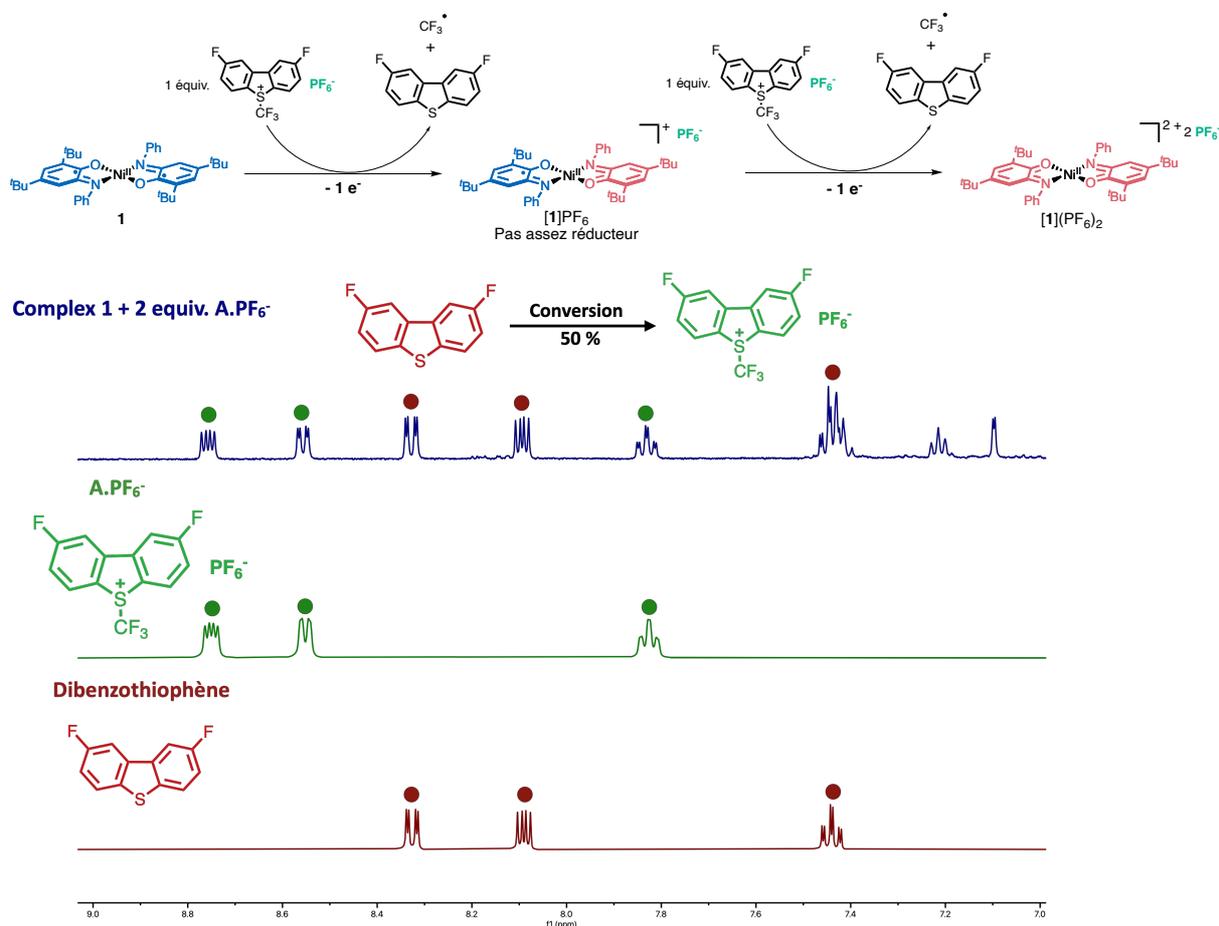
<b>C21-Ni-N1</b>	90.19(10)	<b>O1-Ni-N1</b>	80.95(8)	<b>C21-Ni-C21</b>	180.00
<b>C21-Ni-O1</b>	87.15(9)	<b>N1-Ni-O1</b>	99.05(8)	<b>O1-Ni-O1</b>	180.00
				<b>N1-Ni-N1</b>	180.00

**Table. III-11.** Angles sélectionnés (°) de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{BQ})_2(\text{CF}_3)_2]\text{BARF}_4$ .

### III.3.4. Influence de la compression des potentiels sur le transfert de radicaux $\text{CF}_3$ sur $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ avec $\text{A.PF}_6^-$

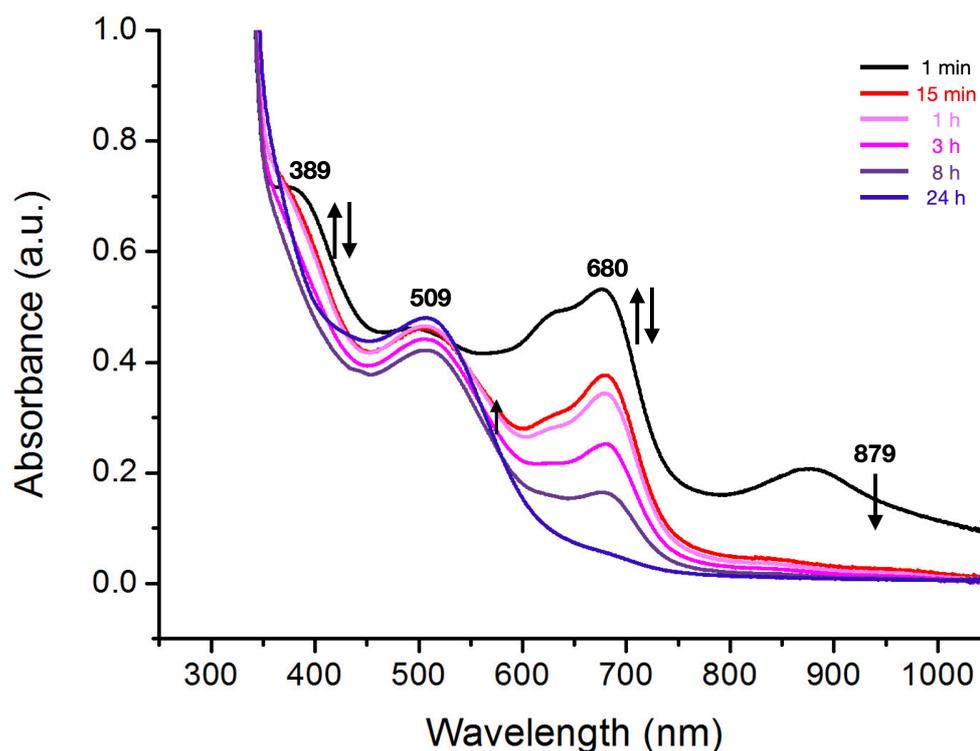
Précédemment, nous avons investigué l'effet d'un ordre normal des potentiels et de l'inversion des potentiels vis-à-vis du transfert de radicaux  $\text{CF}_3$  sur **1**. Nous allons maintenant regarder l'effet de la compression des potentiels redox fait partie de la catégorie d'un ordre normal des potentiels sauf que les potentiels sont proches. Le complexe **1** possède une compression de ses potentiels en présence de  $\text{PF}_6^-$  durant son oxydation comme montré par sa CV dans la Fig. II-1. En effet, la CV montre une seule vague à  $2 e^-$  mais le mélange équimolaire de **1** +  $[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$  met en évidence la formation de l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$  (Fig. II-12), ce qui confirme la compression. À cet fin,  $\text{A.PF}_6^-$  a été synthétisé et sa synthèse est représentée dans le Schéma. III-5. La réaction de **1** en présence de  $\text{A.PF}_6^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante pendant 24 h a été sondée par RMN  $^1\text{H}$  (Fig. III-30) et par spectroscopie UV-Vis (Fig. III-31). La RMN  $^1\text{H}$  du brut de réaction de **1** avec 2 équiv. de  $\text{A.PF}_6^-$  montre qu'il y a seulement 1 équivalent de  $\text{A.PF}_6^-$  sur les 2 équivalents qui a réagi. Nous retrouvons le même comportement que **1** en présence de 2 équiv. de  $\text{A.BARF}_4^-$  (Fig. III-19 et III-20). Le fait qu'il y ait 1 équiv. de  $\text{A.PF}_6^-$  ne réagit pas prouve que l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$  n'est pas assez réducteur pour réduire un 2<sup>ème</sup> équivalent de  $\text{A.PF}_6^-$  et que l'intermédiaire est moins réducteur que **1**. Ces résultats sont en accord avec une compression des potentiels et confirme que  $\Delta E^\circ$  est autour de 0 V mais n'est pas égale à 0 V ( $\Delta E^\circ \neq 0 \text{ V}$ , Fig. II-12c). Les résultats obtenus ici sont différents des résultats obtenus pour la réaction de **1** en présence de 2 équivalents de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$ . Le titrage par UV-Vis de la réaction de **1** avec 2 équivalents de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  (0→2 équiv.) montre que les 2 équiv. de l'oxydant réagissent complètement (Fig. III-3). Lorsque **1** est mis en présence de 2 équiv. de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  directement, nous retrouvons les bandes de l'intermédiaire qui est ensuite consommé car il est toujours suffisamment réducteur pour réduire  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  (Fig. III-4). En revanche ici, le 2<sup>ème</sup> équivalent de  $\text{A.PF}_6^-$  ne réagit pas et ceci est sûrement dû au fait que c'est plus facile de réduire

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  ( $E^\circ([\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6/[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2]) = 0,49 \text{ V vs Ag/AgCl}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de 0,1 M de  $\text{TBAPF}_6$ <sup>28</sup>) que de réduire  $\text{A.PF}_6^-$  ( $E_p = 0.03 \text{ V vs Ag/AgCl}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de 0,1 M de  $\text{TBAPF}_6$ , Fig. III-11). Donc, une molécule possédant une compression des potentiels redox peut avoir la même réactivité qu'une molécule qui possède une inversion ou un ordre normal des potentiels en fonction de la molécule avec laquelle elle réagit. Le 2<sup>ème</sup> TE est donc plus difficile pour une molécule ayant un ordre normal, qu'une molécule ayant compression des potentiels et il est facilité lorsque les potentiels sont inversés.



**Fig. III-30.** RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, courbe violette) du brut de la réaction de **1** avec 2 équiv.  $\text{A.PF}_6^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante pendant 24 h, RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{A.PF}_6^-$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, courbe verte), RMN  $^1\text{H}$  de dibenzothiophène (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, courbe rouge).

Le spectre UV-Vis du suivi de la réaction de **1** avec 1 équiv. de  $\text{A.PF}_6^-$  (Fig. III-31) montre que **1** (879 nm) a été consommé au bout de 3 h. Les bandes de l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$  à 389 nm et 680 nm augmentent d'intensité puis diminuent au profit d'une bande située à 509 nm. Il y a un décalage entre les bandes observées ici et celles de l'intermédiaire généré en faisant un mélange de **1** +  $[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$  (Fig. II-12b) signifiant que ces bandes appartiennent à l'intermédiaire. Le profil UV-Vis de cette réaction ressemble au profil UV-Vis de la réaction de **1** avec 1 équiv. de  $\text{A.BAr}_4^-$  (Fig. III-24). Nous avons donc probablement le même mécanisme que celui représenté dans le Schéma III-12. La bande d'absorption à 509 nm correspond à la formation d'un complexe qui contient un nickel et deux ligands BQ mais ne correspond pas à la formation de  $[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$  car **1** a transféré qu'un seul électron (RMN  $^1\text{H}$ , Fig. III-30). Cette bande devrait correspondre donc à la formation de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{PF}_6$  qui va ensuite réagir avec  $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$  et former  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{PF}_6)_2$ .

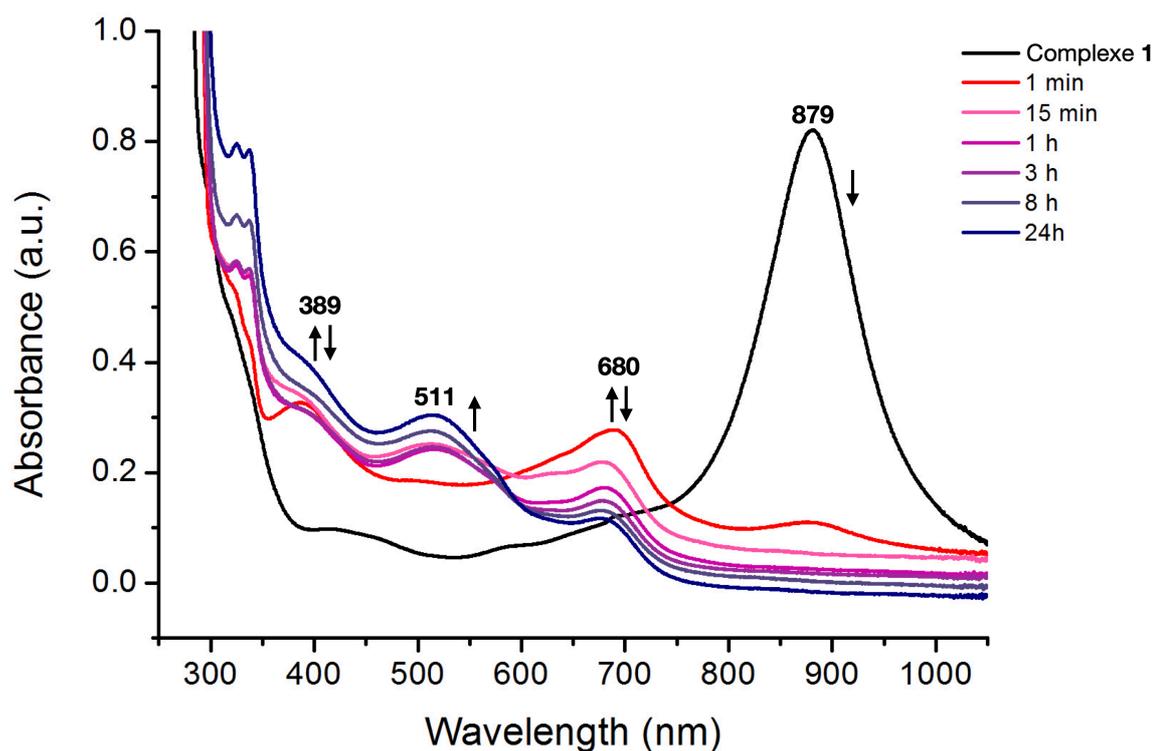


**Fig. III-31.** Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis *ex-situ* du complexe **1** en présence de 1 équiv. de  $\text{A.PF}_6^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé (durée de l'expérience 12 h, sous agitation). 10 microlitres de solution ont été dilués dans 2,5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour chaque prélèvement.

### III.3.5. Effet de la génération de $\text{A.BArF}_4^-$ *in situ* à partir de $\text{A.OTf}^-$ et $\text{NaBArF}_4$ en présence de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$

Précédemment, les sels  $\text{A.X}^-$  avec différents contre-ions ont été synthétisés, isolés et l'effet de l'ordre des potentiels sur le transfert de groupements  $\text{CF}_3$  sur **1** a été étudié. Était-il nécessaire d'isoler chacun de ces sels  $\text{A.X}^-$  ou aurions-nous la même réactivité si ces sels étaient générés *in situ* ? Pour répondre à cette question, nous avons synthétisé  $\text{A.BArF}_4^-$  *in situ* en ajoutant 10 équiv. de  $\text{NaBArF}_4$  sur 1 équiv. de  $\text{A.OTf}^-$ , ensuite 1 équiv. du complexe **1** ( $2,3 \times 10^{-5}$  M) a été ajouté à cette solution. Le spectre UV-Vis de cette réaction (Fig. III-32) montre une réactivité différente que celle de **1** en présence de  $\text{A.OTf}^-$  (Fig. III-16a et 16b), ce qui signifie que la métathèse d'anion a bien eu lieu. Les bandes correspondant au complexe **1** diminuent d'intensité au cours du temps au profit de deux nouvelles bandes à 389 nm et 680 nm qui elles-mêmes diminuent ensuite d'intensité au profit d'une bande à 511 nm. Le comportement observé ici ressemble fortement à celui de la réaction de **1** avec 1 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$  (isolé) (Fig. III-24). En revanche, la réaction ici semble être plus lente.

Ainsi, il n'est pas nécessaire d'isoler les sels  $\text{A.X}^-$  et ils peuvent être synthétisés *in situ*. Néanmoins, il est impossible de séparer les complexes doublement oxydés formés, des sels de  $\text{NaBArF}_4$ ,  $\text{TBABF}_4$ ,  $\text{TBACl}$  et  $\text{TBABr}$  en raison de leur solubilité dans les mêmes solvants organiques et l'insolubilité de  $\text{NaBArF}_4$ ,  $\text{TBABF}_4$ ,  $\text{TBACl}$  et  $\text{TBABr}$  dans *n*-hexane, qui est utilisé pour séparer le sous-produit dibenzothiophène (soluble dans *n*-hexane) des complexes formés (insolubles dans *n*-hexane).

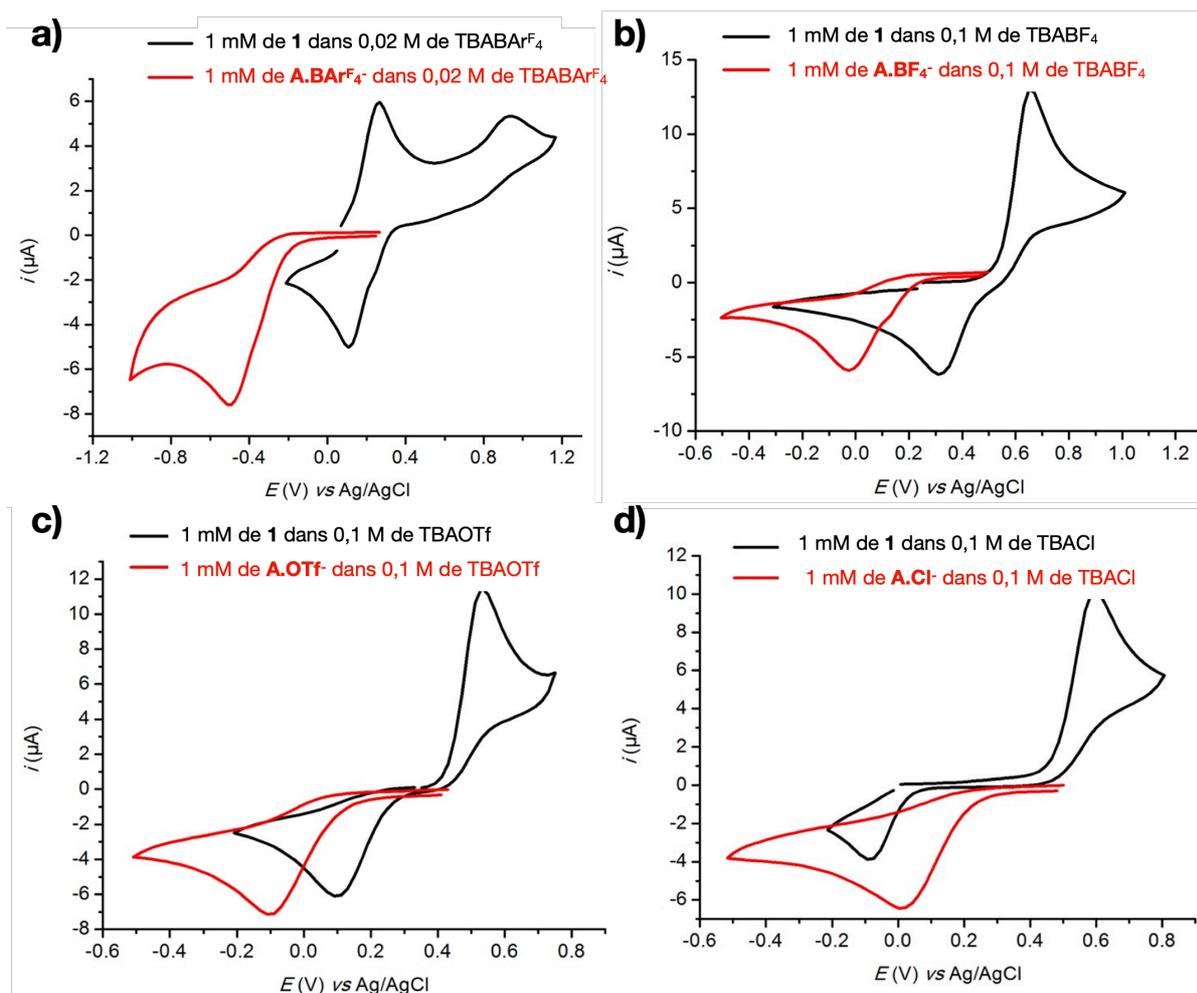


**Fig. III-32.** Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis *ex-situ* de 1 équiv. de **A.OTf** en présence de 10 équiv. de  $\text{NaBARF}_4$ , auquel est ajouté **1** ( $2,3 \times 10^{-5}$  M). La réaction a été effectuée dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé (durée de l'expérience 12 h, sous agitation). 10 microlitres de solution ont été dilués dans 2,5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour chaque prélèvement.

### III.3.6. Transferts électroniques en sphère interne ou externe ?

Le traitement de **1** avec 2 équiv. des sels  $\mathbf{A.X}^-$  conduit à l'oxydation du complexe de nickel quel que soit le contre-anion utilisé sur l'agent oxydant, bien que les analyses de CV de tous les dérivés  $\mathbf{A.X}^-$  (Fig. III-33) montrent que la réaction n'est ni thermodynamiquement favorable ni cinétiquement favorable. En effet, la plupart des oxydants  $\mathbf{A.X}^-$  préparés présentent une vague de réduction irréversible à un potentiel proche de 0 V (0,03 V vs Ag/AgCl pour  $\mathbf{A.PF}_6^-$ , -0,025 V vs Ag/AgCl pour  $\mathbf{A.BF}_4^-$ , -0,1 V vs Ag/AgCl pour  $\mathbf{A.OTf}^-$  et -0,01 V vs Ag/AgCl pour  $\mathbf{A.Cl}^-$ , Fig. III-11) et le dérivé  $\mathbf{A.BARF}_4^-$ , est encore plus difficile à réduire avec un pic de potentiel de réduction à -0,5 V vs Ag/AgCl (Fig. III-11a). Cela suggère qu'un SET (transfert monoélectronique) devrait se produire par un processus de sphère interne.

Le fait que  $\mathbf{A.BARF}_4^-$  se réduise à un potentiel plus bas que les autres sels  $\mathbf{A.X}^-$  ( $X = \text{BF}_4, \text{OTf}, \text{Cl}$  et  $\text{PF}_6$ ) n'est pas la raison pour laquelle il y a qu'un seul équivalent de  $\mathbf{A.BARF}_4^-$  qui réagit sur les 2 équivalents ajoutés (Fig. III-20) mais c'est une conséquence de l'ordre normal des potentiels de **1** en présence de  $\text{BARF}_4^-$ . Ceci est démontré par le fait que  $\mathbf{A.PF}_6^-$  se réduit à peu près au même potentiel que les autres sels  $\mathbf{A.X}^-$  ( $X = \text{BF}_4, \text{OTf}$  et  $\text{Cl}$ ) mais il y a qu'un seul équivalent de  $\mathbf{A.PF}_6^-$  qui réagit sur les 2 équivalents ajoutés (Fig. III-30). C'est à cause de la compression des potentiels de **1** en présence des anions  $\text{PF}_6^-$  que le 2<sup>nd</sup> équivalent de  $\mathbf{A.PF}_6^-$  ne réagit pas.



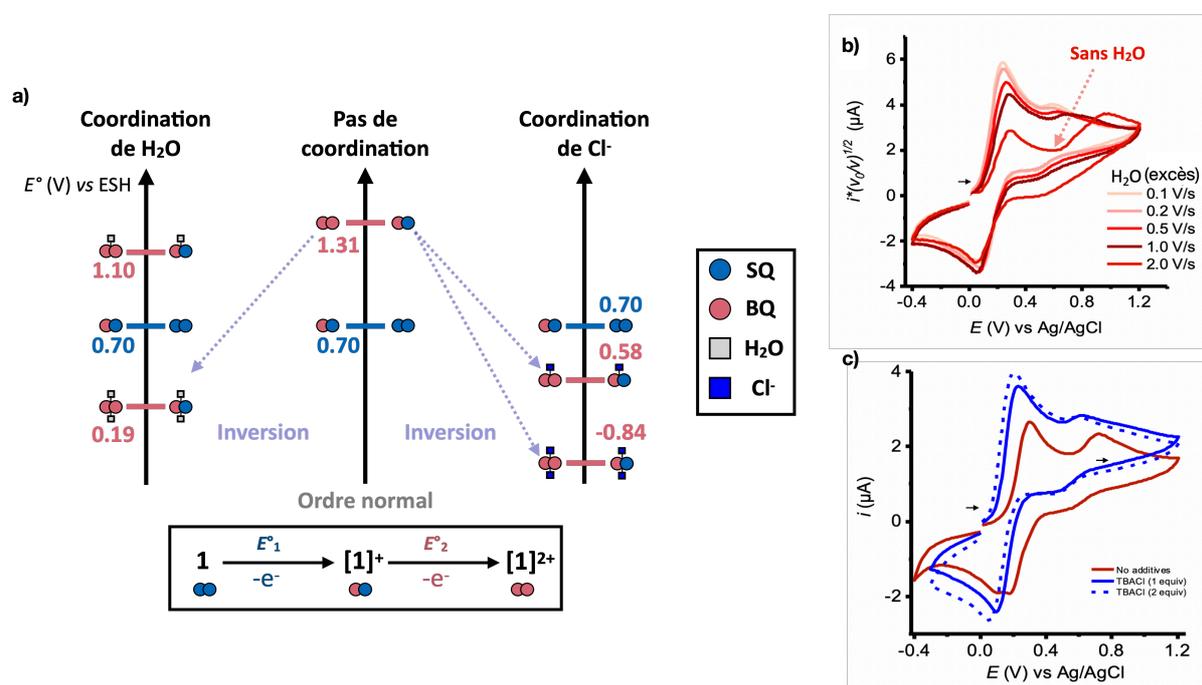
**Fig. III-33.** Voltammogrammes cycliques dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé et à 298 K de : **a)** 1 mM de complexe **1**, 0,02 M de  $\text{TBABArF}_4$  (sat) à 1 V/s (3000  $\Omega$ , plage de courant 10  $\mu\text{A}$ ) (noir). 1 mM de  $\text{A.BArF}_4^-$ , 0,02 M de  $\text{TBABArF}_4$  (sat) à 1 V/s (2100  $\Omega$ , plage de courant 100  $\mu\text{A}$ ),  $E_p = -0,500$  V vs Ag/AgCl (rouge). ; **b)** 1 mM de complexe **1**, 0,1 M de  $\text{TBABF}_4$  à 1 V/s (3650  $\Omega$ , plage de courant 10  $\mu\text{A}$ ) (noir). 1 mM de  $\text{A.BF}_4^-$ , 0,1 M de  $\text{TBABF}_4$  à 1 V/s (200  $\Omega$ , plage de courant 100  $\mu\text{A}$ ),  $E_p = -0,025$  V vs Ag/AgCl (rouge). ; **c)** 1 mM de complexe **1**, 0,1 M de  $\text{TBAOTf}$  à 1 V/s (3800  $\Omega$ , plage de courant 10  $\mu\text{A}$ ) (noir). 1 mM de  $\text{A.OTf}^-$ , 0,1 M de  $\text{TBAOTf}$  à 1 V/s (1400  $\Omega$ , plage de courant 1 mA),  $E_p = -0,100$  V vs Ag/AgCl (rouge). ; **d)** 1 mM de complexe **1**, 0,1 M de  $\text{TBACl}$  à 1 V/s (5100  $\Omega$ , plage de courant 10  $\mu\text{A}$ ). 1 mM de  $\text{A.Cl}^-$ , 0,1 M de  $\text{TBACl}$  à 1 V/s (200  $\Omega$ , plage de courant 100  $\mu\text{A}$ ),  $E_p = -0,010$  V vs Ag/AgCl (rouge).

### III.4. Effet de la coordination de Cl et de $\text{H}_2\text{O}$ sur l'ordre des potentiels de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$

#### III.4.1. Rationalisation par DFT

Nous nous intéressons dans cette section à la raison derrière la vague biélectronique observée pour **1** en présence de  $\text{TBACl}$ ,  $\text{TBABr}$ ,  $\text{TBAOTf}$  et  $\text{TBABF}_4$ . Pour cela, des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été menés par Dr. Jules Schleinitz (sous la direction du Dr. Laurence Grimaud) et Dr. Ilaria Ciofini afin d'estimer l'influence de ces contre-ions sur les potentiels d'oxydation (Fig. III-34a). En l'absence des contre-ions, les deux potentiels d'oxydation calculés pour  $[\mathbf{1}]^+/\mathbf{1}$  et  $[\mathbf{1}]^{2+}/[\mathbf{1}]^+$  sont  $E_1^\circ = 0,70$  V vs ESH et  $E_2^\circ = 1,31$  V vs ESH, respectivement. Ceci correspond à un ordre normal des potentiels ( $E_2^\circ > E_1^\circ$ ). Néanmoins, la présence des contre-ions/ligands pouvant se coordonner au centre métallique induit une modification des propriétés redox du complexe. Lorsque l'on considère  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$  comme des contre-ions, le potentiel de 1<sup>ère</sup> oxydation calculés  $E_1^\circ$  pour  $[\mathbf{1}]^+/\mathbf{1}$  reste le même

(0,70 V vs ESH). En revanche, une image complètement différente émerge pour le potentiel de 2<sup>ème</sup> oxydation. Dans le cas de BF<sub>4</sub><sup>-</sup> et OTf<sup>-</sup>, des molécules d'eau peuvent se coordonner au centre de nickel comme le montre les structures RX de [1](OTf)<sub>2</sub> et [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Schéma III-6). Le potentiel de 2<sup>ème</sup> oxydation diminue de E°<sub>2</sub> = 1,31 V à 1,10 V vs ESH avec la coordination d'une seule molécule d'eau, dans ce cas, les potentiels sont toujours ordonnés. Les potentiels s'inversent avec la coordination de deux molécules d'eau qui diminue E°<sub>2</sub> à 0,19 V vs ESH signifiant que l'étendue de l'inversion ΔE° = 510 mV dans ce cas. Comme le montre la structure RX de [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] (Schéma III-7), les chlorures se lient au Ni. Si un seul chlorure est lié, le deuxième potentiel d'oxydation E°<sub>2</sub> est diminué de 73 mV (E°<sub>2</sub> = 0,58 V vs ESH), tandis que la coordination de deux chlorures diminue E°<sub>2</sub> de 2150 mV (E°<sub>2</sub> = -0,84 V vs ESH). Les deux cas entraînent une inversion des potentiels. Ces calculs établissent une tendance générale montrant que la présence d'un ligand affecte clairement l'ordre des potentiels ainsi que l'étendue de l'inversion. Ces résultats sont en accord avec ceux de Chung *et al.* qui observent le décalage du 2<sup>ème</sup> couple redox après ajout de **30** à **29** (Schéma I-8).<sup>81</sup>



**Fig. III-34. a)** Potentiels d'oxydation calculés par DFT vs HSE. ; **b)** CV du complexe **1** (1 mM) enregistré dans une solution CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contenant 0,02 M de TBABAr<sup>F</sup><sub>4</sub> à 298 K, auquel est ajouté d'un excès d'eau avec plusieurs vitesses de balayage (0,1 à 2 V/s) -tracé d'intensité normalisée par rapport à la vitesse de balayage- ; **c)** CV du complexe **1** (1 mM) enregistré dans une solution CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contenant 0,02 M de TBABAr<sup>F</sup><sub>4</sub> à 298 K, auquel est ajouté des quantités croissantes de chlorures à 0,1 V/s. (Conditions : électrode de carbone vitreux de 1 mm ; Pt ; potentiels référencés vs Ag/AgCl (KCl 3 M)).

Afin de confirmer ces résultats, la CV de 1 mM de **1** en présence de 0,02 M de TBABAr<sup>F</sup><sub>4</sub> a été réalisée avec l'ajout d'un excès de H<sub>2</sub>O (Fig. III-34b) et de 2 équiv. de TBACl (Fig. III-34c). Avant ajout d'additifs, les CV comportent 2 vagues chacune à 1 e<sup>-</sup> vers 0,2 V et 0,85 V vs Ag/AgCl. Lors de l'ajout d'un excès de H<sub>2</sub>O, la 2<sup>ème</sup> vague qui est vers 0,85 mV vs Ag/AgCl diminue d'intensité et la 1<sup>ère</sup> vague vers 0,2 V vs Ag/AgCl augmente d'intensité (Fig. III-34b). Ceci confirme que l'ajout de H<sub>2</sub>O permet de passer d'un ordre normal à une inversion des potentiels et que le complexe **1** avant l'ajout de H<sub>2</sub>O possède un ordre normal en présence de BAr<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup>. Ceci signifie que BAr<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup> joue le rôle de protecteur et que c'est grâce à son encombrement stérique que les molécules ne se coordinent pas au Ni contrairement à OTf<sup>-</sup> et BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. La coordination de H<sub>2</sub>O a été forcée ici par l'ajout d'un excès de H<sub>2</sub>O. De plus, nous remarquons que d'après les résultats obtenus dans les Chapitres II et III, l'ordre normal des potentiels est obtenu en présence d'anions encombrés et faiblement coordonnant tels que HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub><sup>-</sup>, BAr<sup>F</sup><sub>5</sub><sup>-</sup> (compression) et PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (compression). Catteneo *et al.* ont aussi montré que [1,2]-dithiino-[4,3-*b*:5,6-*b'*]-dipyridine a

initialement un ordre normal des potentiels avec  $E^\circ_1 = -1,20 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  et  $E^\circ_2 = -1,38 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  et qu'en présence d'eau, la forme intermédiaire se protone causant une diminution du  $E^\circ_2$  à  $-1,13 \text{ V vs Fc}^{+/0}$  et donc une inversion des potentiels.<sup>4</sup> Le passage d'un ordre normal des potentiels à une inversion des potentiels grâce à la coordination de ligands aquo  $\text{H}_2\text{O}$  n'a pas été décrite auparavant.

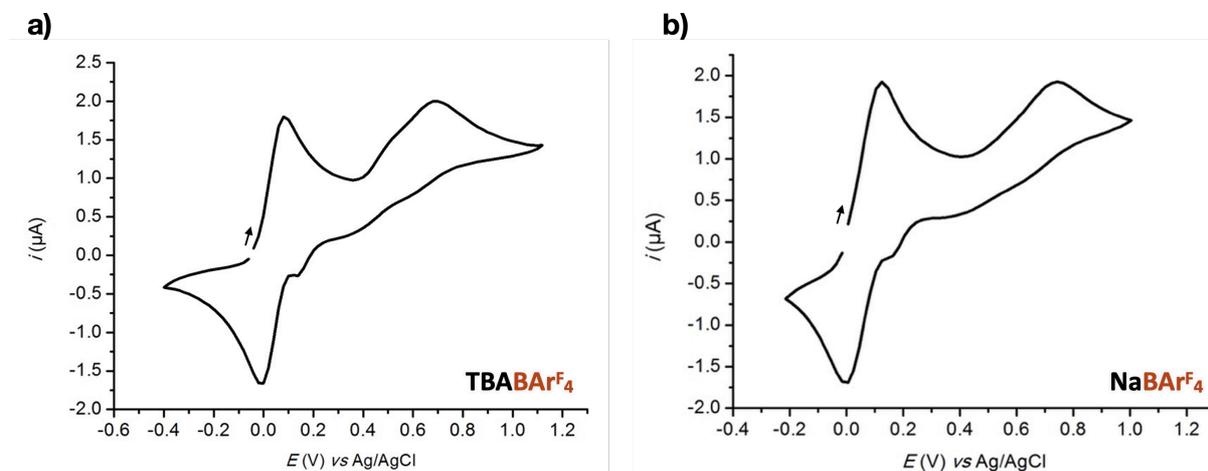
Le même comportement qu'obtenu en présence de  $\text{H}_2\text{O}$  est observé lors de l'ajout de 2 équiv. de TBACl (Fig. III-34c). Après l'ajout de 1 équiv. de TBACl, la 2<sup>ème</sup> vague vers  $0,85 \text{ mV vs Ag/AgCl}$  diminue d'intensité au profit de la 1<sup>ère</sup> vague vers  $0,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ . Ce comportement est d'autant plus prononcé avec l'ajout d'un 2<sup>nd</sup> équivalent de TBACl. Ces observations sont en accord avec les calculs DFT précédents et avec les résultats obtenus avec  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$  (Fig. III-10),  $\text{A.Cl}^-$  (section III.3.2.2.) et le mélange équimolaire  $\mathbf{1} + [\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (Fig. II-10b), qui confirment l'inversion des potentiels de  $\mathbf{1}$  en présence d'anion  $\text{Cl}^-$ .

Comme dans l'étude de  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtc})_2$  par le groupe de B. H. Farnum (Schéma III-3),<sup>25</sup> nous pouvons aussi attribuer l'inversion des potentiels au changement structural et donc au passage d'une géométrie plan carré à une géométrie octaédrique. La géométrie plan carré de  $\mathbf{1}$  est liée à la délocalisation des ligands SQ et leur couplage au  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de configuration  $d^8$  qui donne une structure plan carré fortement résistante à la coordination axiale. Dans le cas où l'ordre normal est observé, après l'oxydation de  $\mathbf{1}$  à  $2 e^-$ , le complexe reste plan carré en présence d'anion non-coordinants et encombrants et il n'y a pas de changement structural. Dans le cas où l'inversion est observée,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$  se coordinent au Ni et dans ce cas nous passons d'un complexe plan carré ( $\mathbf{1}$ ) à un complexe octaédrique ( $[\mathbf{1}]^{2+}$ ), il y a donc un changement structural.

En plus de la coordination de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Cl}^-$ , l'effet de l'appariement des ions (voir section I.2.) entre  $[\mathbf{1}]^+$ ,  $[\mathbf{1}]^{2+}$  et  $\text{BAr}^{\text{F}_4^-}$ ,  $\text{BAr}^{\text{F}_5^-}$ ,  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$  joue un rôle sur l'ordre des potentiels. Pour un processus anodique, plus l'effet de l'appariement des ions est grand, plus  $\Delta E^\circ$  augmente (plus les potentiels s'inversent). Cet effet est plus marqué en présence d'anions coordinants qu'en présence d'anions non-coordinants.<sup>27</sup> En effet, d'après les calculs DFT dans la Fig. III-34a, le plus petit  $\Delta E^\circ$  est obtenu en présence de  $\text{BAr}^{\text{F}_4^-}$  (anion non-coordinant) avec  $\Delta E^\circ = -610 \text{ mV}$  (ordre normal), et le plus grand  $\Delta E^\circ$  est obtenu en présence de  $\text{Cl}^-$  (anion coordinant) avec  $\Delta E^\circ = 1,54 \text{ V}$  (inversion des potentiels). La CV de  $\mathbf{1}$  a été enregistrée dans  $\text{NaBAr}^{\text{F}_4}$  et  $\text{TBABAr}^{\text{F}_4}$  en tant que sels de fond (Fig. III-35) et dans les deux cas le complexe possède un ordre normal des potentiels avec les mêmes deux vagues à  $1 e^-$  chacune. Contrairement à l'effet remarquable que joue l'anion sur l'ordre des potentiels lors d'un processus anodique, le cation n'a pas, voire très peu d'effet comme le montre Fig. III-35. Ceci signifie que si les cations ( $\text{Na}^+$  et  $\text{TBA}^+$ ) sont remplacés par d'autres molécules (ferrocénium, réactif Umemoto, etc...), le complexe en présence d'un anion donné devrait garder les mêmes propriétés qu'observé dans les CV (inversion vs compressions vs ordre normal) et que nous pourrions transposer ce concept en utilisant des oxydants chimiques. Ce qui été le cas dans les Chapitres II et III.

Il est possible de remonter à la valeur de l'étendue de l'inversion  $\Delta E^\circ$  soit en déterminant la concentration de l'intermédiaire générée à partir d'un mélange équimolaire de la forme réduite et doublement oxydée mais ceci n'est valable que pour des petits degré d'inversion  $\Delta E^\circ$ ,<sup>1,2</sup> soit par simulation des CV<sup>4,6,13,51</sup> ou bien à l'aide des calculs DFT.<sup>13</sup> Les études menées en collaboration avec le Dr. Christophe Léger et Dr. Vincent Fourmond expliquées dans le Chapitre II (section II.2.) montrent que la simulation des CVs ne permet pas d'obtenir des valeurs correctes pour de grandes étendues d'inversion. L'étendue maximale de l'inversion des potentiels  $\Delta E^\circ$  est calculée par DFT pour  $\mathbf{1}$  en présence des ligands chlorures ( $\Delta E^\circ = 1,54 \text{ V}$ ). De plus, la RPE du mélange équimolaire  $\mathbf{1} + [\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (Fig. II-10b) est en accord avec une large étendue d'inversion des potentiels avec un  $\Delta E^\circ > 140 \text{ mV}$ , et les simulations des CV de  $\mathbf{1}$  en présence de TBACl montrent que  $\Delta E^\circ > 90 \text{ mV}$  (dans le cas de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ ,  $\Delta E^\circ < -90 \text{ mV}$  car le complexe se réduit) (Fig. II-4). Cette valeur de  $\Delta E^\circ = 1,54 \text{ V}$  est au-dessus des valeurs les plus élevées observées dans la littérature. Dans les systèmes biologiques, la

flavine dans l'enzyme bifurquante Nfn-1 présente une inversion des potentiels de 1,25 V (Fig. I-7),<sup>52</sup> alors que, dans les molécules synthétiques, la dithiine possède l'étendue d'inversion la plus élevée (1,3 V) et a été utilisée par le groupe de Wenger pour concevoir un système synthétique permettant d'accumuler les charges par photoirradiation (Schéma III-2).<sup>5</sup> Ceci signifie que **1** en présence de Cl<sup>-</sup> et [Ni<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] possèdent désormais la valeur de l'étendue la plus élevée dans la littérature.



**Fig. III-35.** Voltammogrammes cycliques de : **a)** **1** (1 mM) enregistré dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec 0,02 M de TBABArF<sub>4</sub> (sat) comme sel support à une vitesse de balayage de 0,1 V/s à 298 K (5000 Ω, 10 µA). ; **b)** **1** (1 mM) enregistré dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec 0,02 M de NaBArF<sub>4</sub> (sat) comme sel support à une vitesse de balayage de 0,1 V/s à 298 K (4000 Ω, 10 µA). Conditions : électrode de carbone vitreux de 1 mm ; Pt ; potentiels référencés vs Ag/AgCl. La flèche indique la direction du balayage initiale.

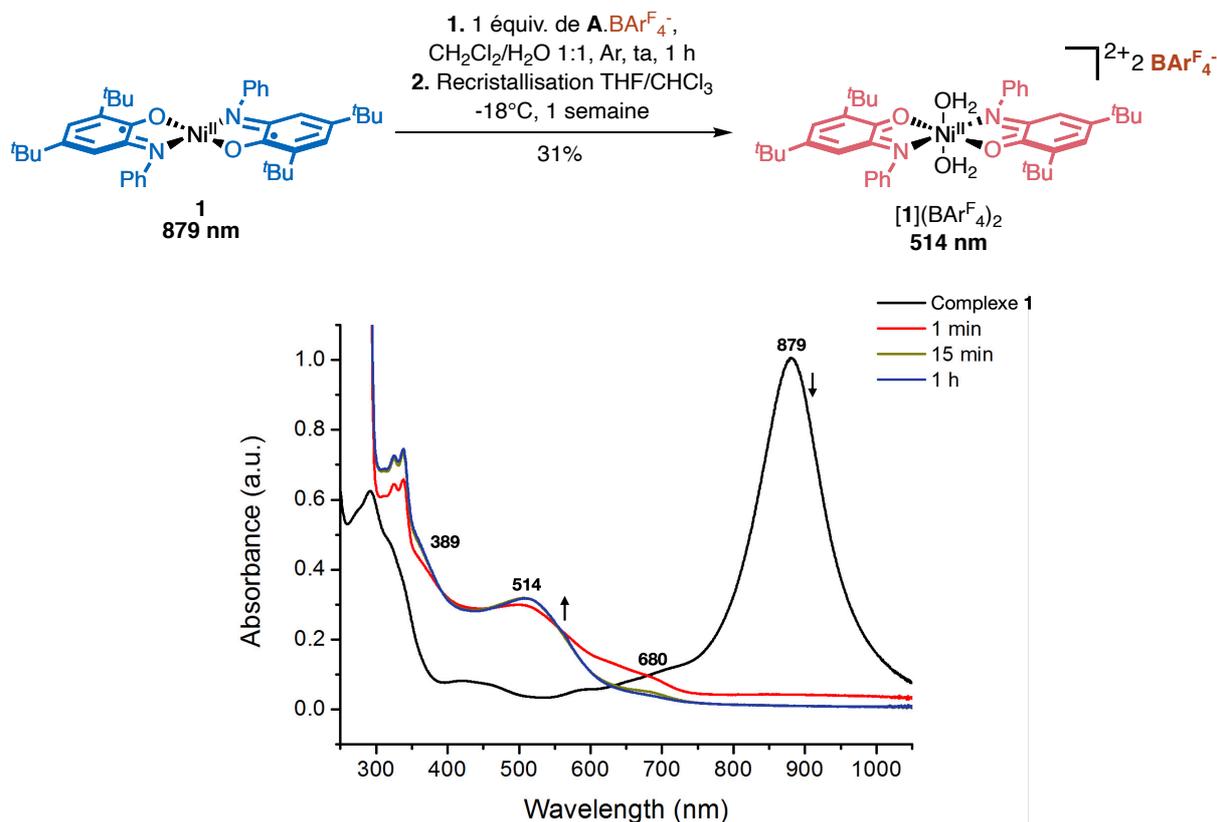
### III.4.2. Influence de l'eau sur l'ordre des potentiels et le transfert de radicaux CF<sub>3</sub> sur Ni(SQ)<sub>2</sub> avec A.BArF<sub>4</sub><sup>-</sup>

Les calculs DFT (Fig. III-34, section III.4.1.) montrent que s'il n'y avait pas de coordination de ligands sur le centre métallique, les potentiels seraient ordonnés. En revanche, la présence d'eau dans le milieu résulterait en la coordination de molécules d'eau sur le nickel induisant une inversion des potentiels. Afin de vérifier cette hypothèse, la réaction de **1** avec 1 équiv. de A.BArF<sub>4</sub><sup>-</sup> a été effectuée dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 1:1. Le spectre d'absorption UV-Vis (Fig. III-36) montre que la bande d'absorption de **1** à 879 nm diminue complètement au bout de 15 min comparé à 3 h sans l'ajout d'eau (Fig. III-24). La réaction est terminée au bout d'une heure avec la formation d'une bande à 514 nm. Cette bande peut soit correspondre à la formation de [**1**](BArF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> si les potentiels sont inversés, ou [Ni<sup>III</sup>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>]BArF<sub>4</sub> et/ou (Δ/Λ)-mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BArF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> si les potentiels sont ordonnés. Le profil du spectre UV-Vis dans la Fig. III-36 ressemble plus aux suivis UV-Vis de **1** en présence de A.OTf<sup>-</sup> (Fig. III-12b) et A.Cl<sup>-</sup> (Fig. III-15) que le suivi UV-Vis de **1** en présence de A.BArF<sub>4</sub><sup>-</sup> dans des conditions anhydres (Fig. III-24). De plus, la réaction est rapide, elle est terminée au bout d'une heure, alors que sans l'ajout d'eau, la réaction dure plus de 24 h. Ceci signifie que les potentiels s'inversent en présence d'eau et que la bande à 514 nm correspond à la formation de [**1**](BArF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Afin de confirmer cette hypothèse, le dichlorométhane a été évaporé, dibenzothiophène a été enlevé du brut de réaction par trituration dans *n*-hexane et le précipité de la trituration a été recristallisé par diffusion de phases dans THF/CHCl<sub>3</sub> à -18°C pendant une semaine. Des cristaux de [**1**](BArF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ont ensuite été récupérés avec un rendement de 31%.

Nous remarquons la présence des bandes l'intermédiaire (680 nm et 389 nm) à 1 min et 15 min de réaction. Ces bandes sont de faibles intensités et sont présentes car l'eau et le dichlorométhane ne sont pas miscibles mais l'eau est miscible à hauteur de 2 g/100 mL à 20°C dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Il y a sûrement des réactions qui se sont effectuées en l'absence d'eau, ce qui explique la formation de l'intermédiaire

car les potentiels sont ordonnés dans des conditions anhydres, en présence de  $\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$ . Dans ce cas, le produit final de la réaction est  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4^-})_2$ .

En conclusion, en présence d'eau, la majorité des complexes **1** présents possèdent une inversion des potentiels et transfèrent  $2\text{e}^-$  pour former  $[\text{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4^-})_2$ . Les complexes **1** qui ne voient pas l'eau garde un ordre normal des potentiels. L'intermédiaire est formé et finit par générer  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4^-})_2$  d'après le mécanisme dans le Schéma III-12. La bande à 514 nm correspond donc majoritairement à  $[\text{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4^-})_2$  et mineurairement à  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4^-})_2$ .



**Fig. III-36.** Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis *ex-situ* du complexe **1** en présence de 1 équiv.  $\text{A.BAr}^{\text{F}_4^-}$ , dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  1:1 sous Ar à température ambiante. 10 microlitres de solution ont été dilués dans 2,5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour chaque prélèvement.

### III.5. Influence de l'ordre des potentiels de $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ sur l'oxydation des sels d'aryltrifluoroborates de potassium dans THF

Nous avons ensuite étudié l'effet de l'ordre des potentiels redox sur l'oxydation des sels d'aryltrifluoroborate de potassium **80** et **81** (Schéma III-13a). Le seul solvant qui solubilise **80** et **81** et le complexe **1** est THF. Les sels **80** et **81** ne sont complètement solubles qu'à reflux du THF ( $66^\circ\text{C}$ ). C'est pourquoi la réaction de **1** a d'abord été effectuée en présence de 2 équiv. de **80** et 2 équiv. de  $\text{A.X}^-$  ( $\text{X} = \text{OTf}, \text{Cl}$  et  $\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$ ) dans THF à  $66^\circ\text{C}$  (Schéma III-13b).

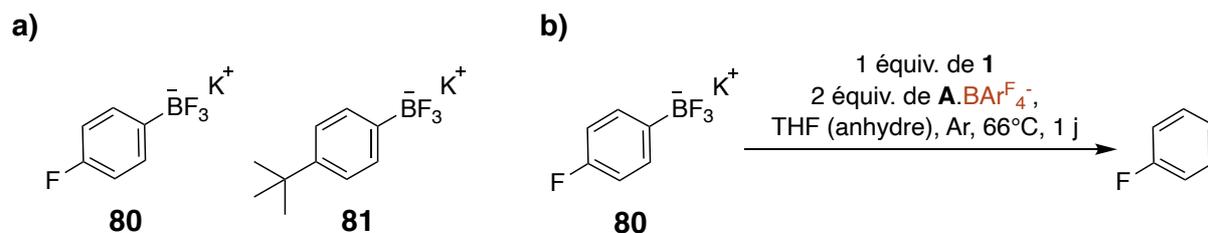
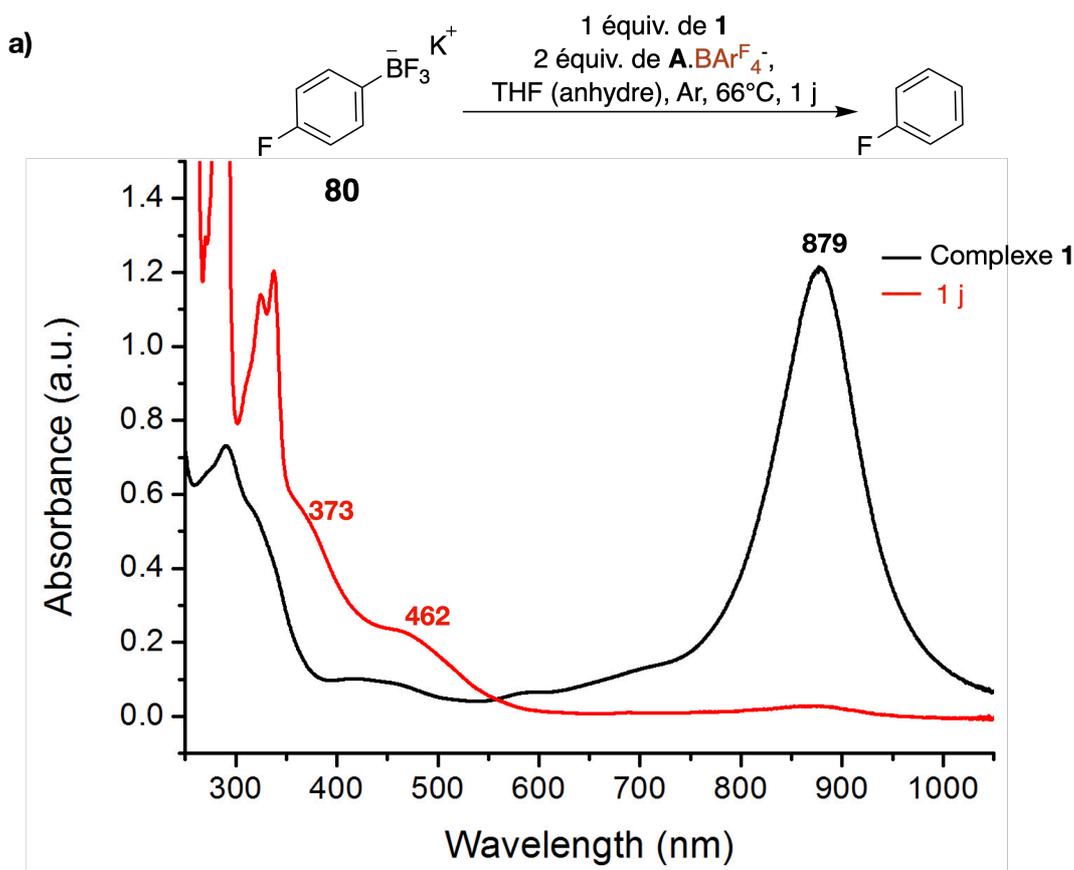
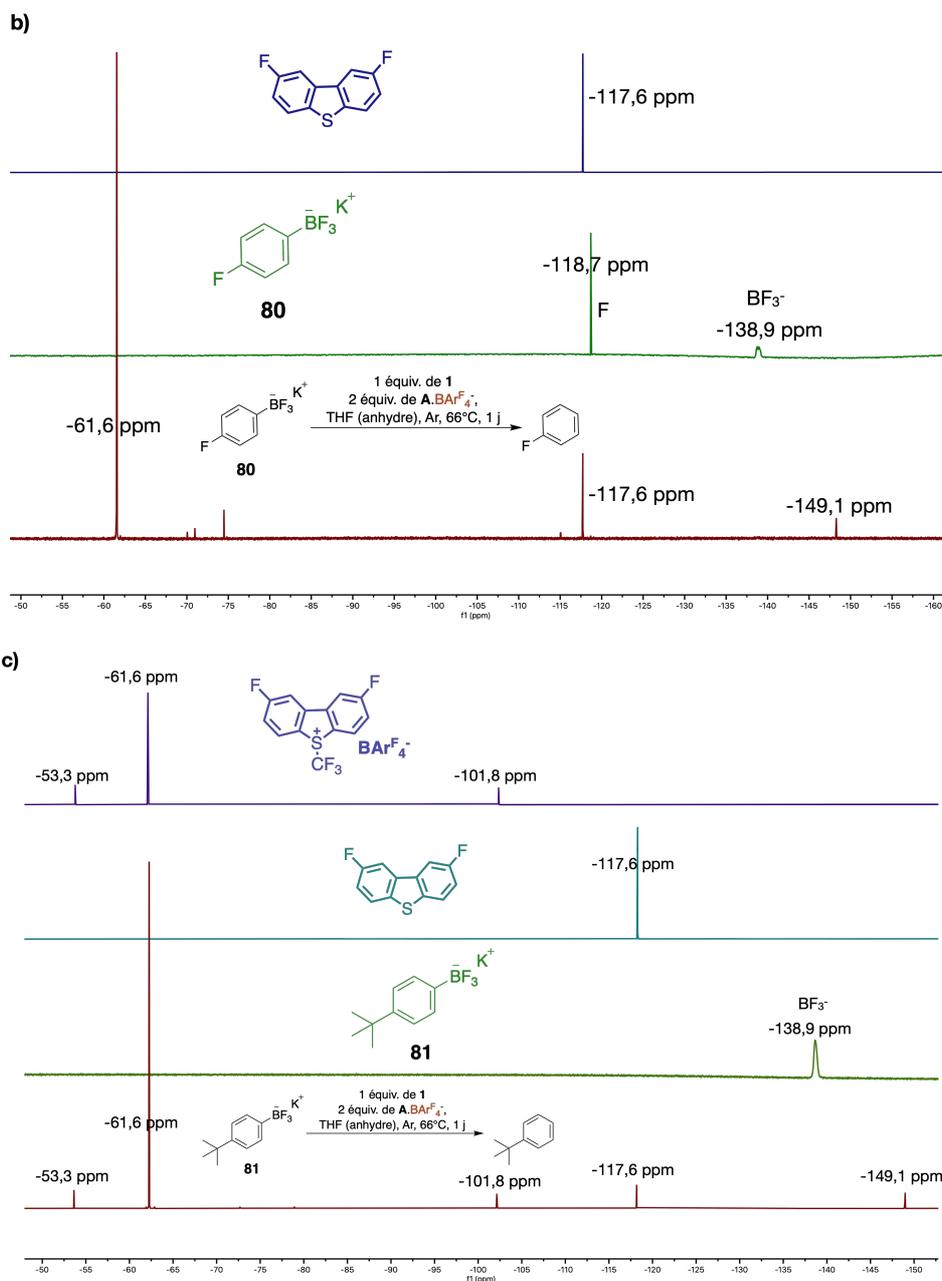


Schéma. III-13. a) Structure des sels d'aryltrifluoroborate de potassium **80** et **81**. ; b) réaction étudiée.

Le spectre UV-Vis de la réaction de **1** en présence de 2 équiv. de **80** et 2 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$  est représenté dans la Fig. III-37a. Ce dernier montre que la bande de **1** à 879 nm a diminué d'intensité au profit de de deux bandes à 373 nm et 462 nm au bout de 1 jour. Le spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du brut de cette réaction montre que **80** (-118,7 ppm et -138,9 ppm) a complètement réagi et les signaux du  $\text{BF}_3^-$  ont subi un décalage -138,9 ppm  $\rightarrow$  -149,1 ppm (Fig. III-37b, courbe rouge). Le produit issu de cette réaction n'a pas été trouvé lorsque nous évaporons le THF à la fin de la réaction. En revanche, un suivi de RMN  $^{19}\text{F}$  *in situ* dans un tube J. Young scellé a montré que le fluorobenzène est formé à l'issue de cette réaction. Ceci explique l'absence du signal du fluorobenzène dans le spectre RMN (Fig. III-37b) car THF a été évaporé et la température d'ébullition du fluorobenzène est de 85°C. De plus, la réaction a été effectuée à 66°C. Nous n'avons pas encore effectué de colonne chromatographie pour vérifier si l'adduit trifluorométhylé de **80** a été formé. Les signaux en RMN  $^{19}\text{F}$  de ce dernier ne sont pas lisibles dans la Fig. III-37b car ils sont attendus au même déplacement chimique que le signal de  $\text{BArF}_4^-$  (-61,6 ppm). Nous obtenons les mêmes résultats en présence de **81** (Fig. III-37c, courbe rouge).





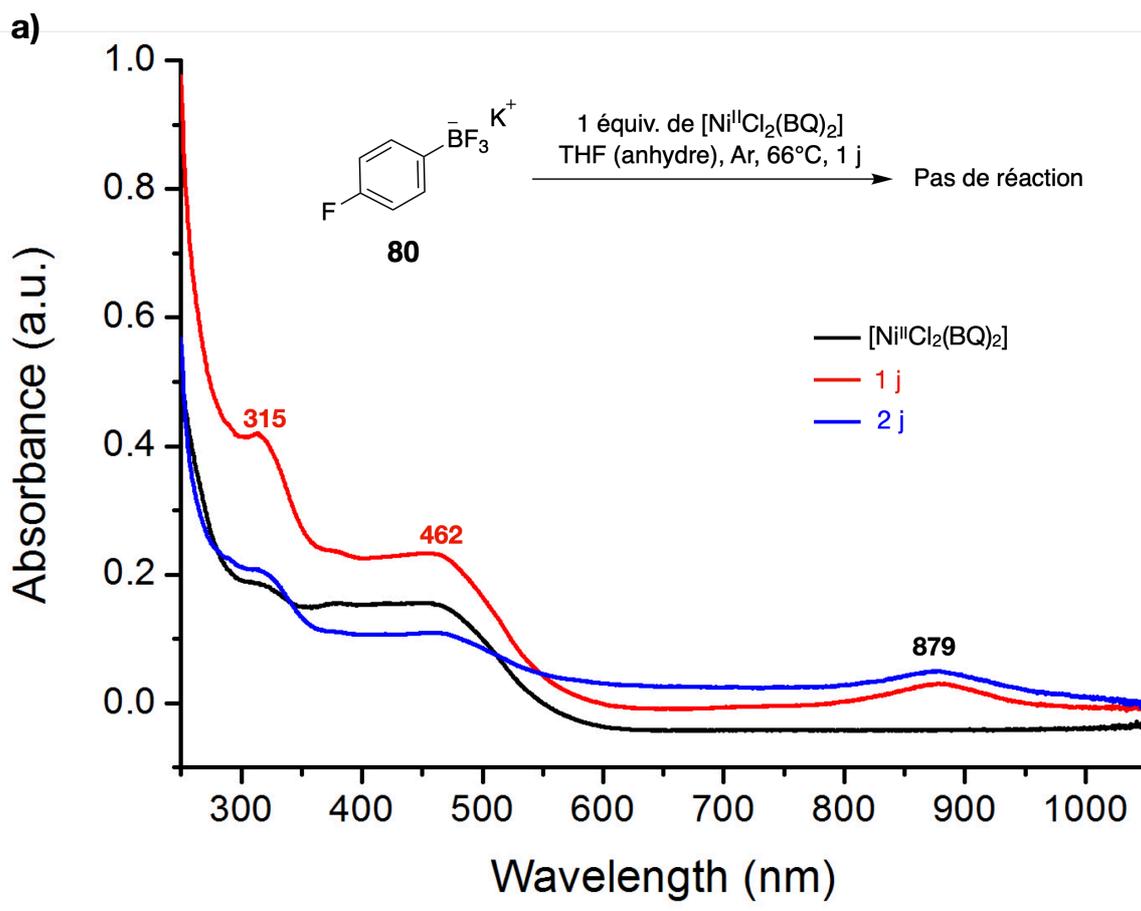
**Fig. III-37. a)** Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis de la réaction de **1** en présence de 2 équiv. de **80** et 2 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$  ; **b)** RMN  $^{19}\text{F}$  du sous-produit dibenzothiophène (DMSO- $d_6$ , 282 MHz, courbe violette), de **80** (DMSO- $d_6$ , 282 MHz, courbe verte) et de la réaction de **1** en présence de 2 équiv. de **80** et 2 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$  (DMSO- $d_6$ , 282 MHz, courbe rouge) ; **c)** RMN  $^{19}\text{F}$  de  $\text{A.BArF}_4^-$  (DMSO- $d_6$ , 282 MHz, courbe violette), du sous-produit dibenzothiophène (DMSO- $d_6$ , 282 MHz, courbe cyan), de **81** (DMSO- $d_6$ , 282 MHz, courbe verte) et de la réaction de **1** en présence de 2 équiv. de **81** et 2 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$  (DMSO- $d_6$ , 282 MHz, courbe rouge).

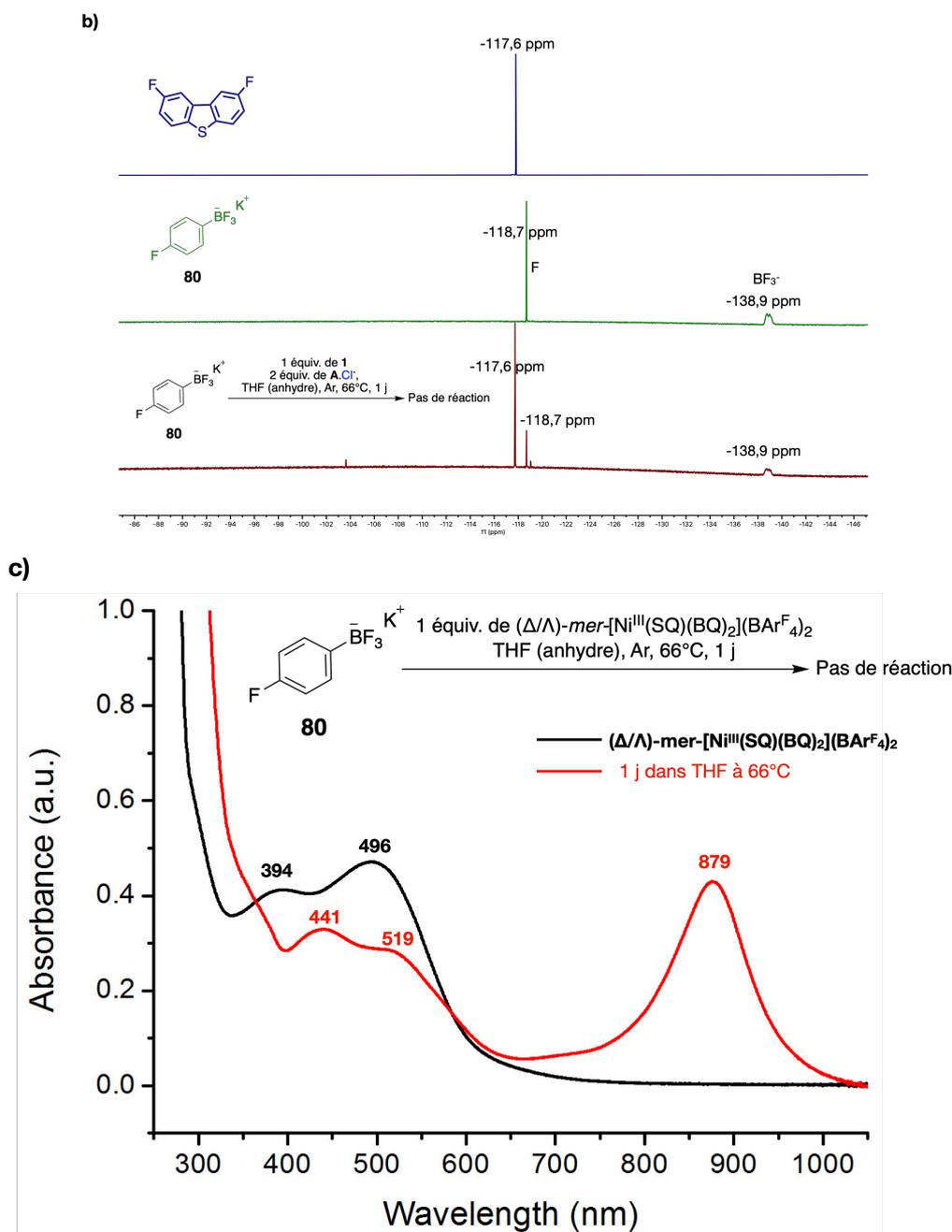
La molécule **80** ne réagit pas en présence de 1 équiv. de **1** et 2 équiv. de  $\text{A.Cl}$  ni  $\text{A.OTf}$  dans THF à 66°C (RMN  $^{19}\text{F}$  Fig. III-38b). Ces réactions devraient générer  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  et  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  respectivement. Afin de confirmer ceci, 1 équiv. de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  a été mis en présence de 2 équiv. de **80** dans THF à 66°C. Comme le montre le spectre UV-Vis de cette réaction (Fig. III-38a),  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (462 nm) est réduit en **1** (879 nm). En revanche, le spectre RMN  $^{19}\text{F}$  de cette réaction montre que **80** n'a pas réagi (Fig. III-38b). Ceci est aussi le cas à partir de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ . Nous avons remarqué que les complexes doublements oxydés se réduisent de manière spontanée dans THF car ils oxydent l'eau (voir la section IV.3.). Comme

le montre le spectre UV-Vis (Fig. III-38c) de la réaction de 1 équiv. de  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> en présence de 2 équiv. de **80** dans THF à 66°C, le complexe se réduit en **1** (879 nm) mais **80** ne réagit pas (confirmé par RMN <sup>19</sup>F). Ceci signifie que de  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> n'est pas responsable de l'oxydation de **80** et que nous n'avons pas besoin d'oxydant sacrificiel pour rendre cette réaction catalytique. En effet, nous avons ensuite diminué la charge du complexe **1** à 10 mol% et nous obtenons une conversion totale de **80** (Table III-12, entrée 7). Les résultats des expériences effectuées en présence de **80** sont résumés dans la Table III-12.

Entrée	Complexe	2 équiv. A.X <sup>-</sup> X =	Conversion de <b>80</b>
1	0 équiv. de <b>1</b>	/	0%
2	0 équiv. de <b>1</b>	OTf	0%
3	1 équiv. de <b>1</b>	OTf	0%
4	1 équiv. de <b>1</b>	Cl	0%
5	1 équiv. de <b>1</b>	BAR <sup>F</sup> <sub>4</sub>	100%
6	10 mol% de <b>1</b>	BAR <sup>F</sup> <sub>4</sub>	100%
7	1 équiv. $(\Delta/\Lambda)$ - <i>mer</i> - [Ni <sup>III</sup> (SQ)(BQ) <sub>2</sub> ](BAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	/	0%

**Table III-12.** Conditions utilisées pour les réactions d'oxydation de **80**. Les conversions ont été déterminées par RMN <sup>19</sup>F.





**Fig. III-38. a)** Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis de la réaction de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  en présence de 2 équiv. de **80** et 2 équiv. de  $\text{A}.\text{BARF}_4^-$ ; **b)** RMN  $^{19}\text{F}$  du sous-produit dibenzothiophène (DMSO- $d_6$ , 282 MHz, courbe violette), de **80** (DMSO- $d_6$ , 282 MHz, courbe verte) et de la réaction de **1** en présence de 2 équiv. de **80** et 2 équiv. de  $\text{A}.\text{Cl}^-$  (DMSO- $d_6$ , 282 MHz, courbe rouge).; **c)** Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis de la réaction de  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BARF}_4)_2$  en présence de 2 équiv. de **80** et 2 équiv. de  $\text{A}.\text{BARF}_4^-$ .

Afin de comprendre le mécanisme de la réaction, il faut identifier les complexes mises en jeu lorsque THF est utilisé comme solvant. Pour cela, nous avons suivi la réaction de **1** en présence de 1 équiv.  $\text{A}.\text{BARF}_4^-$  par spectroscopie UV-Vis (Fig. III-39) et par spectrométrie ESI-MS (Fig. III-40). Le spectre UV-Vis de cette réaction est différent de celui effectué dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Fig. III-24), en revanche, la spectrométrie ESI-MS montre que les mêmes espèces ( $[\text{1}]\text{BARF}_4^-$ ,  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{CF}_3(\text{BQ})_2]\text{BARF}_4^-$ ,  $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{CF}_3(\text{SQ})(\text{BQ})_2]\text{BARF}_4^-$ ,  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BARF}_4^-$  et  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BARF}_4)_2$ ) sont mises en jeu (Fig. III-40). Les complexes de nickel de haute valence sont généralement des oxydants forts. Nous suggérant que  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BARF}_4^-$  est responsable de l'oxydation de **80** et **81** et que THF/ $\text{H}_2\text{O}$  réduisent complètement les complexes oxydés en **1** qui se fait réoxyder par  $\text{A}.\text{BARF}_4^-$ , rendant ainsi le

processus catalytique (Schéma III-14). Nous observons donc une différence de réactivité en fonction de l'ordre des potentiels de **1**. Lorsque les potentiels sont inversés, l'oxydation de **80** et **81** n'a pas lieu et lorsqu'ils sont ordonnés, l'oxydation a lieu grâce à la génération du complexe de nickel de haute valence  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  qui est suffisamment oxydant pour réaliser cette transformation. De plus, nous avons montré ici le rôle d'un nickel de haute valence dans une transformation catalytique, ce qui est rare dans la littérature car ils sont difficiles à isoler.<sup>34</sup>

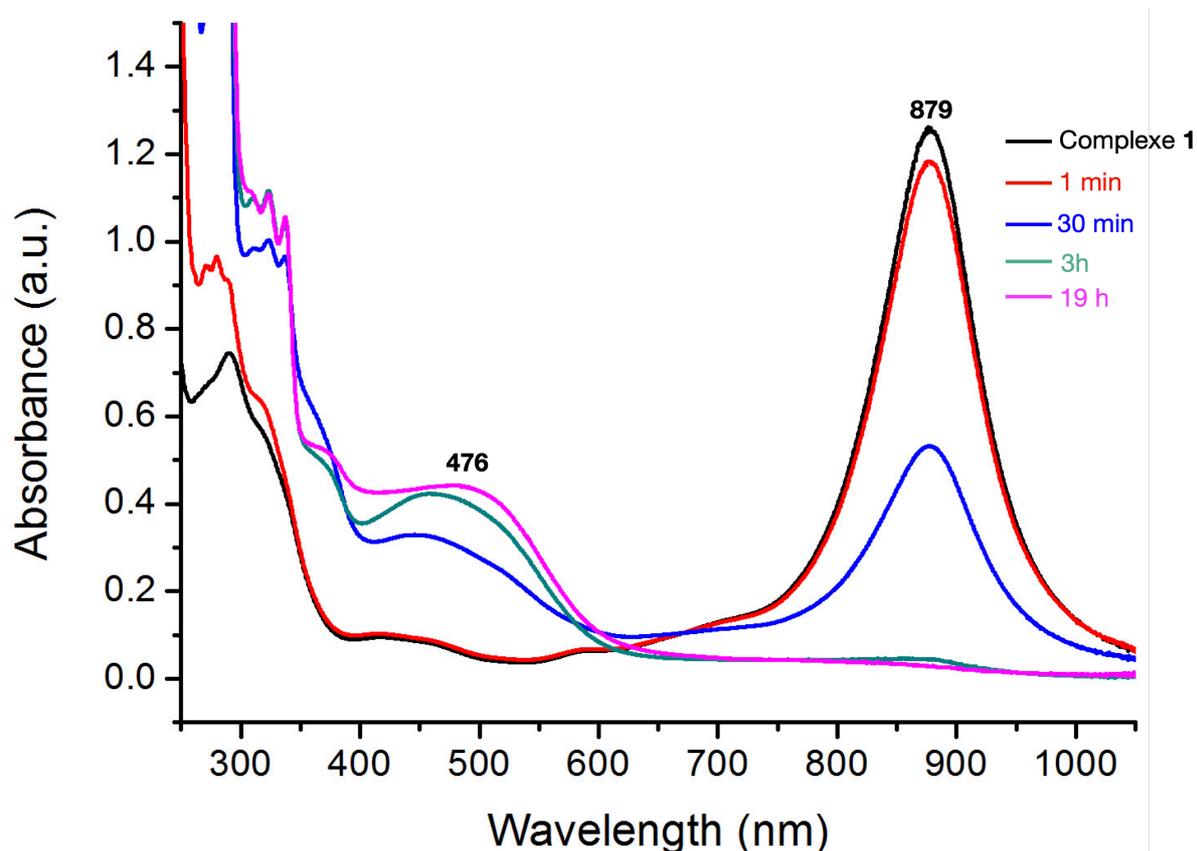
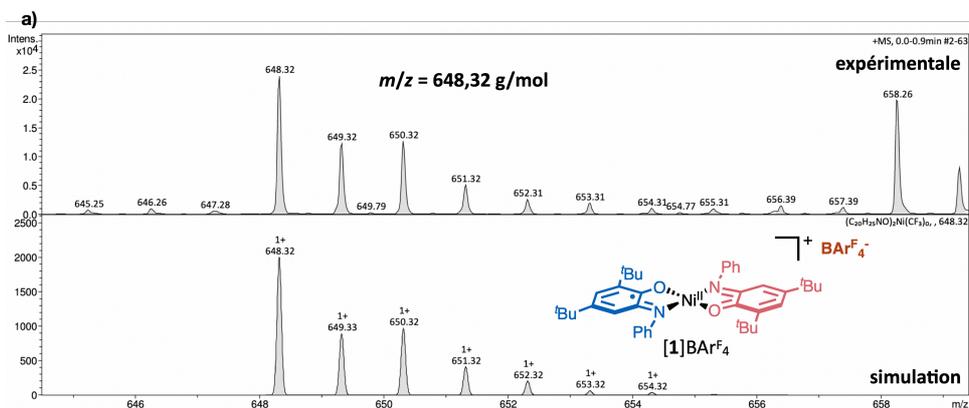
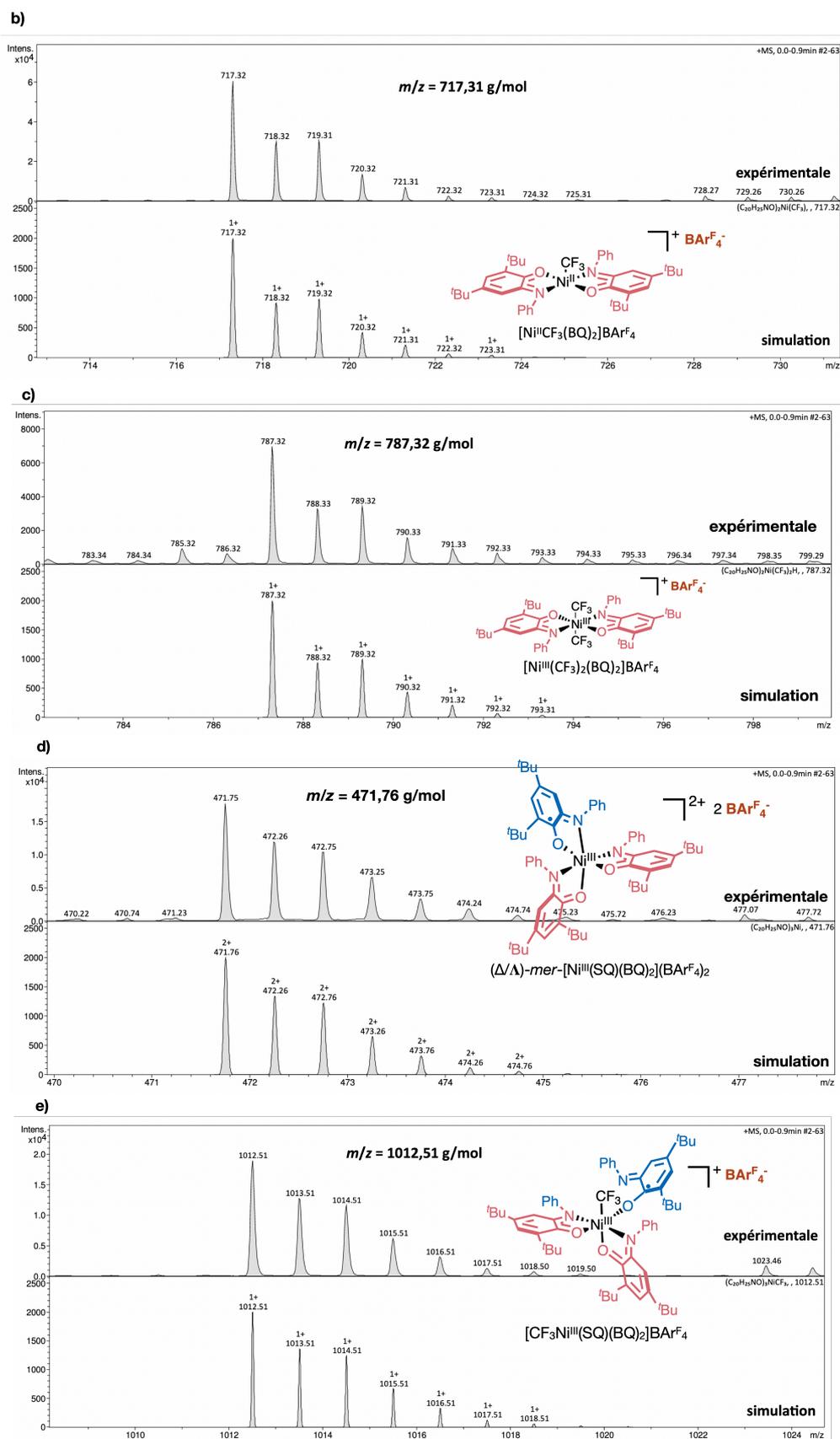


Fig. III-39. Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis *ex-situ* du complexe **1** en présence de 1 équiv.  $\text{A.BAR}^{\text{F}_4}$ , dans THF à 66°C. 10 microlitres de solution ont été dilués dans 2,5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour chaque prélèvement.





**Fig. III-40.** Spectres de masse (ESI-MS) après 1 h de réaction (**1** avec 1 équiv.  $\text{A} \cdot \text{BARF}_4^-$ ) dans THF anhydre dégazé à température ambiante. Les mêmes spectres sont trouvés après 3 h et 8 h de réaction. **a)** Spectre ESI-MS de  $[\text{1}] \text{BARF}_4^-$ ; **b)** Spectre ESI-MS de  $[\text{Ni}^{\text{II}} \text{CF}_3(\text{BQ})_2] \text{BARF}_4^-$ ; **c)** Spectre ESI-MS de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2] \text{BARF}_4^-$ ; **d)** Spectre HRMS de  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BARF}_4^-)_2$ ; **e)** Spectre ESI-MS de  $[\text{Ni}^{\text{III}} \text{CF}_3(\text{SQ})(\text{BQ})_2] \text{BARF}_4^-$ .

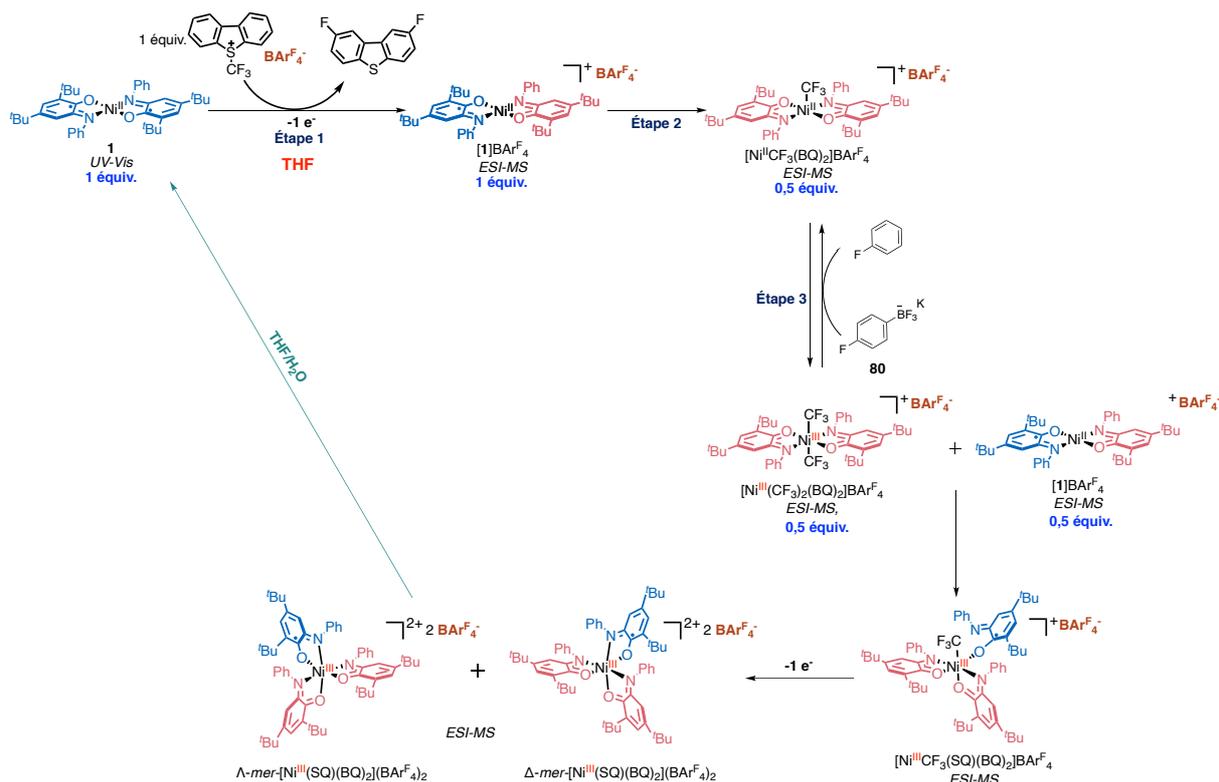
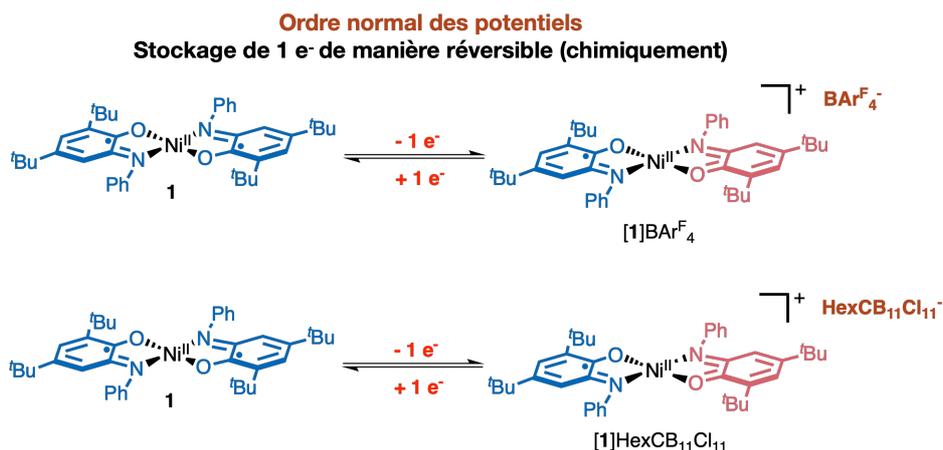


Schéma. III-14. Mécanisme proposé pour la réaction de **1** avec 1 équiv.  $\text{A.BArF}_4^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante pendant 24 h.

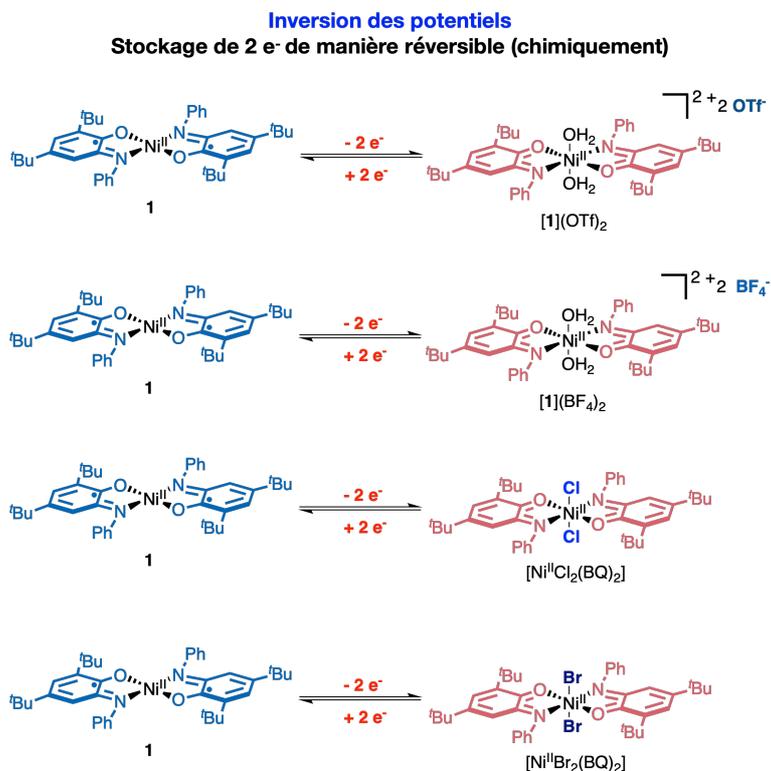
### III.6. Vers des systèmes de stockage multiélectronique avec $\text{Ni}(\text{SQ})_2$ et ses dérivés

Comme expliqué dans l'introduction, le stockage de plusieurs équivalents redox sous forme de trous ou d'électrons est d'une grande importance et possède des applications dans le domaine de la photosynthèse artificielle et les dispositifs de mémoire moléculaire.<sup>13</sup> L'accumulation de multiples charges dans une seule molécule n'est pas facile à réaliser car la majorité des molécules possèdent un ordre normal des potentiels ce qui fait que le 2<sup>nd</sup> transfert électronique est plus difficile que le 1<sup>er</sup>.<sup>9</sup> D'après les résultats obtenus dans les Chapitres II. et III., **1** possède un ordre normal des potentiels en présence de  $\text{BArF}_4^-$  et  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ceci signifie qu'en présence de ces contre-ions, **1** ne transférera qu'un seul électron (Schéma III-15), comme la plupart des molécules reportées dans la littérature.



**Schéma. III-15.** Influence des anions  $\text{BARF}_4^-$  et  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$  sur le nombre d'électron transféré de **1**.

En revanche, l'emploi de  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$  en tant que contre-ions, changent les propriétés électrochimiques de **1** et rendent ses potentiels redox inversés dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Par conséquent, l'inversion permet à **1** en présence de ces contre-ions dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  l'accumulation de 2 équivalents de trous ou aux complexes doublements oxydés  $[\text{1}](\text{X})_2$  l'accumulation de 2 équivalents d'électrons (Schéma III-16). L'inversion facilite donc le stockage de plusieurs équivalents redox car rend le 2<sup>nd</sup> transfert électronique plus facile que le 1<sup>er</sup>. De plus, les transferts électroniques à 2 e<sup>-</sup> (inversion) pour les complexes à base de métaux de transition 3d sont rares en raison de leurs tendances à passer par des transferts électroniques séquentielles à 1 e<sup>-</sup> (ordre normal).<sup>22</sup> Ici, les complexes possédant une inversion des potentiels sont à base de nickel qui est un métal 3d et c'est grâce aux ligands redox-actifs (SQ et BQ) que nous observons ce comportement d'inversion car les transferts électroniques sont centrés sur ces ligands.



**Schéma. III-16.** Influence des anions  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$  sur le nombre d'électrons transférés de **1**.

Le complexe **1** possède une compression des potentiels redox en présence de  $\text{BARF}_5^-$  et  $\text{PF}_6^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . En fonction de l'accepteur électronique avec lequel **1** réagit, il peut soit transférer 1 seul électron comme en présence de  $\text{A.PF}_6^-$  (section III.2.2.1.), ou deux électrons de manière séquentielle comme en

présence de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  (section III.4). Le système décrit ici montre que nous pouvons transférer/enlever les électrons sur **1** et ses dérivés de manière très contrôlée et que nous pouvons accumuler plusieurs équivalents redox (Schéma III-17).

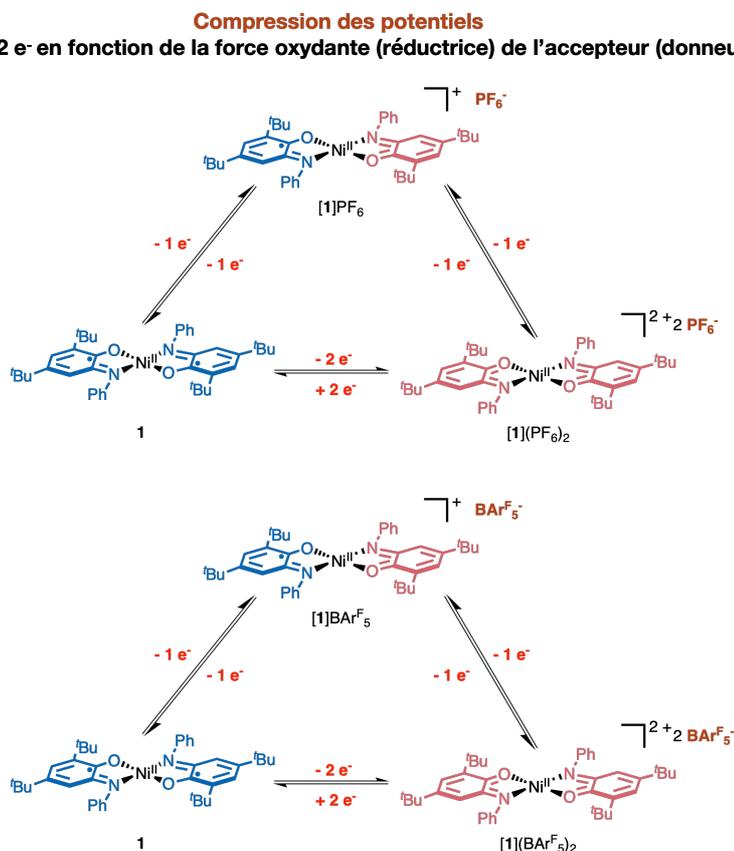


Schéma. III-17. Influence des anions  $\text{BARF}_5^-$  et  $\text{PF}_6^-$  sur le nombre d'électrons transférés de **1**.

### III.7. Conclusion

Dans le chapitre II, l'effet de l'anion sur l'ordre des potentiels de **1** a d'abord été étudié par voltammétrie cyclique dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé à température ambiante. Les études électrochimiques montrent que **1** possède deux vagues à 1 e<sup>-</sup> en présence de  $\text{BARF}_4^-$  donc forcément un ordre normal, mais une seule vague à 2 e<sup>-</sup> en présence  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$  qui correspondent soit à une inversion ou une compression des potentiels redox. L'absence de formation de l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{X}$  à partir des mélanges équimolaires de la forme réduite **1** et doublement oxydée  $[\mathbf{1}]\text{X}_2$  avec  $\text{OTf}^-$  et  $\text{Cl}^-$  comme contre-ions, est une preuve que l'inversion des potentiels a lieu (RPE et spectroscopie UV-Vis). Le mélange équimolaire **1** +  $[\mathbf{1}](\text{BARF}_4)_2$  permet de générer l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{BARF}_4$  mais les trois espèces **1**,  $[\mathbf{1}]\text{BARF}_4^-$  et  $[\mathbf{1}](\text{BARF}_4)_2$  sont en équilibre (RPE et spectroscopie UV-Vis). Dans le but d'isoler l'intermédiaire,  $[\mathbf{1}]\text{X}_2$  a été fonctionnalisé avec d'autres contre-ions non-coordinants tels que  $\text{BARF}_5^-$  et l'anion carborate  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$  qui est un dérivé de l'anion le moins coordonnant connu dans la littérature.<sup>29,30</sup> Les mélanges équimolaires **1** +  $[\mathbf{1}]\text{X}_2$  avec  $\text{BARF}_5^-$  et  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$  comme contre-ions ont donné le même résultat qu'en présence de  $\text{BARF}_4^-$  (spectroscopie UV-Vis). Ces résultats indiquent que **1** possède aussi un ordre normal en présence de ces contre-ions, mais ces derniers n'ont pas permis de pousser l'équilibre vers la formation totale de l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{X}$ . Une troisième tendance émerge en présence de  $\text{PF}_6^-$ , un mélange équimolaire en présence de ce contre-ion génère l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$  indiquant un ordre normal des potentiels. Cependant, **1** possède une vague biélectronique en présence de  $\text{TBAPF}_6$ , suggérant donc que **1** possède une compression des potentiels en présence de

PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (spectroscopie UV-Vis). Ces résultats indiquent la possibilité de contrôler l'ordre des potentiels de **1** en jouant sur son contre-ion. Le résumé des résultats obtenus est présenté dans la Table. III-13.

Expérience	Ordre normal des potentiels		Compression des potentiels		Inversion des potentiels			
	BAR <sub>4</sub> <sup>F-</sup>	HexCB <sub>11</sub> Cl <sub>11</sub> <sup>-</sup>	BAR <sub>5</sub> <sup>F-</sup>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	OTf <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<b>Électrolyse-RPE</b> 0,4 V vs pseudo Ag	Formation de [1]X	/	/	[1]X non-détection	[1]X est non-détection			
<b>Mélange équimolaire</b> 1 + [1](X) <sub>2</sub>	Formation de [1]X RPE, UV-Vis	Formation de [1]X UV-Vis	Formation de [1]X UV-Vis		[1]X non-détection RPE, UV-Vis	/	/	/
<b>Accepteur chimique</b> [Fe <sup>III</sup> Cp <sub>2</sub> ]X 0,49 V vs Ag/AgCl	Formation de [1]X non-réactif Transfert à 1 e <sup>-</sup> 1 → [1]X		Formation de [1]X qui est réactif Transfert séquentiel à 2 e <sup>-</sup> 1 → [1]X → [1](X) <sub>2</sub>		[1]X non-détection [1](X) <sub>2</sub> formé Transfert à 2 e <sup>-</sup> 1 → [1](X) <sub>2</sub>	/	/	/
<b>Accepteur chimique</b> A.X <sup>-</sup> -0 V vs Ag/AgCl (-0,50 V vs Ag/AgCl pour A.BAR <sub>4</sub> <sup>F-</sup> )	[1]X détecté Formation de Ni-CF <sub>3</sub> Transfert à 1 e <sup>-</sup>	/	/	[1]X détecté Formation de Ni-CF <sub>3</sub> Transfert à 1 e <sup>-</sup>	[1]X non-détection Pas de formation de Ni-CF <sub>3</sub> Transfert à 2 e <sup>-</sup> 1 → [1](X) <sub>2</sub>			

**Table. III-13.** Résumé des différentes expériences effectuées sur **1** en présence des différents contre-ions.

En se basant sur les résultats du Chapitre II., nous avons dans ce Chapitre III. voulu voir l'effet de l'ordre des potentiels sur la réactivité de **1** car seules deux publications dans la littérature étudient ceci.<sup>22,25</sup> Pour cela, nous avons utilisé d'abord un accepteur monoélectronique simple qui est le sel de ferrocénium [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]X (avec X = OTf, Cl, BAR<sub>4</sub><sup>F-</sup>, BAR<sub>5</sub><sup>F-</sup>, PF<sub>6</sub> et HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>). Les réactions de **1** en présence 2 équiv. de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]X ont été suivies par spectroscopie UV-Vis (section III.2.). Il faut 2 équivalents de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]Cl et [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]OTf pour que leurs réactions avec **1** soient totales. Durant ces réactions, l'intermédiaire n'a pas été détecté et les produits issus de ces réactions sont [1](OTf)<sub>2</sub> et [Ni<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] respectivement, confirmant ainsi l'inversion des potentiels car 2 e<sup>-</sup> ont été transférés sans la détection de [1]X. Le complexe **1** ne réagit pas totalement avec les 2 équiv. de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]BAR<sub>4</sub><sup>F-</sup> et [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub> car l'intermédiaire est détecté et les trois espèces **1**, [1]X et [1](X)<sub>2</sub> sont en équilibre. L'intermédiaire dans ce cas ne devrait pas être suffisamment énergétique pour réduire un 2<sup>ème</sup> équivalent de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]BAR<sub>4</sub><sup>F-</sup> et [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>, suggérant ainsi un ordre normal des potentiels. Enfin, les titrages spectrophotométrique de **1** en présence de 2 équivalents de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]BAR<sub>5</sub><sup>F-</sup> et [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> montrent une oxydation à 2 e<sup>-</sup> de **1** en [1](X)<sub>2</sub>. En revanche, lorsque **1** est mis en présence de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]BAR<sub>5</sub><sup>F-</sup> et [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> directement, l'intermédiaire est généré mais ce dernier est assez réducteur pour réduire à nouveau un 2<sup>nd</sup> équivalent de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]BAR<sub>5</sub><sup>F-</sup> et [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> et conduire à la formation de [1](BAR<sub>5</sub><sup>F-</sup>)<sub>2</sub> et [1](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> respectivement. Ceci est en faveur d'un transfert électronique à 2 e<sup>-</sup> de manière séquentielle et donc une compression des potentiels redox (résumé, Fig. III-41). Les résultats obtenus ici confirment d'autant plus l'ordre normal des potentiels de **1** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de BAR<sub>4</sub><sup>F-</sup> et HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub><sup>-</sup>, la compression avec BAR<sub>5</sub><sup>F-</sup> et PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, et l'inversion avec OTf<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>. Les CV de **1** en présence de CsHexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub> et NaBAR<sub>5</sub><sup>F-</sup> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seront effectuées ultérieurement pour confirmer ceci.

Dans le Chapitre II., l'intermédiaire n'a pas été détecté par RPE durant l'électrolyse de **1** en présence de TBAPF<sub>6</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 0.4 V vs pseudo Ag, alors qu'il possède une compression des potentiels. Durant l'oxydation de **1** en présence de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> qui a un potentiel de réduction à 0,49 V vs Ag/AgCl, l'intermédiaire a réagi à nouveau avec un 2<sup>nd</sup> équivalent de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> car l'intermédiaire était assez énergétique pour réduire ce dernier. Ceci peut être maintenant expliqué par le fait que durant l'électrolyse, l'intermédiaire a cédé un 2<sup>ème</sup> électron à l'électrode et c'est la raison pour laquelle il n'a pas été détecté.

Nous avons ensuite voulu voir l'effet de l'ordre des potentiels sur le transfert de radicaux  $\text{CF}_3$  sur **1** à l'aide du réactif Umemoto (**A.X**), dans le but de former un complexe de nickel à haute valence ( $\text{Ni}^{\text{III}}$  ou  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ ), qui sont des espèces rares (résumé, Fig. III-41).<sup>35</sup> La réaction de **1** avec le réactif Umemoto devrait générer des radicaux  $\text{CF}_3$  et ensuite former une liaison  $\text{Ni}-\text{CF}_3$  qui grâce au fort caractère  $\sigma$ -donneur du ligand  $\text{CF}_3$ , devrait permettre de stabiliser un état de nickel haute valence.<sup>34</sup> À cette fin, une série de **A.X** a été synthétisée avec différents contre-ions  $\text{X} = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{Br}, \text{Cl}, \text{PF}_6$  et  $\text{BARF}_4$  (section III.3.). La réaction de **1** avec **A.X** ( $\text{X} = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{Br}, \text{Cl}$ ) nécessite 2 équivalent d'oxydant et résulte en la formation des complexes doublements oxydés  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2, [\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2, [\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  respectivement. Dans ce cas, deux électrons sont transférés de **1** vers les 2 équiv. de **A.X** ( $\text{X} = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{Br}, \text{Cl}$ ) par sphère interne et les  $\text{CF}_3$  partent sous forme de gaz. La formation de liaison  $\text{Ni}-\text{CF}_3$  n'a pas eu lieu et la formation de l'intermédiaire n'a pas été détectée, confirmant ainsi l'inversion des potentiels. Dans le cas où **A.BARF**<sub>4</sub><sup>-</sup> est utilisé, une réactivité totalement différente émerge due à la stabilisation de l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{BARF}_4$ , grâce à l'ordre normal des potentiels. Cet intermédiaire réagit ensuite avec les radicaux  $\text{CF}_3$  générés suite au transfert à  $1 e^-$  de **1** vers **A.BARF**<sub>4</sub><sup>-</sup> par sphère interne pour former  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)(\text{BQ})_2]\text{BARF}_4$ . Ce dernier n'est pas stable et va ensuite former un mélange racémique ( $\Delta/\Lambda$ )-*mer*- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BARF}_4)_2$  qui est le produit majoritaire de la réaction (mécanisme, Schéma III-12). En présence de **A.PF**<sub>6</sub><sup>-</sup>, **1** a la même réactivité qu'en présence de **A.BARF**<sub>4</sub><sup>-</sup>. Le complexe **1** transfère un seul électron à **A.PF**<sub>6</sub><sup>-</sup> et nous supposons la formation des  $\text{Ni}^{\text{III}}$  car nous retrouvons le même profil du suivi UV-Vis qu'en présence de **A.BARF**<sub>4</sub><sup>-</sup> qui a été étudié en détail. Ces résultats confirment d'autant plus la compression des potentiels du complexe **1** en présence de  $\text{PF}_6^-$ . L'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$  n'a pas réduit un 2<sup>nd</sup> équivalent de **A.PF**<sub>6</sub><sup>-</sup> signifiant que  $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$  est moins réducteur que **1** et la CV de **1** en présence de TBAPF<sub>6</sub> montre une vague biélectronique. Contrairement à la réaction de **1** en présence de **A.PF**<sub>6</sub><sup>-</sup> où 1 seul électron est transféré, **1** transfère 2  $e^-$  à 2 équivalents de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$ . Ceci peut être expliqué par le fait que **1** possède une compression en présence de  $\text{PF}_6^-$  et que c'est plus difficile pour l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$  de réduire **A.PF**<sub>6</sub><sup>-</sup> ( $E_p = 0,03 \text{ V vs Ag/AgCl}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub>) que de réduire  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  ( $E^\circ([\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6/[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2]) = 0,49 \text{ V vs Ag/AgCl}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub><sup>28</sup>).

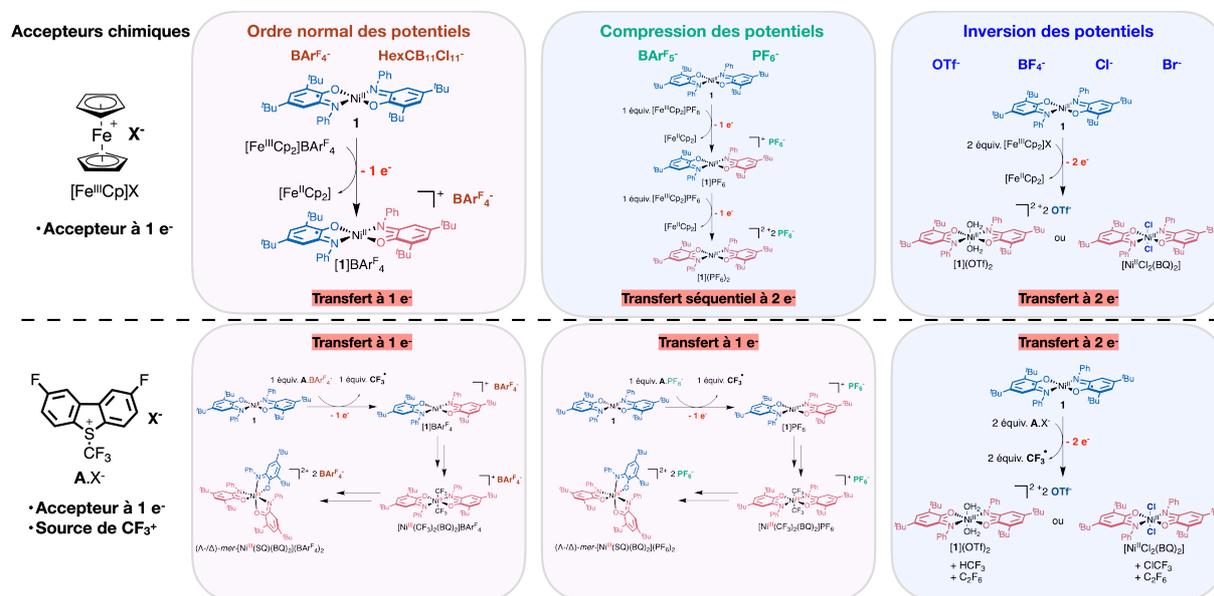


Fig. III-41. Résumé des résultats obtenus de la réaction de **1** avec les deux accepteurs électroniques  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{X}$  et **A.X**.

Des calculs DFT (section III.4.) ont permis de remonter à l'origine de la différence de réactivité observée. Le complexe **1** sans contre-ions possède un ordre normal des potentiels mais la coordination de  $\text{OH}_2/\text{Cl}$  induit une inversion des potentiels due à la diminution de la valeur du  $E^\circ_2$ . Les potentiels sont plus inversés en présence de ligands chlorures qu'en présence de ligands  $\text{OH}_2$ . Les anions  $\text{BARF}_4^-$ ,

$\text{BArF}_5^-$ ,  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$  et  $\text{PF}_6^-$  qui sont des anions encombrants et non-coordinants jouent un rôle de protection du complexe vis-à-vis de la coordination de  $\text{OH}_2$  et, par conséquent, la valeur du  $E^\circ_2$  ne diminue pas et le complexe garde un ordre normal. La réaction de **1** avec  $\text{A.BArF}_4^-$  en présence d'un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  1:1, confirme cette hypothèse puisque **1** transfère  $2 e^-$  à 2 équiv. de  $\text{A.BArF}_4^-$  et s'oxyde lui-même à  $2 e^-$  pour former  $[\mathbf{1}](\text{BArF}_4)_2$ . Ceci est la réactivité observée dans le cas où les potentiels sont inversés avec  $\text{A.X}^-$  ( $X = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{Br}, \text{Cl}$ ). De plus, la réactivité de **1** avec  $\text{A.BArF}_4^-$  sans  $\text{H}_2\text{O}$  est complètement différente et résulte en un transfert à  $1 e^-$  de **1** vers  $\text{A.BArF}_4^-$  pour former des  $\text{Ni}^{\text{III}}$  à haute valence (ordre normal). Les réactions de **1** avec les accepteurs électroniques  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{X}$  et  $\text{A.X}^-$  ont été effectuées dans des conditions anhydres, il ne devrait donc pas y avoir de coordination de  $\text{H}_2\text{O}$  sur le Ni. Ceci signifie que même en absence de  $\text{H}_2\text{O}$ , **1** en présence de  $\text{OTf}^-$  et  $\text{BF}_4^-$  possède une inversion des potentiels. De plus, **1** n'a pas le même ordre des potentiels en présence de  $\text{BArF}_4^-$  et  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$  (ordre normal),  $\text{BArF}_5^-$  et  $\text{PF}_6^-$  (compression des potentiels), alors qu'ils protègent tous le complexe de la coordination de  $\text{OH}_2$ . Il y a donc un autre paramètre qui rentre en jeu qui est l'effet de l'appariement des ions issu de l'interaction entre le complexe positivement chargé et son contre-ion. Pour un processus anodique, plus l'anion est coordinant, plus l'effet de l'ion-pairing est grand, plus  $\Delta E^\circ$  augmente.<sup>27</sup> Le complexe **1** possède deux ligands redox-actifs SQ. L'association des ligands SQ et un  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de configuration  $d^8$  induit une délocalisation électronique, ce qui rend ce complexe plan carré et résistant à la coordination axiale. Les complexes doublements oxydés  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ ,  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  sont octaédriques. Le complexe passe donc d'une géométrie plan carré à une géométrie octaédrique après le transfert à  $2 e^-$ , et subit une réorganisation structurale. Cette dernière est dite être l'origine de l'inversion des potentiels dans certaines publications (section I.2.).

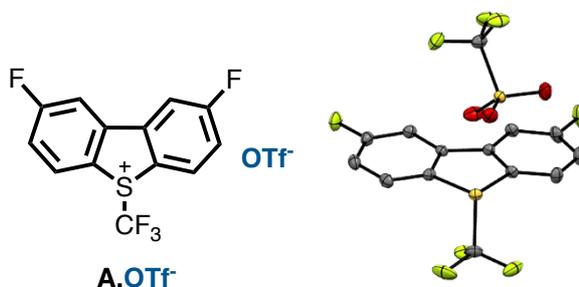
Nous avons ensuite étudié l'effet de l'ordre des potentiels sur l'oxydation des sels d'aryltrifluoroborates de potassium (**80** et **81**) et il semblerait que le complexe **1** est seulement capable d'oxyder ces sels dans des conditions où les potentiels sont ordonnés, *i.e.*, en présence de  $\text{A.BArF}_4^-$ . Nous suggérons que l'oxydation de ces sels a lieu grâce à la génération de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)(\text{BQ})_2]\text{BArF}_4$ . Cette réaction n'a pas lieu lorsque les potentiels sont inversés en présence de  $\text{A.X}^-$  ( $X = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{Cl}$ ) car les complexes doublement oxydés  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ ,  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  sont générés et ne sont pas suffisamment oxydants pour réagir avec les sels d'aryltrifluoroborates de potassium qui s'oxydent difficilement (inversion des potentiels). Nous observons donc une différence de réactivité en fonction de l'ordre des potentiels de **1**.

Pour conclure, la réactivité de **1** dépend fortement de son ordre des potentiels. Dans le cas d'une inversion des potentiels ( $\text{OTf}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$ ), ce complexe transfère directement  $2 e^-$  pour générer  $[\mathbf{1}](\text{X})_2$  qui ne réagit pas avec les radicaux  $\text{CF}_3$  et ne permet pas la formation de complexes de nickel à haute valence. Cependant, le complexe **1** en présence de  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$ , et les complexes doublement oxydés  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ ,  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , permettent un stockage facile de  $2 e^-$  et peuvent avoir des applications prometteuses dans le cadre de la photosynthèse artificielle ou bien dans les dispositifs moléculaires qui nécessitent l'accumulation de plusieurs équivalents redox.<sup>5,6,53</sup> De plus,  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  semble avoir la plus grande étendue d'inversion ( $\Delta E^\circ = 1,54 \text{ V}$ ) comparée aux valeurs dans la littérature, et le seul moyen que nous avons trouvé pour le synthétiser avec un rendement correct est de faire réagir **1** avec  $\text{A.Cl}^-$ . Dans le cas d'un ordre normal des potentiels ( $\text{BArF}_4^-$ ,  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ ), **1** transfère  $1 e^-$  seulement et génère  $[\mathbf{1}]\text{X}$  qui réagit avec des radicaux  $\text{CF}_3$  pour donner des complexes de  $\text{Ni}^{\text{III}}$  à haute valence :  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)(\text{BQ})_2]\text{BArF}_4$  et  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BArF}_4)_2$ . Le complexe **1** en présence de  $\text{PF}_6^-$  et  $\text{BArF}_5^-$  possède une compression des potentiels. Il peut se comporter soit comme une molécule qui possède une inversion (réaction avec  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$ ) ou une molécule ayant un ordre normal (réaction avec  $\text{A.PF}_6^-$ ) en fonction du potentiel redox de la molécule avec laquelle elle réagit. L'effet de la compression des potentiels sur la réactivité d'une molécule n'a pas été étudiée auparavant.

### III.8. Section expérimentale

#### III.8.1. Preparation of Umemoto reagents $A.X^-$ ( $X = OTf^-, BF_4^-, Cl^-, Br^-, PF_6^-, BAr^F_4^-$ )

##### 2,8-difluoro-S-(trifluoromethyl)dibenzothiophenium triflate ( $A.OTf^-$ )



Starting material. Colorless prismatic monocrystals were obtained by recrystallization from  $CH_3CN/Et_2O$  and kept at  $4^\circ C$ . Umemoto reagent is stored at  $4^\circ C$  and away from light. H atoms were omitted for clarity.

**MW** ( $C_{43}H_6F_8S_2O_3$ ): 438.31 g/mol.

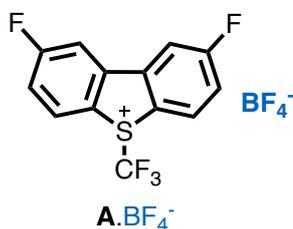
$^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  7.82 (td,  $J = 2.5, 8.9$  Hz, 2H), 8.54 (dd,  $J = 2.5, 8.9$  Hz, 2H), 8.75 (dd,  $J = 4.7, 8.9$  Hz, 2H).

$^{19}F$  NMR  $\{^1H\}$  (DMSO- $d_6$ , 471 MHz):  $\delta$  -53.25 (s, 3F,  $CF_3$ ), -77.77 (s, 3F,  $OTf$ ), -101.8 (s, 2,8-F).

$^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz):  $\delta$  113.2 (d,  $J = 26.6$  Hz), 119.6 (d,  $J = 24.6$  Hz), 122.5 (d,  $J = 2.5$  Hz), 132.4 (d,  $J = 10.6$  Hz), 143.2 (dd,  $J = 2.4, 11.4$  Hz), 165.3 (s), 167.4 (s).

**CV:**  $E_p = -0.100$  V vs Ag/AgCl. Conditions: 1 mM of  $A.OTf^-$ , 0.1 M TBAOTf in  $CH_2Cl_2$  at 1 V/s.

##### Synthesis of 2,8-difluoro-S-(trifluoromethyl)dibenzothiophenium tetrafluoroborate ( $A.BF_4^-$ ).<sup>31</sup>



To a colorless solution of  $NaBF_4$  (184 mg, 1.679 mmol, 1.05 equiv.) in MeOH (8.7 mL) heated at  $40^\circ C$ , was added  $A.Cl^-$  (519.3 mg, 1.599 mmol, 1 equiv.). After dissolution of  $A.Cl^-$ , the mixture was allowed to return to rt and  $CH_3CN$  (38 mL) was added slowly. The resulting white precipitate (NaCl) was removed by filtration, and the filtrate was evaporated.  $CH_3CN$  (38 mL) was added and NaCl was once again removed by filtration. The filtrate was evaporated. The product was recrystallized in  $CH_3CN/Et_2O$  and was kept at  $4^\circ C$ . Crystals were washed with  $Et_2O$ . Isolated yield= 81% (485 mg, 1.290 mmol). Umemoto reagent is stored at  $4^\circ C$  and away from light.

**MW (C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>BF<sub>9</sub>S):** 376.05 g/mol.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz):** δ 7.83 (td, *J* = 2.5, 8.9 Hz, 2H), 8.55 (dd, *J* = 2.5, 8.9 Hz, 2H), 8.76 (dd, *J* = 4.7, 8.9 Hz, 2H).

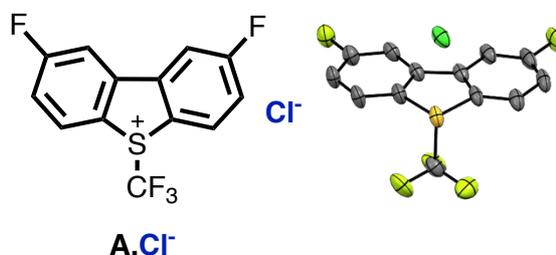
**<sup>19</sup>F NMR {<sup>1</sup>H} (DMSO-d<sub>6</sub>, 471 MHz):** δ -53.25 (s, 3F, CF<sub>3</sub>), -101.83 (s, 2,8-F), -148.25 (s, 4F, <sup>10</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), -148.31 (d, 4F, <sup>11</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>).

**<sup>11</sup>B NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 96 MHz):** δ -1.30 (quint, *J* = 1.27, 2.23 Hz, 4F, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz):** δ 113.1 (d, *J* = 26.6 Hz), 119.5 (d, *J* = 24.6 Hz), 122.4 (d, *J* = 2.5 Hz), 132.2 (d, *J* = 10.6 Hz), 143.1 (dd, *J* = 2.4, 11.4 Hz), 165.2 (s), 167.3 (s).

**CV:** *E*<sub>p</sub> = -0.025 V vs Ag/AgCl. Conditions: 1 mM of A.BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 1 V/s.

### 2,8-difluoro-S-(trifluoromethyl)dibenzothiophenium Chloride (A.Cl<sup>-</sup>).<sup>31</sup>



TBACl (1.9 g, 6.85 mmol, 1 equiv.) was added to a colorless solution of A.OTf<sup>-</sup> (3 g, 6.85 mmol, 1 equiv.) in 90 mL CH<sub>3</sub>CN. The mixture was stirred overnight at rt, the resulting precipitate (product) was collected by filtration. The solvent was removed under vacuum and colorless needles monocrystals were obtained by recrystallization from MeOH/Et<sub>2</sub>O and kept at 4°C. Yield = 83% (5.70 mmol, 1.85 g). Umemoto reagent is stored at 4°C and away from the light H atoms and one MeOH molecule were omitted for clarity.

**MW (C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>ClF<sub>5</sub>S):** 324.69 g/mol.

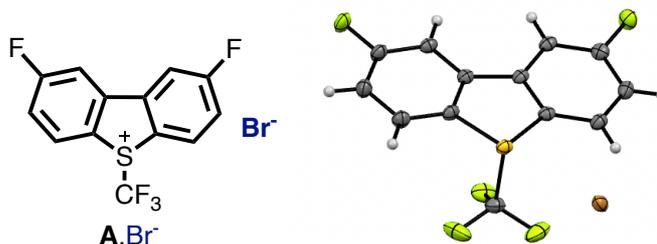
**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz):** δ 7.80 (td, *J* = 2.5, 8.9 Hz, 2H), 8.56 (dd, *J* = 2.5, 8.9 Hz, 2H), 8.81 (dd, *J* = 4.7, 8.9 Hz, 2H).

**<sup>19</sup>F NMR {<sup>1</sup>H} (DMSO-d<sub>6</sub>, 282 MHz):** δ -52.65 (s, 3F, CF<sub>3</sub>), -101.80 (s, 2,8-F).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz):** δ 113.1 (d, *J* = 26.6 Hz), 119.3 (d, *J* = 24.6 Hz), 124.1 (d, *J* = 2.5 Hz), 132.1 (d, *J* = 10.6 Hz), 143.2 (dd, *J* = 2.4, 11.4 Hz), 165.2 (s), 167.2 (s).

**CV:** *E*<sub>p</sub> = -0.010 V vs Ag/AgCl. Conditions: 1 mM of A.Cl<sup>-</sup>, 0.1 M TBACl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 1 V/s.

## 2,8-difluoro-S-(trifluoromethyl)dibenzothiophenium Bromide (**A.Br<sup>-</sup>**).<sup>31</sup>



TBABr (400 mg, 1.24 mmol, 1 equiv.) in 2 mL ACN was added to a colorless solution of **A.OTf<sup>-</sup>** (543.5 mg, 1.24 mmol, 1 equiv.) in 16 mL of CH<sub>3</sub>CN. The mixture was stirred overnight at rt, the resulting precipitate (product) was collected by filtration and was washed with ACN. Ye monocrystals were obtained by recrystallization from MeOH and kept at 4°C. Yield = 18% (83 mg, 0.22 mmol). Umemoto reagent is stored at 4°C and away from the light H atoms were omitted for clarity.

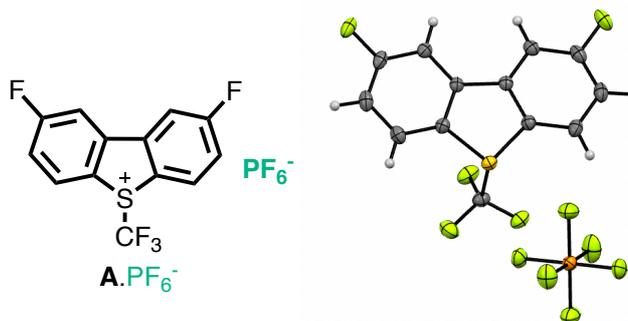
**MW (C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>BrF<sub>5</sub>S):** 369.15 g/mol.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz):** δ 7.82 (td, *J* = 2.5, 8.9 Hz, 2H), 8.55 (dd, *J* = 2.5, 8.9 Hz, 2H), 8.75 (dd, *J* = 4.7, 8.9 Hz, 2H).

**<sup>19</sup>F NMR {<sup>1</sup>H} (DMSO-d<sub>6</sub>, 282 MHz):** δ -53.20 (s, 3F, CF<sub>3</sub>), -101.79 (s, 2,8-F).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz):** δ 113.2 (d, *J* = 26.6 Hz), 119.6 (d, *J* = 24.6 Hz), 123.1 (d, *J* = 2.5 Hz), 132.3 (d, *J* = 10.6 Hz), 143.3 (dd, *J* = 2.4, 11.4 Hz), 165.3 (s), 167.3 (s).

## Synthesis of 2,8-difluoro-S-(trifluoromethyl)dibenzothiophenium hexafluorophosphate (**A.PF<sub>6</sub><sup>-</sup>**).<sup>31</sup>



To a colorless solution of NaPF<sub>6</sub> (106.6 mg, 0.635 mmol, 1 equiv.) in 3.5 mL MeOH heated at 40 °C, was added **A.Cl<sup>-</sup>** (206.1 mg, 0.635 mmol, 1 equiv.). After dissolution of **A.Cl<sup>-</sup>**, the mixture was allowed to return to rt and CH<sub>3</sub>CN (10 mL) was added and the mixture was stirred for 1 h. The resulting white precipitate (NaCl) was removed by filtration, and the filtrate was evaporated. CH<sub>3</sub>CN (10 mL) was added and NaCl was once again removed by filtration. The filtrate was evaporated. The product was recrystallized in CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O and was kept at 4°C. Crystals were washed with Et<sub>2</sub>O. Yield = 60% (165.8 mg, 0.382 mmol). Umemoto reagent is stored at 4°C and away from light.

**MW (C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>F<sub>11</sub>PS):** 434,21 g/mol.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  7.82 (td,  $J = 2.5, 8.9$  Hz, 2H), 8.55 (dd,  $J = 2.5, 8.9$  Hz, 2H), 8.75 (dd,  $J = 4.7, 8.9$  Hz, 2H).

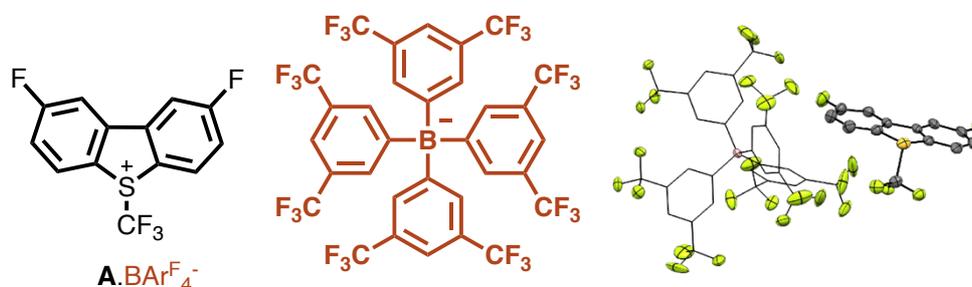
$^{19}\text{F}$  NMR  $\{^1\text{H}\}$  (DMSO- $d_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -53.21 (s, 3F,  $\text{CF}_3$ ), -70.22 (d, 712.1 Hz, 6F of  $\text{PF}_6^-$ ), -101.78 (s, 2,8-F).

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 202 MHz):  $\delta$  -143.97 (septuplet,  $J = 712.1$  Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz):  $\delta$  113.3 (d,  $J = 26.6$  Hz), 119.7 (d,  $J = 24.6$  Hz), 122.6 (d,  $J = 2.5$  Hz), 132.4 (d,  $J = 10.6$  Hz), 143.3 (dd,  $J = 2.4, 11.4$  Hz), 165.4 (s), 167.5 (s).

CV:  $E_p = 0.03$  V vs Ag/AgCl. Conditions: 1 mM of  $\text{A.PF}_6^-$ , 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 1 V/s.

### Synthesis of 2,8-difluoro-S-(trifluoromethyl)dibenzothiophenium tetrakis[3,5bis(trifluoromethyl)phenyl]borate ( $\text{A.BAr}^{\text{F}_4^-}$ ).



To a colorless solution of  $\text{NaBAr}^{\text{F}_4}$  (818.8 mg, 0.924 mmol, 1 equiv.) in MeOH (5.2 mL) heated at 40 °C, was added  $\text{A.Cl}^+$  (300 mg, 0.924 mmol, 1 equiv.). After dissolution of  $\text{A.Cl}^+$ , the mixture was allowed to return to rt and  $\text{CH}_3\text{CN}$  (9.5 mL) was added slowly. The resulting white precipitate ( $\text{NaCl}$ ) was removed by filtration, and the filtrate was evaporated.  $\text{CH}_3\text{CN}$  (9.5 mL) was added and  $\text{NaCl}$  was once again removed by filtration. The filtrate was evaporated. The procedure yielded an oily yellow product that was recrystallized in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentane (4 °C) to yield colorless plates (monocrystals). Yield = 84% (896.9 mg, 0.924 mmol). Umemoto reagent is stored at 4 °C and away from light. H atoms were omitted for clarity.

MW ( $\text{C}_{45}\text{H}_{18}\text{BF}_{29}\text{S}$ ): 1152.46 g/mol.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  7.61(m, 8H,  $\text{BAr}^{\text{F}_4^-}$ ), 7.71 (s, 4H,  $\text{BAr}^{\text{F}_4^-}$ ), 7.82 (td,  $J = 2.5, 8.9$  Hz, 2H), 8.55 (dd,  $J = 2.5, 8.9$  Hz, 2H), 8.75 (dd,  $J = 4.7, 8.9$  Hz, 2H).

$^{19}\text{F}$  NMR  $\{^1\text{H}\}$  (DMSO- $d_6$ , 471 MHz):  $\delta$  -53.28 (s, 3F,  $\text{CF}_3$ ), -61.61 (s, 24F,  $\text{CF}_3$  of  $\text{BAr}^{\text{F}_4^-}$ ), -101.83 (s, 2,8-F).

$^{11}\text{B}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 96 MHz):  $\delta$  -6.84 (septuplet,  $J = 2.5$  Hz, 24F,  $\text{BAr}^{\text{F}_4^-}$ ).

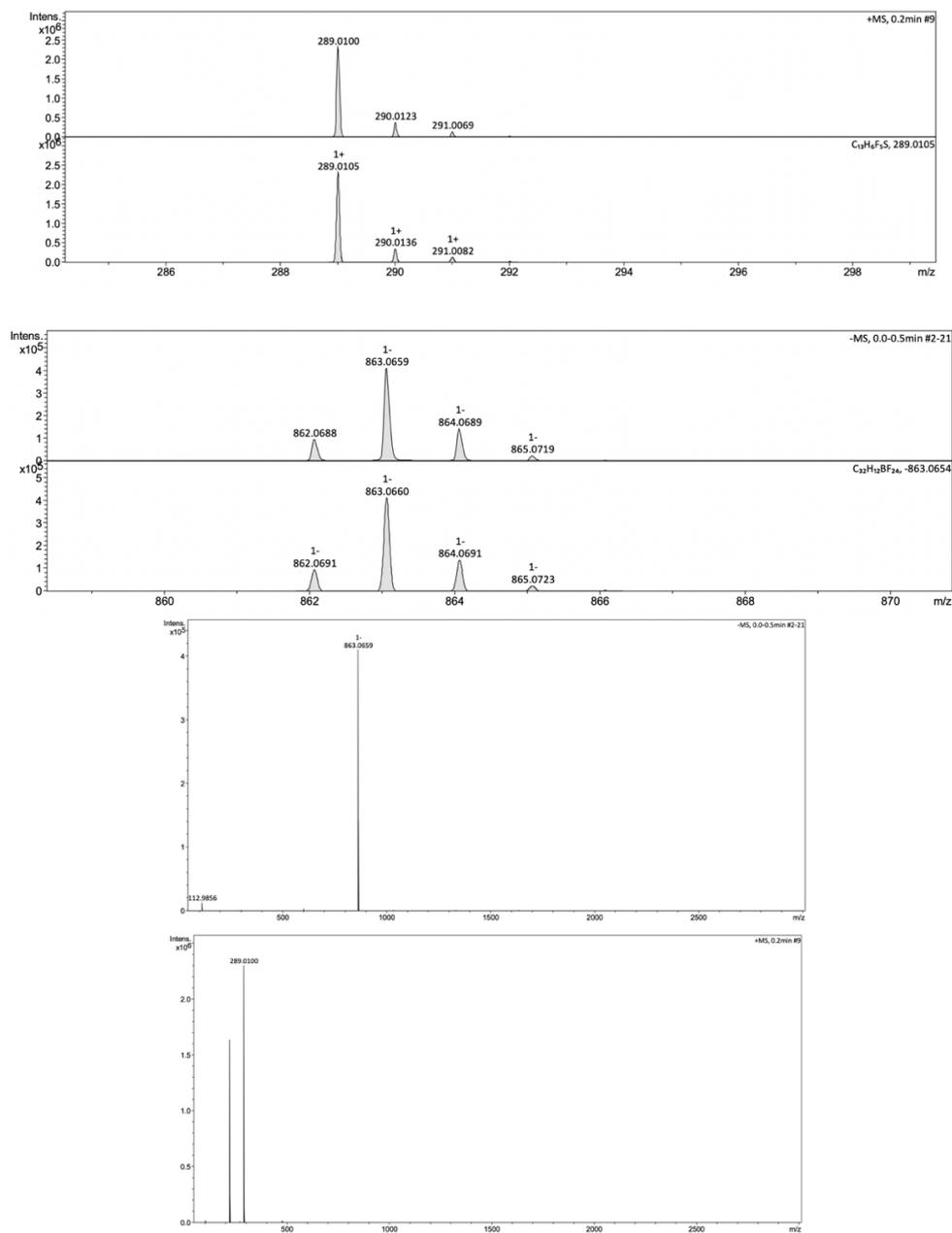
$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz):  $\delta$  113.2, 117.8, 119.6, 122.5, 125.1, 127.3, 128.4, 132.4, 134.1, 143.3 (dd,  $J = 2.4, 11.4$  Hz), 160.4, 160.8, 161.2, 161.6, 165.4, 167.4.

CHN analysis: calcd 46.90 C%, 1.57 H%., found 47.10 C%, 1.64 H%.

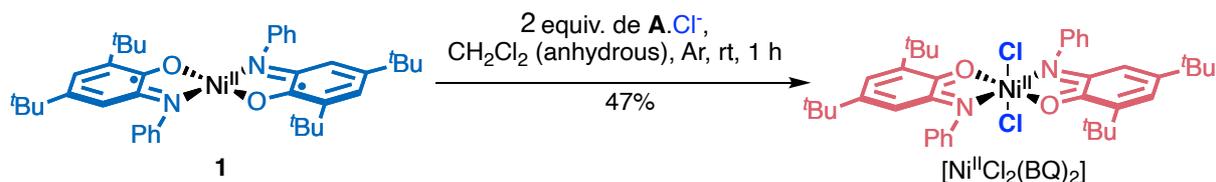
## HRMS (ESI):

- Negative mode: ( $m/z$ ) calcd for  $C_{32}H_{12}BF_{24}$  863.0660, found 863.0659  $[BARF_4]^-$ .
- Positive mode: ( $m/z$ ) calcd for  $C_{13}H_6F_5S$  289.0105, found 289.0100  $[M]^+$ .

CV:  $E_p = -0.500$  V vs Ag/AgCl. Conditions: 1 mM of  $A.BARF_4^-$ , 0.02 M  $NaBARF_4$  (sat) in  $CH_2Cl_2$  at 1 V/s.

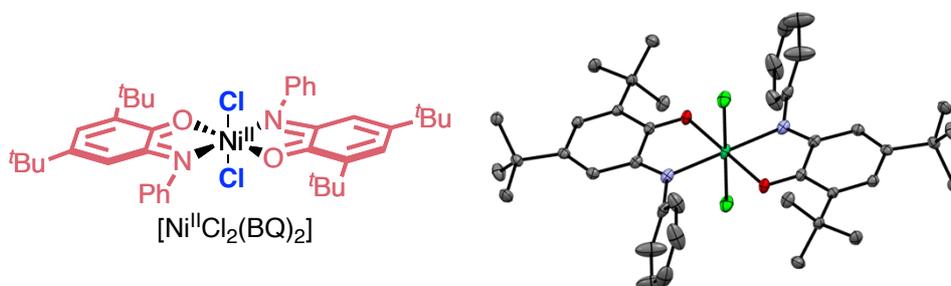


### III.8.2. General Procedure for the synthesis of $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ , $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$ , $[\text{1}](\text{OTf})_2$ , $[\text{1}](\text{BF}_4)_2$ using $\text{A.Cl}^-$ , $\text{A.Br}^-$ , $\text{A.OTf}^-$ , $\text{A.BF}_4^-$ respectively.



In a Schlenk tube, **1** (511.6 mg, 0.0788 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (61.4 mL) under Ar and  $\text{A.Cl}^-$  (511.5 mg, 1.575 mmol, 2.0 equiv.) was added. The green solution turned red within 5 min and was left stirred at room temperature for 1 h. The reaction can be monitored by UV-Visible spectroscopy by following the disappearance of the starting material **1**. The reaction mixture was then filtered and concentrated under vacuum, the powder was triturated in *n*-hexane, filtered and the solid was dried under vacuum.

#### Complex $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$



The product was synthesized according to the general procedure. An orangey-brown powder was obtained. Yield = 47%. Orange plates monocrystals were obtained by MeOH/Et<sub>2</sub>O layering and kept at 4°C. The complex is stored at 4°C. **CAREFUL!** The complex gets reduced during the recrystallization process. The crystals are a mixture of complex **1** and  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ . The powder should be used instead of the crystals. H atoms were omitted for clarity.

**MW** ( $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{NiO}_2$ ): 720.45 g/mol.

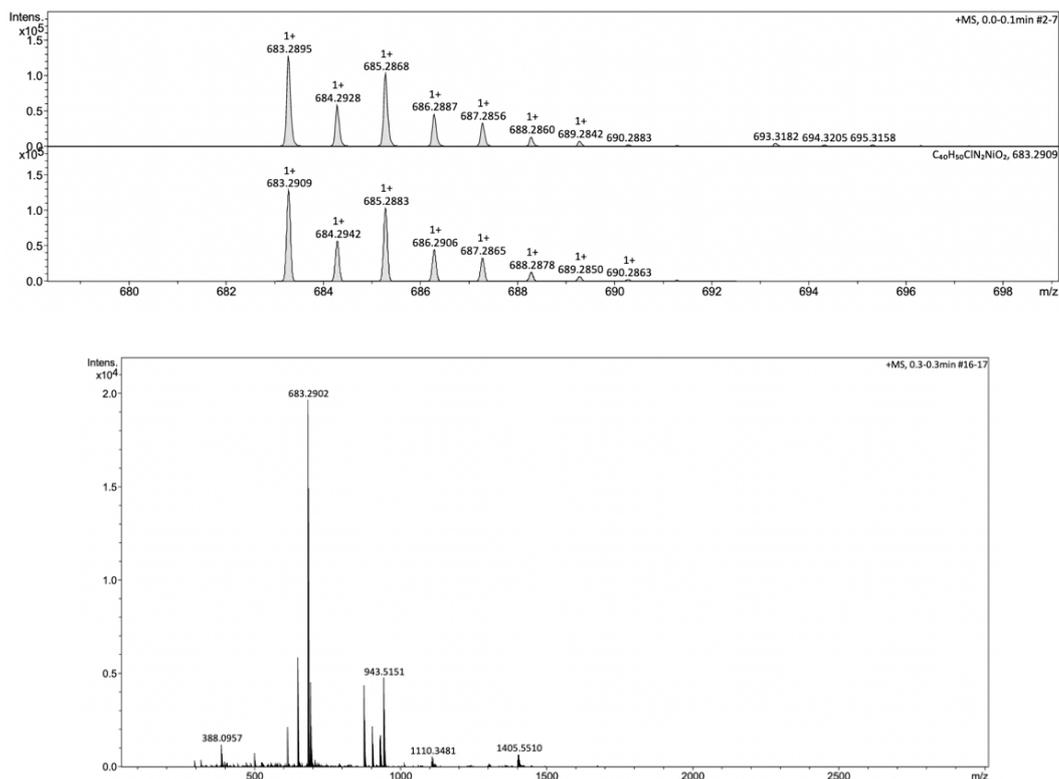
**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)**:  $\delta$  7.43 (t, *J* = 7.4 Hz, 15.7 Hz, 4H), 7.21 (t, *J* = 7.4 Hz, 14.8 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.89 (dd, *J* = 8.5 Hz, 1.1 Hz, 4H), 6.21 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 1.25 (s, 18H), 1.08 (s, 18H).

**EPR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )**: X-band silent.

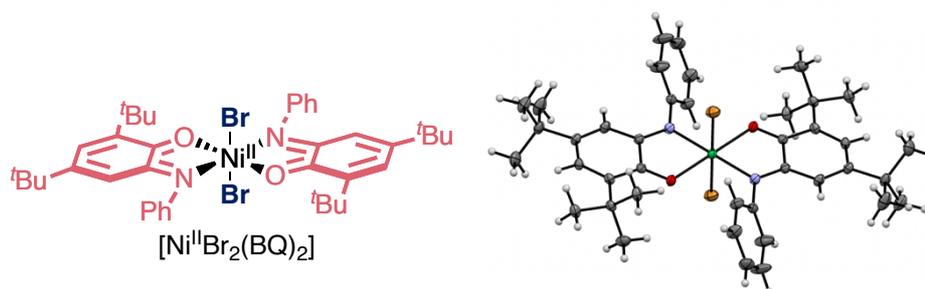
**HRMS (ESI)**: (*m/z*) calcd for  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{NiO}_2$  683.2909, found 683.2895 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>.

**CHN analysis**: calcd for  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2] \cdot 0.2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$  65.48 C%, 6.89 H%, 3.80 N%, found 65.16 C%, 6.97 H%, 3.87 N%.

**UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\lambda$ , nm ( $\epsilon \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ))**: 462 (6776).



### Complex $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{BQ})_2]$



The product was synthesized according to the general procedure. A brown powder was obtained. Yield = 41%. The gas formed during this reaction is  $\text{BrCF}_3$  and potentially  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Brown monocrystals were obtained by  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentane layering and kept at  $4^\circ\text{C}$ . The complex is stored at  $4^\circ\text{C}$ . H atoms and two  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molecules were omitted for clarity.

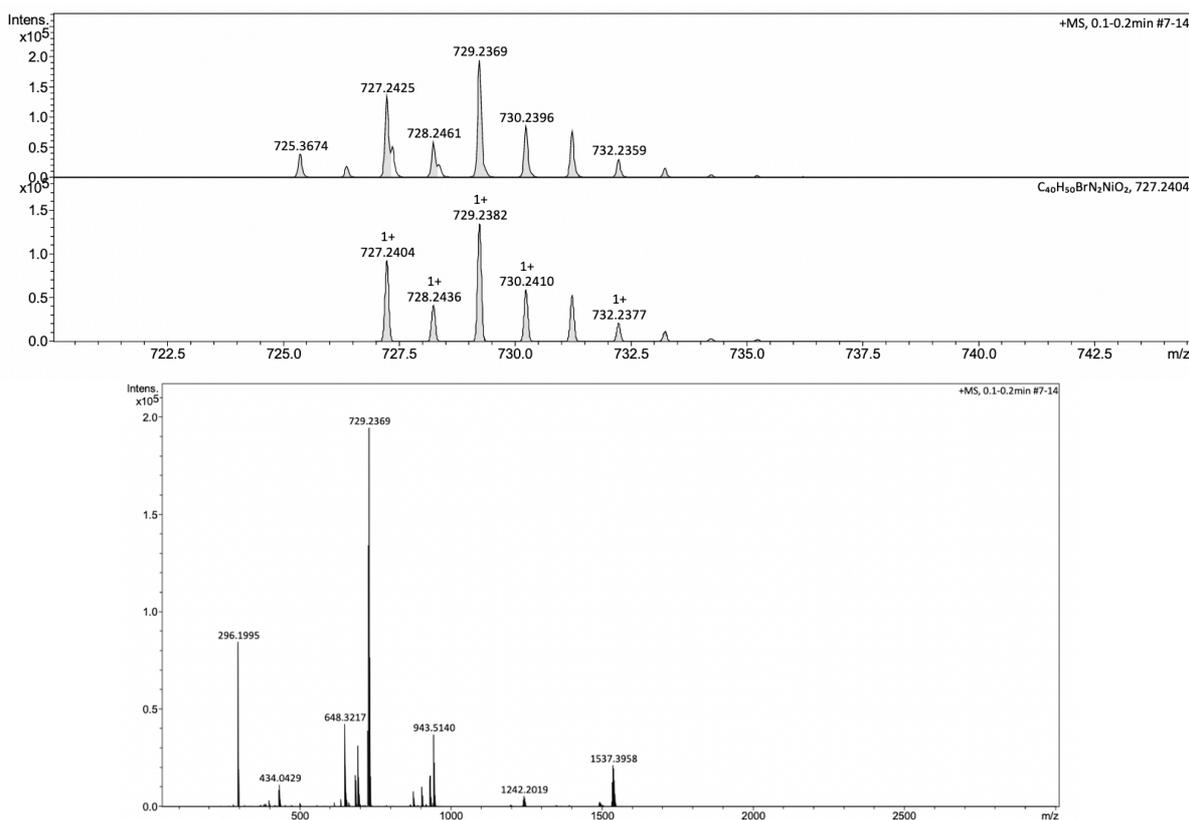
**MW ( $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{N}_2\text{NiO}_2$ ):** 809.35 g/mol.

**$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):**  $\delta$  7.43 (t,  $J = 7.4$  Hz, 15.7 Hz, 4H), 7.21 (t,  $J = 7.4$  Hz, 14.8 Hz, 2H), 7.09 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 6.89 (dd,  $J = 8.5$  Hz, 1.1 Hz, 4H), 6.21 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 1.25 (s, 18H), 1.08 (s, 18H).

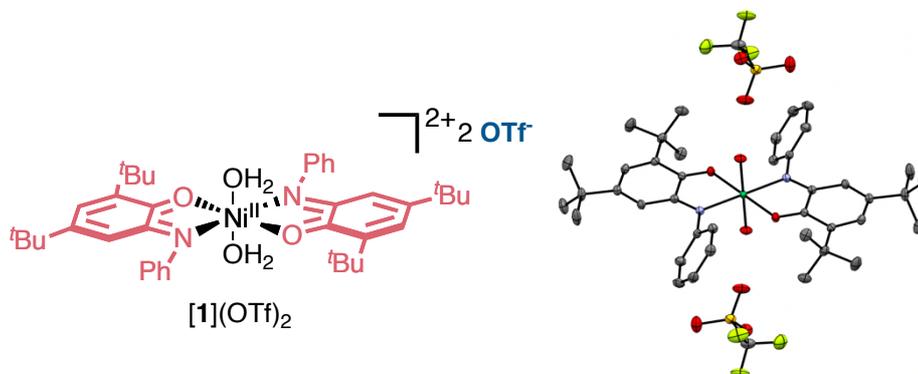
**EPR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):** X-band silent.

**HRMS (ESI):** ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{BrN}_2\text{NiO}_2$  729.2382, found 729.2369  $[\text{M}]^+$ .

**UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\lambda$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ):** 323 (5770) ; 399 (6476) ; 474 (5770).



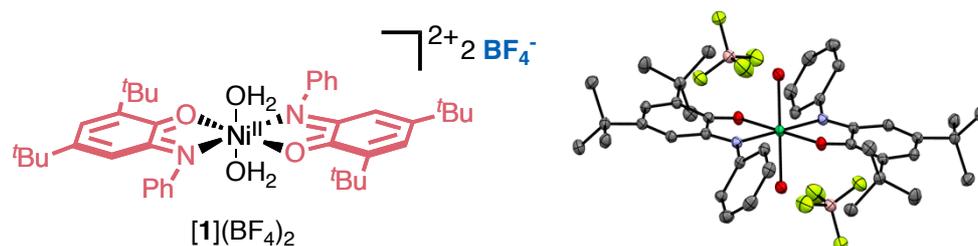
### Complex [1](OTf)<sub>2</sub>



The product was synthesized according to the general procedure. A brown-reddish powder was obtained. Yield = 63%. The gas formed during this reaction is HCF<sub>3</sub> and potentially C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. The complex is stored at 4°C. Red prismatic monocrystals were obtained from slow evaporation of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at rt or by layering CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O at 4°C. H atoms and two CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> molecules were omitted for clarity. Characterizations of this complex are the same as those in the experimental part of Chapter II.

**MW (C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>10</sub>S<sub>2</sub>): 983.70 g/mol.**

## Complex [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

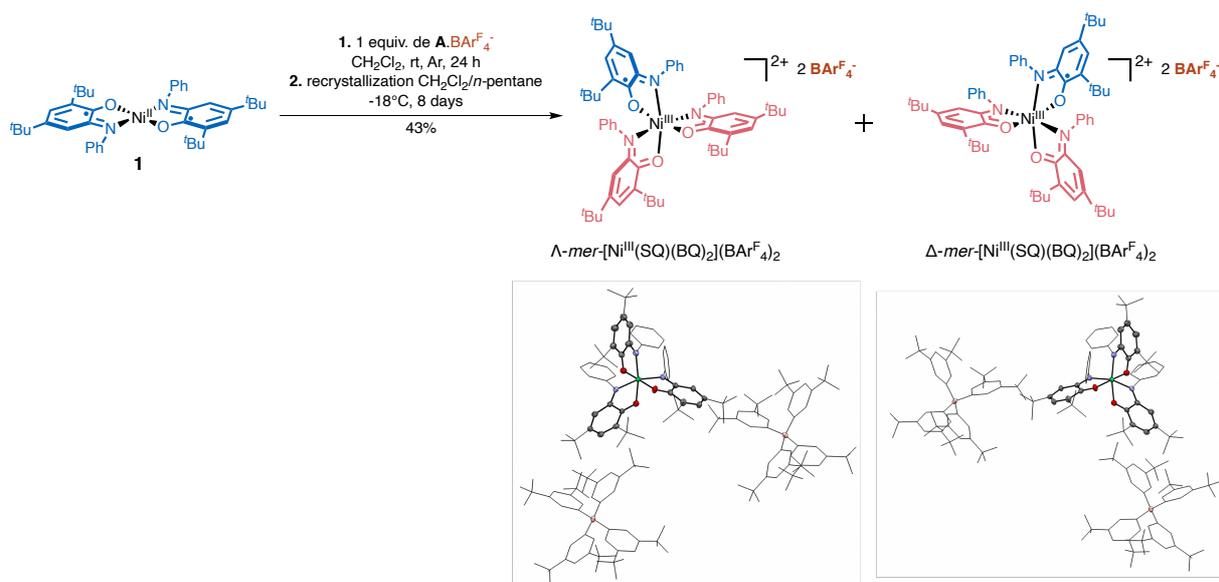


The product was synthesized according to the general procedure. A brown powder was obtained. Yield = 61%. The gas formed during this reaction is HCF<sub>3</sub> and potentially C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. The complex is stored at 4°C. Orange prismatic monocrystals were obtained from layering CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O or CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-hexane and was kept at 4°C. H atoms were omitted for clarity. Characterizations of this complex are the same as those in the experimental part of Chapter II.

MW (C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>): 859.18 g/mol.

### III.8.3. Synthesis of (Δ/Λ)-mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> using A.BARF<sub>4</sub><sup>-</sup>

#### Reaction of 1 with 1 equiv. of A.BARF<sub>4</sub><sup>-</sup>



In a Schlenk tube, **1** (25 mg, 0.0385 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in 3 mL of anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> under Ar and A.BARF<sub>4</sub><sup>-</sup> (44.4 mg, 0.0385 mmol, 1.0 equiv.) was added. The solution was left to stir at room temperature for 24 h. The reaction was monitored by UV-Visible spectroscopy. The reaction mixture was then filtered and concentrated under vacuum, the powder was triturated in *n*-hexane, filtered and the solid was dried under vacuum. The product was then dissolved in 10 mL of non-anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and was layered with 15 mL of *n*-pentane in a round bottom flask. The closed flask was then placed at -18°C for 8 days and the brown prismatic monocrystals (racemic mixture of (Δ/Λ)-mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) were filtered and washed with *n*-pentane. Yield = 43% (44.2 mg, 0.017 mmol). H atoms and two CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> molecules were omitted for clarity.

MW (C<sub>124</sub>H<sub>99</sub>B<sub>2</sub>F<sub>48</sub>N<sub>3</sub>NiO<sub>3</sub>): 2671.41 g/mol.

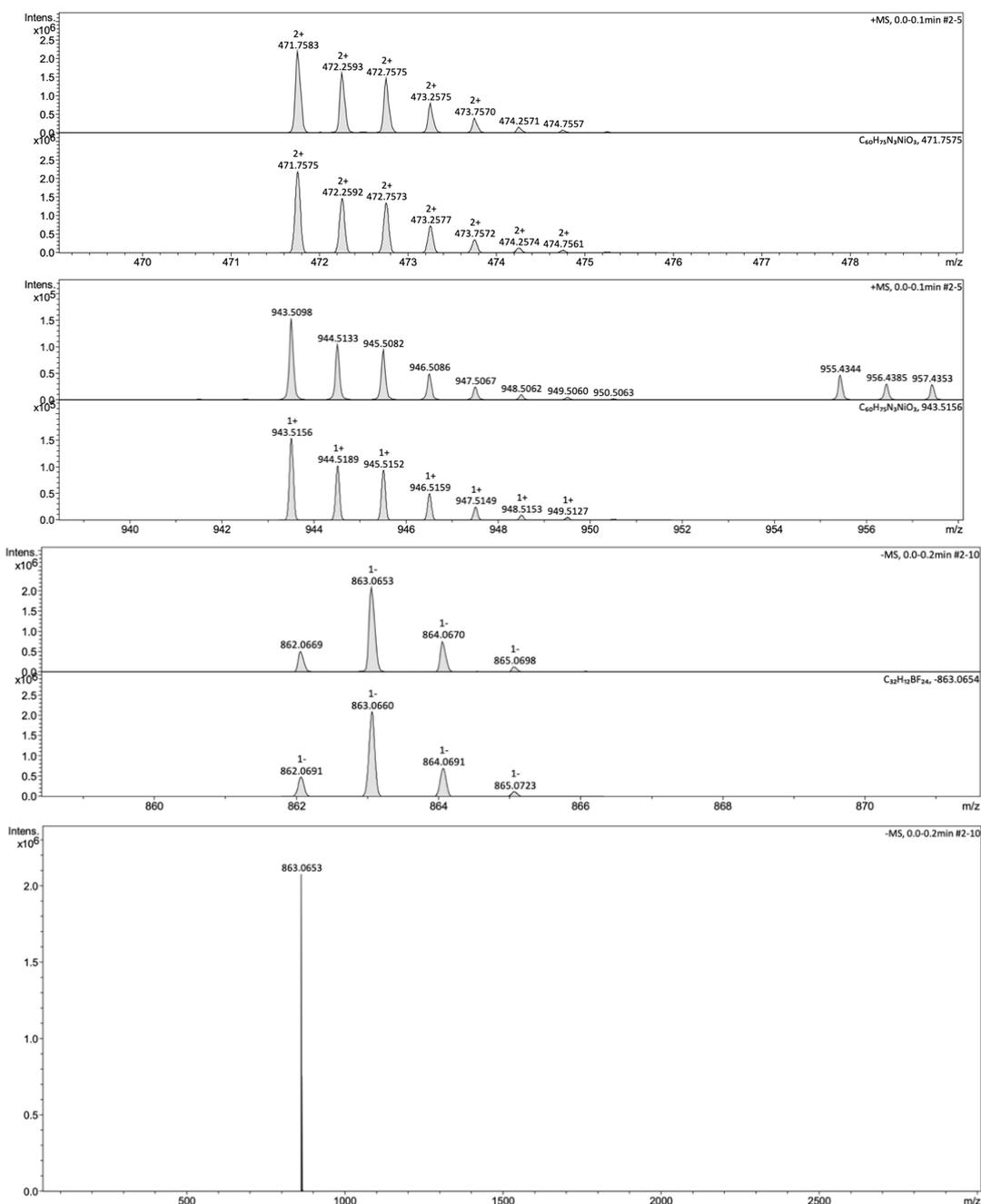
**EPR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** X-band silent.

**CHN analysis:** calcd for [Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>·1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 54.47 C%, 3.69 H%, 1.52 N%, found 54.44 C%, 3.72 H%, 1.49 N%.

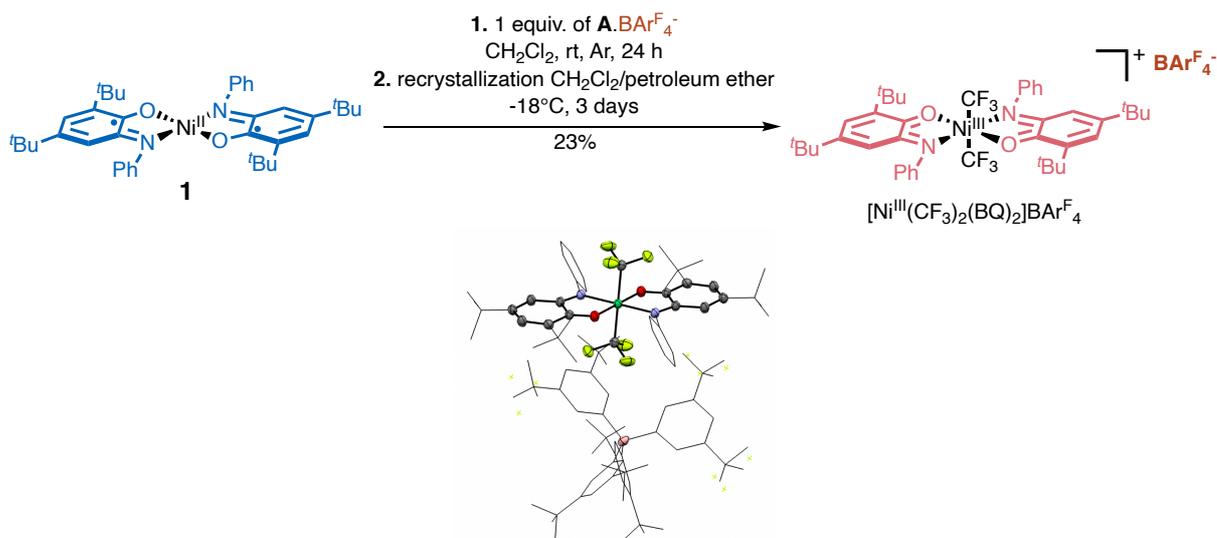
**HRMS (ESI):** Complex charge z = +2. Exact mass of the cationic part ([Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>) is M = 943.52 g/mol. Exact mass of the anionic part (BAR<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup>) part is M= 863.07 g/mol.

- Negative mode: (m/z) calcd for C<sub>32</sub>H<sub>12</sub>BF<sub>24</sub> 863.0660, found 863.0653 [BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>.
- Positive mode: (m/z) calcd for C<sub>60</sub>H<sub>75</sub>N<sub>3</sub>NiO<sub>3</sub> 471.7575, found 471.7583 [Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

**UV-Vis [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; λ, nm (ε, M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** 514 nm (5985 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 344 nm (5854 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 279 nm (15660 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 270 nm (17825 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).



### III.8.4. Synthesis of $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$ using $\text{A}.\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$



In a Schlenk tube, **1** (25 mg, 0.0385 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL) under Ar and  $\text{A}.\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$  (44.4 mg, 0.0385 mmol, 1.0 equiv.) was added. The solution was left to stir at room temperature for 24h. The reaction was monitored by UV-Visible spectrometry. The reaction mixture was then filtered and concentrated under vacuum, the powder was triturated in *n*-hexane, filtered and the solid was dried under vacuum. The product was then dissolved in 10 mL of non-anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and was layered with 15 mL of petroleum ether in a round bottom flask. The closed flask was then placed at  $-18^\circ\text{C}$  for 3 days and the brown monocrystals were filtered and washed with petroleum ether. Yield = 23% (14.6 mg, 0.0089 mmol). H atoms and two  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molecules were omitted for clarity.

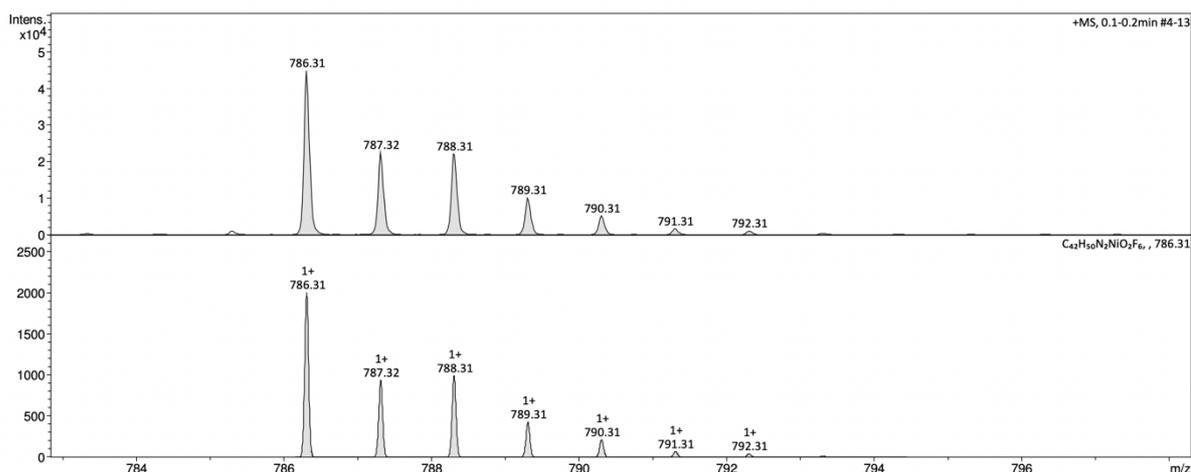
This recrystallization procedure has proved to be hard to replicate as  $(\Delta/\Lambda)$ -mer- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4^-})_2$  tends to recrystallize instead, each time.

**MW** ( $\text{C}_{74}\text{H}_{62}\text{BF}_{30}\text{N}_2\text{NiO}_2$ ): 1650.78 g/mol.

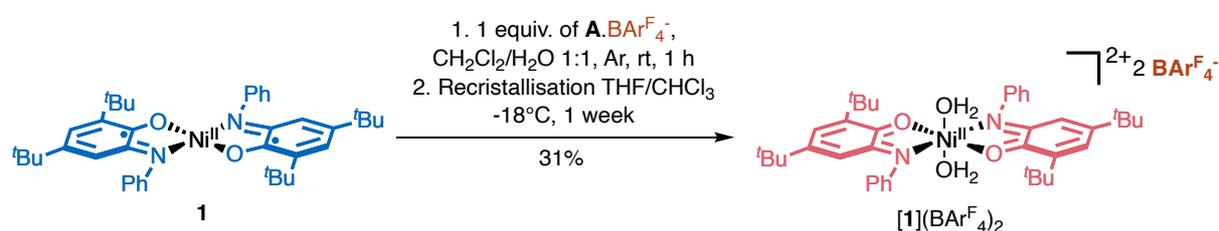
**X-band EPR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): axial signal at 100 K with  $g_1 = 2,18$  and  $g_2 = 2,01$ .

**ESI-MS**: ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{NiO}_2\text{F}_6$  ( $[\text{M}]^+$ ) 786.31, found 786.31  $[\text{M}]^+$ .

**UV-Vis** [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\lambda$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 511 (9376), 279 (39257  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 270 (38498  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).



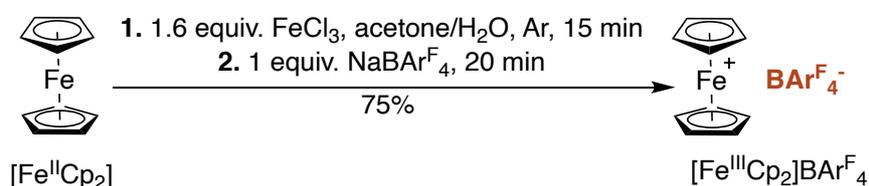
### III.8.5. Synthesis of $[1](\text{BARF}_4)_2$ using $\text{A}.\text{BARF}_4^-$



In a Schlenk tube, **1** (25 mg, 0.0385 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in 1.5 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and 1.5 mL of  $\text{H}_2\text{O}$  under Ar, and  $\text{A}.\text{BARF}_4^-$  (44.4 mg, 0.0385 mmol, 1.0 equiv.) was added. The solution was left to stir at room temperature for 1 h. The reaction was monitored by UV-Visible spectroscopy. The reaction mixture was then filtered and concentrated under vacuum, the powder was triturated in *n*-hexane, filtered and the solid was dried under vacuum. The product was then recrystallized by layering THF/ $\text{CHCl}_3$ . The closed flask was then placed at  $-18^\circ\text{C}$  for 8 days and the brown monocrystals were filtered. Yield = 31% (28.8 mg, 0.012 mmol). Characterizations of this complex are the same as those in the experimental part of Chapter II.

### III.8.6. Preparation of ferrocenium salts $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{X}$

#### Synthesis of Ferrocenium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BARF}_4$ )

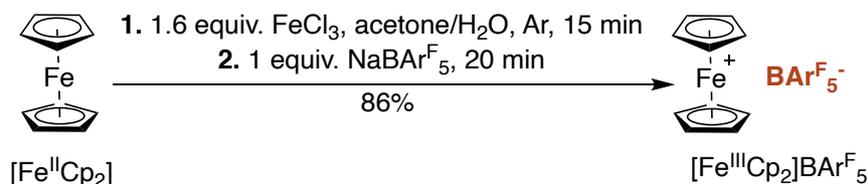


Ferrocenium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BARF}_4$ ) was prepared based on a literature procedure.<sup>54</sup> A Schlenk flask was charged with  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2]$  (50 mg, 0.27 mmol, 1 equiv.), acetone (1.2 mL), and water (4 mL). The suspension was stirred, and  $\text{FeCl}_3$  (72 mg, 0.43 mmol, 1.6 equiv.) was added. After 15 min, the dark blue solution was filtered.  $\text{NaBARF}_4$  (240 mg, 0.27 mmol, 1 equiv.) was then added to the filtrate. After 20 min, a dark precipitate was removed by filtration and washed with water ( $2 \times 2$  mL) and hexane ( $2 \times 2$  mL) and dried in vacuo (3 h). The residue was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

(10 mL). The mixture was filtered, and hexane (5 mL) was added to the filtrate. The sample was concentrated in vacuo. The dark blue solid was collected by filtration and washed with hexane (2 × 5 mL) to give a pure sample of  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BAr}^{\text{F}_5}$ . Yield = 75% (200 mg, 0.19 mmol).

UV-Vis [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\lambda$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 623 (415).

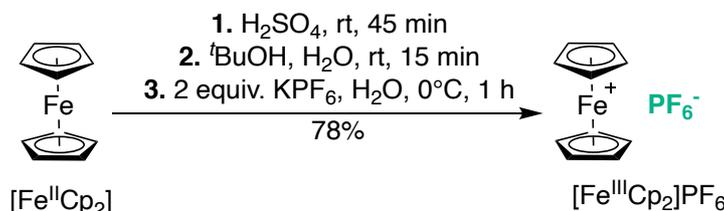
### Synthesis of Ferrocenium tetrakis[pentafluorophenyl]borate ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BAr}^{\text{F}_5}$ )



Ferrocenium tetrakis[pentafluorophenyl]borate ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BAr}^{\text{F}_5}$ ) was prepared based on a literature procedure.<sup>54</sup> A Schlenk flask was charged with  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2]$  (50 mg, 0.27 mmol, 1 equiv.), acetone (1.2 mL), and water (4 mL). The suspension was stirred, and  $\text{FeCl}_3$  (72 mg, 0.43 mmol, 1.6 equiv.) was added. After 15 min, the dark blue solution was filtered.  $\text{NaBAr}^{\text{F}_5}$  (189.5 mg, 0.27 mmol, 1 equiv.) was then added to the filtrate. After 20 min, a dark precipitate was removed by filtration and washed with water (2 × 2 mL) and hexane (2 × 2 mL) and dried in vacuo (3 h). The residue was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL). The mixture was filtered, and hexane (5 mL) was added to the filtrate. The sample was concentrated in vacuo. The dark blue solid was collected by filtration and washed with hexane (2 × 5 mL) to give a pure sample of  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BAr}^{\text{F}_5}$ . Yield = 86% (1.21 g, 1.153 mmol).

UV-Vis [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\lambda$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 623 (436).

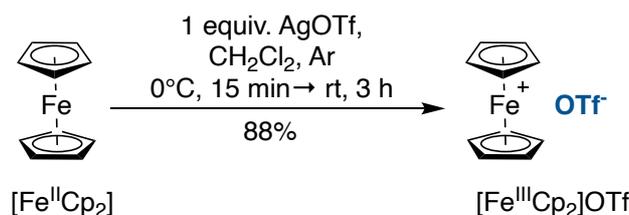
### Synthesis of ferrocenium hexafluorophosphate ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$ )



Ferrocenium hexafluorophosphate ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$ ) was prepared based on a literature procedure.<sup>55</sup>  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2]$  (5.58 g, 30.0 mmol, 1 equiv.) was added to 10 mL of concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and the mixture was stirred for 45 min. The blue mixture was slowly added to a solution of  $^t\text{BuOH}$  (5.00 g) in 170 mL of  $\text{H}_2\text{O}$ , was stirred for 15 min, the was filtered. At 0 °C,  $\text{KPF}_6$  (11.00 g, 60.0 mmol, 2 equiv.) was dissolved in 235 mL  $\text{H}_2\text{O}$  and was added to the filtrate. The mixture was stirred for 1 h at 0 °C. The blue precipitate was filtered, washed twice with 40 mL of ice-cold water, 50 mL of  $\text{EtOH}$ , and  $\text{Et}_2\text{O}$  until the ether remained colorless. The blue product was dried under vacuum. Yield = 78% (7.44 g, 23.4 mmol).

UV-Vis [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\lambda$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 623 (429).

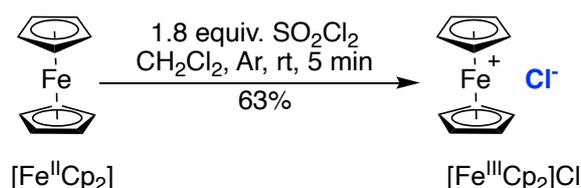
### Synthesis of ferrocenium trifluoromethanesulfonate ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{OTf}$ )



Ferrocenium trifluoromethanesulfonate ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{OTf}$ ) was synthesized according a literature procedure.<sup>56</sup> To a mixture of AgOTf (4.16 g, 16.2 mmol, 1 equiv.) and  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2]$  (3.01 g, 16.2 mmol, 1 equiv.) was added  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) at 0 °C. The blue mixture was left stirring for 15 min. The ice bath was then removed, and the mixture was then left stirring at rt for 3 h. Afterwards, the mixture was filtered through a Celite pad to remove Ag, and the filtrate was dried in vacuo. It was triturated with *n*-hexane and diethyl ether to remove the excess  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2]$ . The residue dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) and filtered through a Celite pad. The blue solution was dried in vacuo and was recrystallized by layering THF over saturated  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  to afforded dark blue crystals which were washed with cold THF and  $\text{Et}_2\text{O}$ , and dried in vacuo to give analytically pure sample of  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{OTf}$ . Yield = 88% (4.76 g, 14.2 mmol).

UV-Vis [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\lambda$ , nm ( $\epsilon \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): 623 (396).

### Synthesis of ferrocenium chloride ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$ )



Ferrocenium chloride ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$ ) was synthesized according a literature procedure.<sup>57</sup> To a solution of  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2]$  (10.0 g, 53.8 mmol) in 60 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , was added dropwise 8 mL of  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (99 mmol). The orange reaction mixture turned blue, and the product precipitated as a dark blue crystalline solid that was filtered and was washed three time with 25 mL of  $\text{Et}_2\text{O}$ . Around 100 mL of  $\text{Et}_2\text{O}$  were added to the filtered and the principate was collected by filtration once again. The final product  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{Cl}$  is a green-blue solid. Yield = 63% (7.5 g, 33.89 mmol).

UV-Vis [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\lambda$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): 623 (373).

### Synthesis of ferrocenium ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}$ ) *in-situ*



$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}$  could not be isolated due to the solubility of the carborate anion  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ , the product did not precipitate following the same procedure used for the synthesis of  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{BAR}^{\text{F}_4}$ .<sup>54</sup> Therefore, was generated *in-situ* by mixing  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{PF}_6$  (50 mg, 0.151 mmol) with 10 equiv. of  $\text{Cs}[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{B}_{11}\text{Cl}_{11}]$  (1.1 g, 1.51 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at rt, under Ar for 10 min. The carborate salt  $\text{Cs}[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{B}_{11}\text{Cl}_{11}]$  was synthesized according to a literature procedure.<sup>30</sup>

### III.9. Spectres RMN

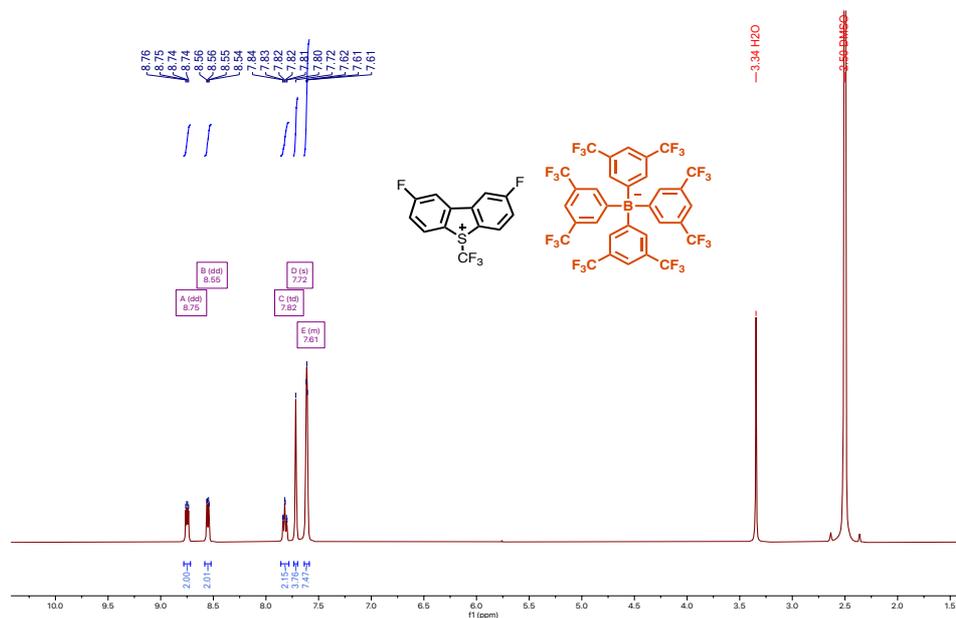


Fig. III-42.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $\text{A.BArF}_4^-$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz).

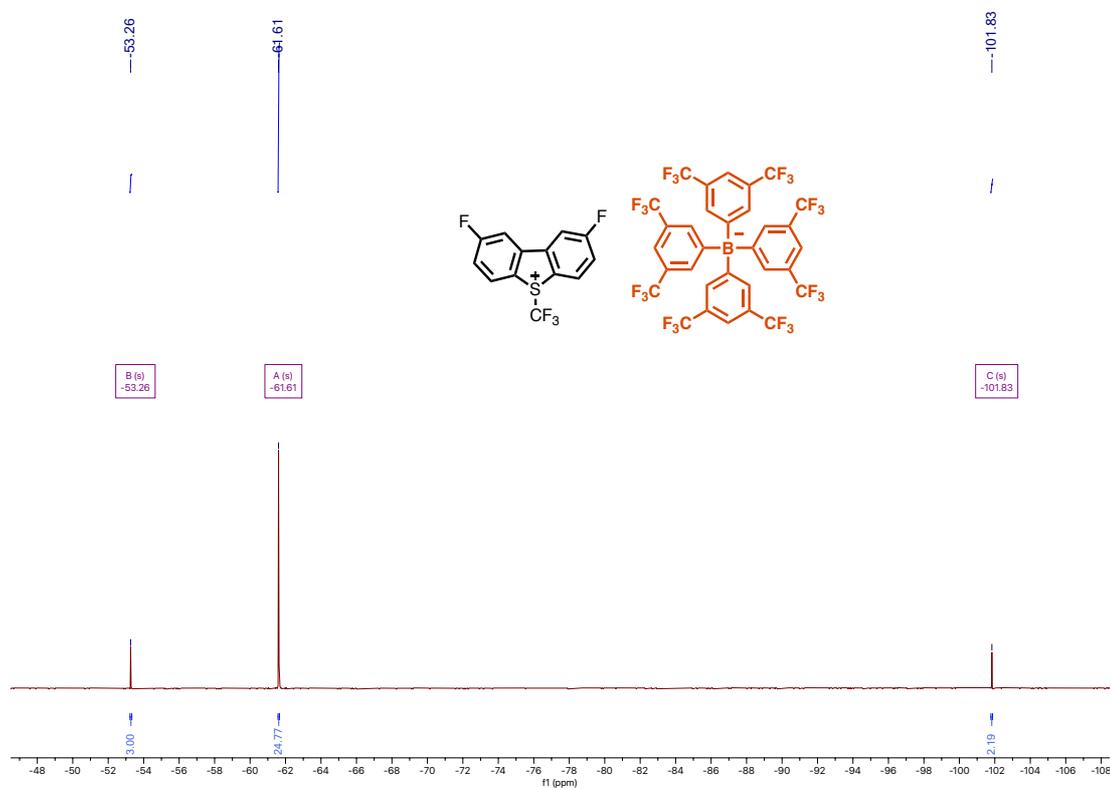


Fig. III-43.  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of  $\text{A.BArF}_4^-$  (DMSO- $d_6$ , 471 MHz).

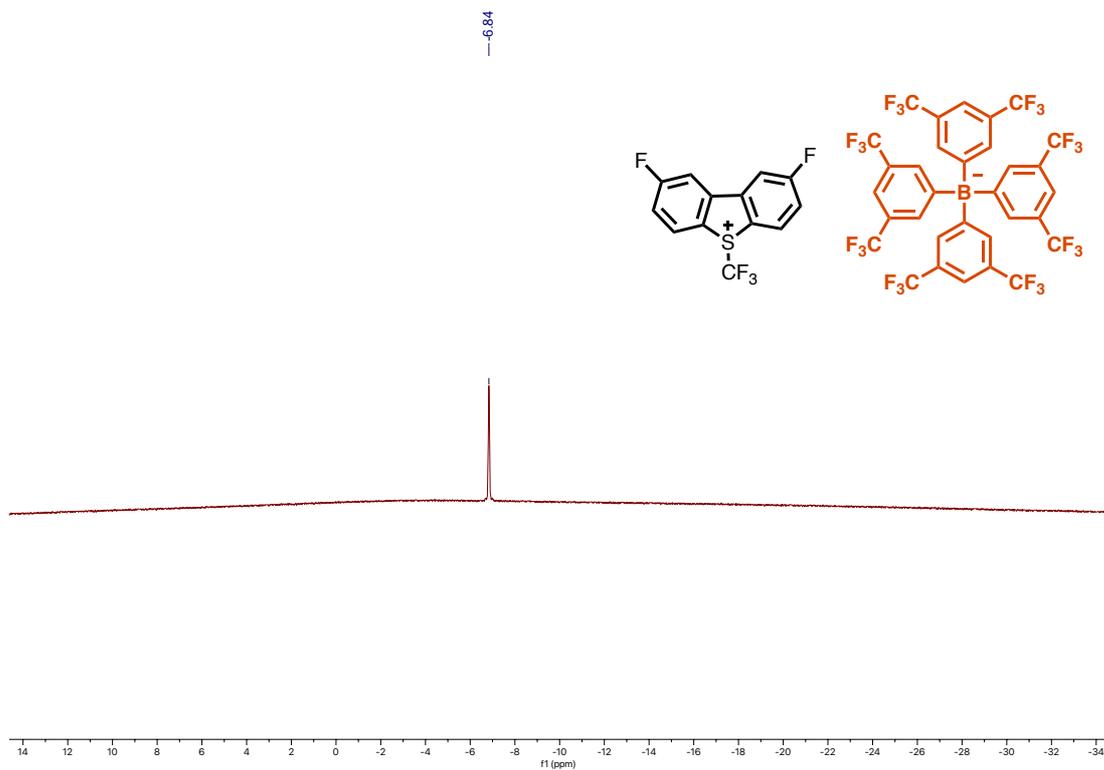


Fig. III-44. <sup>11</sup>B NMR spectrum of A.BArF<sub>4</sub><sup>-</sup> (DMSO-d<sub>6</sub>, 96 MHz).

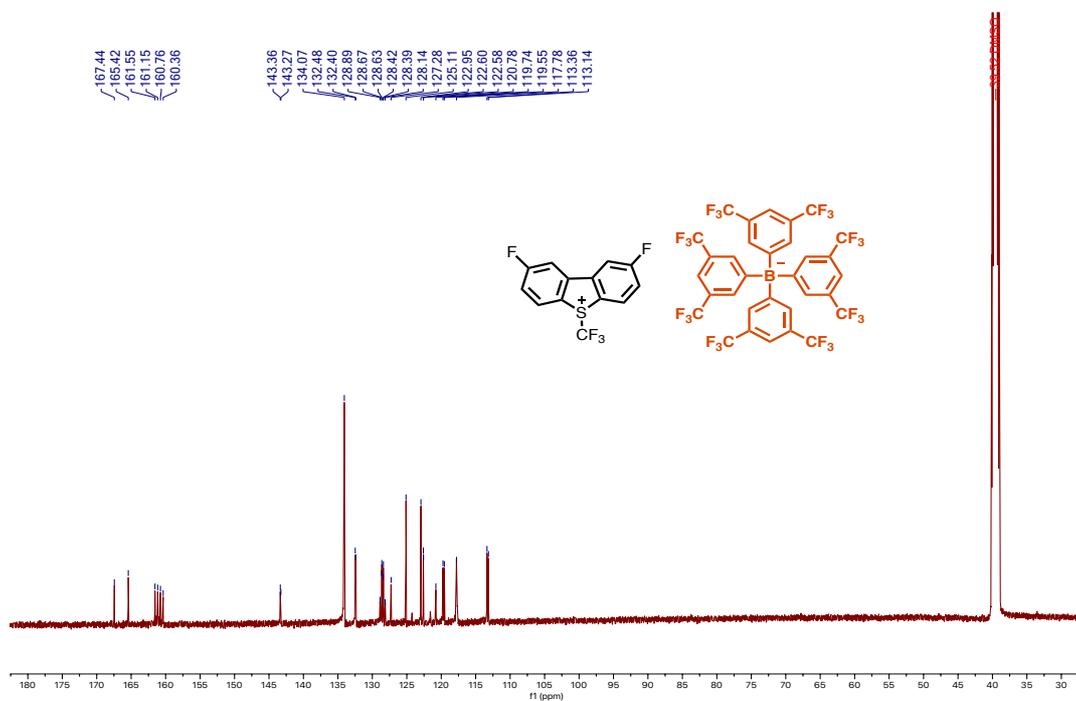


Fig. III-45. <sup>13</sup>C NMR spectrum of A.BArF<sub>4</sub><sup>-</sup> (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz).

### III.10. Références

- (1) Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Studies of Potential Inversion in the Electrochemical Reduction of 11,11,12,12-Tetracyano-9,10-Anthraquinodimethane and 2,3,5,6-Tetramethyl-7,7,8,8-Tetracyano-1,4-Benzoquinodimethane. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (10), 5155–5160. <https://doi.org/10.1021/jp0573893>.
- (2) Gruhn, N. E.; Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Studies of Potential Inversion in an Extended Tetrathiafulvalene. *Langmuir* **2006**, *22* (25), 10683–10688. <https://doi.org/10.1021/la0611460>.
- (3) Cattaneo, M.; Guo, F.; Kelly, H. R.; Videla, P. E.; Kiefer, L.; Gebre, S.; Ge, A.; Liu, Q.; Wu, S.; Lian, T.; Batista, V. S. Robust Binding of Disulfide-Substituted Rhenium Bipyridyl Complexes for CO<sub>2</sub> Reduction on Gold Electrodes. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 86. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00086>.
- (4) Cattaneo, M.; Schiewer, C. E.; Schober, A.; Dechert, S.; Siewert, I.; Meyer, F. 2,2'-Bipyridine Equipped with a Disulfide/Dithiol Switch for Coupled Two-Electron and Two-Proton Transfer. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24* (19), 4864–4870. <https://doi.org/10.1002/chem.201705022>.
- (5) Nomrowski, J.; Wenger, O. S. Exploiting Potential Inversion for Photoinduced Multielectron Transfer and Accumulation of Redox Equivalents in a Molecular Heptad. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (16), 5343–5346. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02443>.
- (6) Hall, G. B.; Kottani, R.; Felton, G. A. N.; Yamamoto, T.; Evans, D. H.; Glass, R. S.; Lichtenberger, D. L. Intramolecular Electron Transfer in Bipyridinium Disulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (10), 4012–4018. <https://doi.org/10.1021/ja500087m>.
- (7) Wei, W.; Cui, X.; Chen, W.; Ivey, D. G. Manganese Oxide-Based Materials as Electrochemical Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (3), 1697–1721. <https://doi.org/10.1039/C0CS00127A>.
- (8) Youngblood, W. J.; Lee, S.-H. A.; Kobayashi, Y.; Hernandez-Pagan, E. A.; Hoertz, P. G.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D.; Mallouk, T. E. Photoassisted Overall Water Splitting in a Visible Light-Absorbing Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cell. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (3), 926–927. <https://doi.org/10.1021/ja809108y>.
- (9) Nishide, H.; Oyaizu, K. Toward Flexible Batteries. *Science* **2008**, *319* (5864), 737–738. <https://doi.org/10.1126/science.1151831>.
- (10) Fukui, M.; Kitani, A.; Degrand, C.; Miller, L. L. Propagation of a Redox Reaction through a Quinoid Polymer Film on an Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (1), 28–33. <https://doi.org/10.1021/ja00365a007>.
- (11) Inamasu, T.; Yoshitoku, D.; Sumi-otorii, Y.; Tani, H.; Ono, N. Electrochemical Behaviors of Naphtho[1,8-Cd][1,2]Dithiol, Dibenzo[c,e][1,2]Dithiin, and Naphtho[1,8-Cd:4,5-C'd']Bis[1,2]Dithiol. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (1), A128. <https://doi.org/10.1149/1.1525267>.
- (12) Gosset, A.; Wilbraham, L.; Lachmanová, Š. N.; Sokolová, R.; Dupeyre, G.; Tuyères, F.; Ochsenein, P.; Perruchot, C.; de Rouville, H.-P. J.; Randriamahazaka, H.; Pospíšil, L.; Ciofini, I.; Hromadová, M.; Lainé, P. P. Electron Storage System Based on a Two-Way Inversion of Redox Potentials. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (11), 5162–5176. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12762>.
- (13) Benniston, A. C.; Allen, B. D.; Harriman, A.; Larena, I.; Rostron, J. P.; Stewart, B. Accessing Molecular Memory via a Disulfide Switch. *New J. Chem.* **2009**, *33* (2), 417–427. <https://doi.org/10.1039/B814676D>.
- (14) Hammarström, L. Accumulative Charge Separation for Solar Fuels Production: Coupling Light-Induced Single Electron Transfer to Multielectron Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (3), 840–850. <https://doi.org/10.1021/ar500386x>.
- (15) Matt, B.; Fize, J.; Moussa, J.; Amouri, H.; Pereira, A.; Artero, V.; Izzet, G.; Proust, A. Charge Photo-Accumulation and Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light at an Iridium(III)-Photosensitized Polyoxotungstate. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (5), 1504–1508. <https://doi.org/10.1039/C3EE40352A>.
- (16) Pellegrin, Y.; Odobel, F. Molecular Devices Featuring Sequential Photoinduced Charge Separations for the Storage of Multiple Redox Equivalents. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255* (21), 2578–2593. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.12.017>.
- (17) Ghaddar, T. H.; Wishart, J. F.; Thompson, D. W.; Whitesell, J. K.; Fox, M. A. A Dendrimer-Based Electron Antenna: Paired Electron-Transfer Reactions in Dendrimers with a 4,4'-Bipyridine Core and Naphthalene Peripheral Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (28), 8285–8289. <https://doi.org/10.1021/ja020103c>.
- (18) Chen, H.-Y.; Ardo, S. Direct Observation of Sequential Oxidations of a Titania-Bound Molecular Proxy Catalyst Generated through Illumination of Molecular Sensitizers. *Nature Chem* **2018**, *10* (1), 17–23. <https://doi.org/10.1038/nchem.2892>.
- (19) Kitamoto, K.; Ogawa, M.; Ajayakumar, G.; Masaoka, S.; Kraatz, H.-B.; Sakai, K. Molecular Photo-Charge-Separators Enabling Single-Pigment-Driven Multi-Electron Transfer and Storage Leading to H<sub>2</sub> Evolution from Water. *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3* (5), 671–680. <https://doi.org/10.1039/C5QI00150A>.

- (20) Tran, T.-T.; Ha-Thi, M.-H.; Pino, T.; Quaranta, A.; Lefumeux, C.; Leibl, W.; Aukauloo, A. Snapshots of Light Induced Accumulation of Two Charges on Methylviologen Using a Sequential Nanosecond Pump–Pump Photoexcitation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (5), 1086–1091. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00169>.
- (21) Guerro, M.; Carlier, R.; Boubekeur, K.; Lorcy, D.; Hapiot, P. Cyclic Vinylogous TTF: A Potential Molecular Clip Triggered by Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (10), 3159–3167. <https://doi.org/10.1021/ja0289090>.
- (22) Richburg, C. S.; Farnum, B. H. Influence of Pyridine on the Multielectron Redox Cycle of Nickel Diethyldithiocarbamate. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (22), 15371–15384. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02430>.
- (23) Bond, A. M.; Martin, R. L. Electrochemistry and Redox Behaviour of Transition Metal Dithiocarbamates. *Coordination Chemistry Reviews* **1984**, *54*, 23–98. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(84\)85017-1](https://doi.org/10.1016/0010-8545(84)85017-1).
- (24) Hendrickson, A. R.; Martin, R. L.; Rohde, N. M. Dithiocarbamates of Nickel in the Formal Oxidation States I-IV. Electrochemical Study. *Inorg. Chem.* **1975**, *14* (12), 2980–2985. <https://doi.org/10.1021/ic50154a025>.
- (25) Mazumder, Md. M. R.; Burton, A.; Richburg, C. S.; Saha, S.; Cronin, B.; Duin, E.; Farnum, B. H. Controlling One-Electron vs Two-Electron Pathways in the Multi-Electron Redox Cycle of Nickel Diethyldithiocarbamate. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (17), 13388–13399. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01699>.
- (26) Fortage, J.; Peltier, C.; Perruchot, C.; Takemoto, Y.; Teki, Y.; Bedioui, F.; Marvaud, V.; Dupeyre, G.; Pospíšil, L.; Adamo, C.; Hromadová, M.; Ciofini, I.; Lainé, P. P. Single-Step versus Stepwise Two-Electron Reduction of Polyarylpyridiniums: Insights from the Steric Switching of Redox Potential Compression. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (5), 2691–2705. <https://doi.org/10.1021/ja210024y>.
- (27) Nafady, A.; Chin, T. T.; Geiger, W. E. Manipulating the Electrolyte Medium to Favor Either One-Electron or Two-Electron Oxidation Pathways for (Fulvalendiyl)Dirhodium Complexes. *Organometallics* **2006**, *25* (7), 1654–1663. <https://doi.org/10.1021/om051101e>.
- (28) Wang, W.; Zhao, N.; Geng, Y.; Cui, S.-B.; Hauser, J.; Decurtins, S.; Liu, S.-X. A Highly Sensitive TTF-Functionalised Probe for the Determination of Physiological Thiols and Its Application in Tumor Cells. *RSC Adv.* **2014**, *4* (62), 32639–32642. <https://doi.org/10.1039/C4RA06455K>.
- (29) Stoyanov, E. S.; Kim, K.-C.; Reed, C. A. An Infrared NNH Scale for Weakly Basic Anions. Implications for Single-Molecule Acidity and Superacidity. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (26), 8500–8508. <https://doi.org/10.1021/ja060714v>.
- (30) Adet, N.; Specklin, D.; Gourlaouen, C.; Damiens, T.; Jacques, B.; Wehmschulte, R. J.; Dagorne, S. Towards Naked Zinc(II) in the Condensed Phase: A Highly Lewis Acidic ZnII Dication Stabilized by Weakly Coordinating Carborate Anions. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (4), 2084–2088. <https://doi.org/10.1002/anie.202012287>.
- (31) Umamoto, T.; Zhang, B.; Zhu, T.; Zhou, X.; Zhang, P.; Hu, S.; Li, Y. Powerful, Thermally Stable, One-Pot-Preparable, and Recyclable Electrophilic Trifluoromethylating Agents: 2,8-Difluoro- and 2,3,7,8-Tetrafluoro- S - (Trifluoromethyl)Dibenzothiophenium Salts. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (15), 7708–7719. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b00669>.
- (32) Jacquet, J.; Blanchard, S.; Derat, E.; Murr, M. D.-E.; Fensterbank, L. Redox-Ligand Sustains Controlled Generation of CF<sub>3</sub> Radicals by Well-Defined Copper Complex. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (3), 2030–2036. <https://doi.org/10.1039/C5SC03636D>.
- (33) Koike, T.; Akita, M. Trifluoromethylation by Visible-Light-Driven Photoredox Catalysis. *Top Catal* **2014**, *57* (10), 967–974. <https://doi.org/10.1007/s11244-014-0259-7>.
- (34) Nebra, N. High-Valent NiIII and NiIV Species Relevant to C–C and C–Heteroatom Cross-Coupling Reactions: State of the Art. *Molecules* **2020**, *25* (5), 1141. <https://doi.org/10.3390/molecules25051141>.
- (35) Camasso, N. M.; Sanford, M. S. Design, Synthesis, and Carbon-Heteroatom Coupling Reactions of Organometallic Nickel(IV) Complexes. *Science* **2015**, *347* (6227), 1218–1220. <https://doi.org/10.1126/science.aaa4526>.
- (36) Camasso, N. M.; Canty, A. J.; Ariaferd, A.; Sanford, M. S. Experimental and Computational Studies of High-Valent Nickel and Palladium Complexes. *Organometallics* **2017**, *36* (22), 4382–4393. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00613>.
- (37) Geri, J. B.; Wade Wolfe, M. M.; Szymczak, N. K. Borazine-CF<sub>3</sub> Adducts for Rapid, Room Temperature, and Broad Scope Trifluoromethylation. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (5), 1381–1385. <https://doi.org/10.1002/anie.201711316>.
- (38) Powers, D. C.; Lee, E.; Ariaferd, A.; Sanford, M. S.; Yates, B. F.; Canty, A. J.; Ritter, T. Connecting Binuclear Pd(III) and Mononuclear Pd(IV) Chemistry by Pd–Pd Bond Cleavage. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (29), 12002–12009. <https://doi.org/10.1021/ja304401u>.

- (39) Chong, E.; Kampf, J. W.; Ariafard, A.; Canty, A. J.; Sanford, M. S. Oxidatively Induced C–H Activation at High Valent Nickel. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (17), 6058–6061. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02387>.
- (40) Dolbier, W. R. Structure, Reactivity, and Chemistry of Fluoroalkyl Radicals. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (5), 1557–1584. <https://doi.org/10.1021/cr941142c>.
- (41) Piskunov, A. V.; Pashanova, K. I.; Bogomyakov, A. S.; Smolyaninov, I. V.; Fukin, G. K. Nickel(II) Derivatives Based on *o*-Iminobenzoquinone-Type Ligands: Structural Modifications, Magnetism and Electrochemical Peculiarities. *Polyhedron* **2020**, *186*, 114610. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114610>.
- (42) Chaudhuri, P.; Verani, C. N.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. Electronic Structure of Bis(*o*-Iminobenzoquinonato)Metal Complexes (Cu, Ni, Pd). The Art of Establishing Physical Oxidation States in Transition-Metal Complexes Containing Radical Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (10), 2213–2223. <https://doi.org/10.1021/ja003831d>.
- (43) Ye, S.; Sarkar, B.; Lissner, F.; Schleid, T.; van Slageren, J.; Fiedler, J.; Kaim, W. Three-Spin System with a Twist: A Bis(Semiquinonato)Copper Complex with a Nonplanar Configuration at the Copper(II) Center. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (14), 2103–2106. <https://doi.org/10.1002/anie.200462339>.
- (44) Mukherjee, A.; Mukherjee, R. Bidentate Coordination Behaviour of a Potentially Tridentate Ligand. A Mononuclear Four-Coordinate Ni(II) Complex Supported by Two *o*-Iminobenzoquinonato Units. *INDIAN J CHEM* **2011**, *7*.
- (45) Shoemaker, R. 19F NMR Reference Standards: 1.
- (46) PubChem. *Chlorotrifluoromethane*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6392> (accessed 2022-09-19).
- (47) Kokatam, S.; Weyhermüller, T.; Bothe, E.; Chaudhuri, P.; Wieghardt, K. Structural Characterization of Four Members of the Electron-Transfer Series [Pd<sup>II</sup>(L)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (L = *o*-Iminophenolate Derivative; n = 2-, 1-, 0, 1+, 2+). Ligand Mixed Valency in the Monocation and Monoanion with S = 1/2 Ground States. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (10), 3709–3717. <https://doi.org/10.1021/ic048292i>.
- (48) Kalkman, E. D.; Mormino, M. G.; Hartwig, J. F. Unusual Electronic Effects of Ancillary Ligands on the Perfluoroalkylation of Aryl Iodides and Bromides Mediated by Copper(I) Pentafluoroethyl Complexes of Substituted Bipyridines. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (49), 19458–19465. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10540>.
- (49) Jacquet, J.; Salanouve, E.; Orio, M.; Vezin, H.; Blanchard, S.; Derat, E.; Desage-El Murr, M.; Fensterbank, L. Iminosemiquinone Radical Ligands Enable Access to a Well-Defined Redox-Active Cu<sup>II</sup>-CF<sub>3</sub> Complex. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (72), 10394–10397. <https://doi.org/10.1039/C4CC04487H>.
- (50) Jacquet, J.; Chaumont, P.; Gontard, G.; Orio, M.; Vezin, H.; Blanchard, S.; Desage-El Murr, M.; Fensterbank, L. C–N Bond Formation from a Masked High-Valent Copper Complex Stabilized by Redox Non-Innocent Ligands. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (36), 10712–10716. <https://doi.org/10.1002/anie.201605132>.
- (51) Chung, Y.-C.; Tu, Y.-J.; Lu, S.-H.; Hsu, W.-C.; Chiu, K. Y.; Su, Y. O. Redox Potential Inversion by Ionic Hydrogen Bonding between Phenylenediamines and Pyridines. *Org. Lett.* **2011**, *13* (11), 2826–2829. <https://doi.org/10.1021/ol2007764>.
- (52) Buckel, W.; Thauer, R. K. Flavin-Based Electron Bifurcation, A New Mechanism of Biological Energy Coupling. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (7), 3862–3886. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00707>.
- (53) Benniston, A. C.; Hagon, J.; He, X.; Yang, S.; Harrington, R. W. Spring Open Two-plus-Two Electron Storage in a Disulfide-Strapped Methyl Viologen Derivative. *Org. Lett.* **2012**, *14* (2), 506–509. <https://doi.org/10.1021/ol203099h>.
- (54) Shada, A. D. R.; Miller, A. J. M.; Emge, T. J.; Goldman, A. S. Catalytic Dehydrogenation of Alkanes by PCP-Pincer Iridium Complexes Using Proton and Electron Acceptors. *ACS Catal.* **2021**, *11* (5), 3009–3016. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05160>.
- (55) Breuer, R.; Schmittel, M. 1,1'-Biferrocenylenes—The More Redox Stable Ferrocenes! New Derivatives, Corrected NMR Assignments, Redox Behavior, and Spectroelectrochemistry. *Organometallics* **2012**, *31* (5), 1870–1878. <https://doi.org/10.1021/om201215w>.
- (56) Tanabe, Y.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. Phosphine Oxidation with Water and Ferrocenium(III) Cation Induced by Visible-Light Irradiation. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (70), 18618–18622. <https://doi.org/10.1002/chem.201805129>.
- (57) Adams, J. J.; Arulsamy, N.; Sullivan, B. P.; Roddick, D. M.; Neuberger, A.; Schmehl, R. H. Homoleptic Tris-Diphosphine Re(I) and Re(II) Complexes and Re(II) Photophysics and Photochemistry. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (23), 11136–11149. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01395>.

# **Chapitre IV. Exploitation de l'inversion des potentiels dans les transferts multiélectroniques : vers des systèmes de bifurcation électronique artificiels**

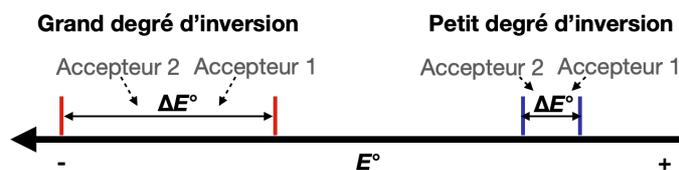
Ce chapitre est principalement consacré à l'étude des propriétés et réactivités des complexes issus des réactions avec **1** dans les Chapitres II et III dans le contexte des transferts multiélectroniques. Dans un premier temps, les essais de recherche d'un accepteur 2 adéquat dans l'objectif d'effectuer de la bifurcation électronique artificielle seront décrits à partir de  $1/[Ni^{II}Cl_2(BQ)_2]$  et dibenzo[1,2]dithiine **3/3**<sup>2</sup>. Les résultats préliminaires de luminescence de  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*- $[Ni^{III}(SQ)(BQ)_2](BAR^F_4)_2$  et du contrôle de l'ordre des potentiels de ce complexe seront décrits. Le but est l'ingénierie moléculaire d'une espèce photoluminescente ayant des potentiels inversés qui pourrait potentiellement transférer plusieurs équivalents redox sur commande. Enfin, nous nous intéresserons à l'exploitation de l'inversion des potentiels de  $[1](OTf)_2$  et  $[1](BAR^F_4)_2$  dans la réaction de l'oxydation de l'eau qui nécessite l'accumulation de plusieurs équivalents redox.

## IV.1. Vers des systèmes de bifurcation électronique artificiels avec $Ni(SQ)_2$ et dibenzo[1,2]dithiine

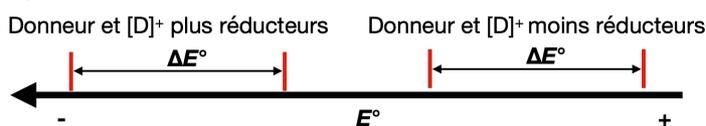
### IV.1.1. Comment concevoir un système de bifurcation électronique artificiel avec des donneurs et accepteurs chimiques ?

Afin de concevoir un système de BE artificiel, il faut d'abord trouver un donneur qui possède des potentiels inversés, ce que nous avons fait dans les Chapitres II et III. Le complexe  $Ni(SQ)_2$  (**1**) possède des potentiels inversés en présence de  $OTf^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Br^-$  et  $Cl^-$ . Le contre-ion le plus adéquat pour cette étude serait  $Cl^-$  car il permet au complexe **1** d'avoir une étendue d'inversion d'environ 1,54 V d'après les calculs DFT (Fig. III-34), qui serait la plus grande étendue d'inversion obtenue parmi ces contre-ions et dans la littérature en général. Il est important d'avoir une large étendue d'inversion car ceci permettra d'agrandir la plage de potentiel pour la recherche des accepteurs (Fig. IV-1). En d'autres termes, si une molécule possède une inversion de  $\Delta E^\circ = 100$  mV avec de  $E^\circ_2 = 0,1$  V vs Ag/AgCl et  $E^\circ_1 = 0,2$  V vs Ag/AgCl, par exemple, il faudra trouver un accepteur 1 et un accepteur 2 qui se situent entre 0,1 et 0,2 V vs Ag/AgCl, ce qui est extrêmement compliqué. De plus, des considérations cinétiques s'ajoutent aux considérations thermodynamiques pour les TE. Si l'étendue d'inversion est petite, par exemple 50 mV, l'intermédiaire  $[D]^+$  sera seulement 50 mV plus réducteur que le donneur de départ D. Il faudra donc trouver un accepteur 2 avec un potentiel redox plus grand que le  $E^\circ_2$  du donneur, dont le courant cinétique sur la CV ne se croise pas avec celui du donneur, ceci rend les choses plus compliquées.

Pour des degrés d'inversion différents :



Pour un même degré d'inversion :



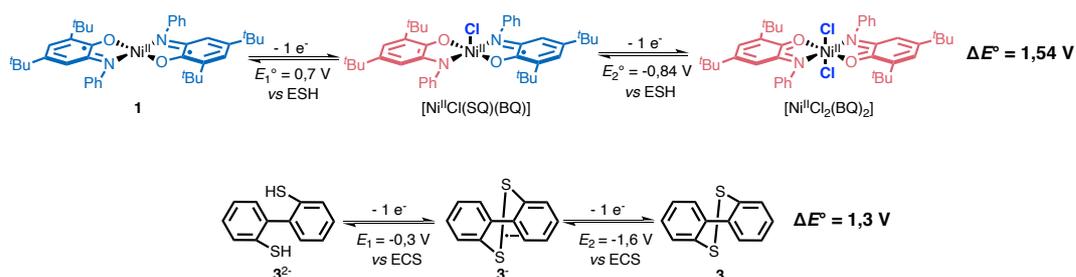
**Fig. IV-1.** Impact du degré de l'inversion  $\Delta E^\circ$  et de la position des potentiels ( $E^\circ_1$  et  $E^\circ_2$ , représentés par des lignes rouges et bleues) sur la recherche d'accepteurs électroniques pour l'ingénierie d'un système de BE artificiel.

La position de l'étendue d'inversion sur l'échelle des potentiels est aussi importante que le degré de l'inversion. Par exemple, si une molécule possède un degré d'inversion  $\Delta E^\circ = 1,54$  V et s'oxyde vers 0,5 V vs Ag/AgCl, et une autre molécule possède  $\Delta E^\circ = 1,3$  V mais s'oxyde vers -0,3 V, cette dernière et son

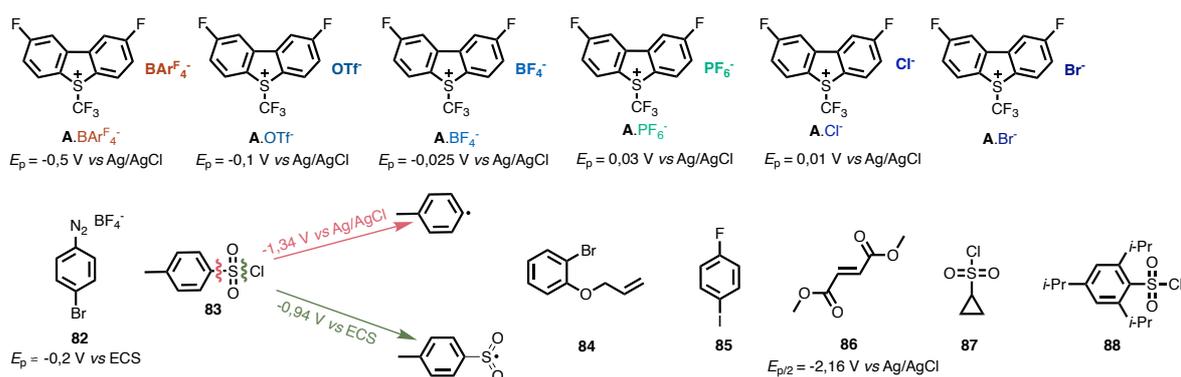
intermédiaire généré seront plus réductrices que la première et son intermédiaire généré (Fig. IV-1). Ceci est le cas pour le complexe **1** en présence de Cl<sup>-</sup> ( $\Delta E^\circ = 1,54$  V) et la dibenzo[1,2]dithiine ( $\Delta E = 1,3$  V). C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier ces deux molécules en tant que donneurs électroniques plausibles pour la réaction de BE (Fig. IV-1). De plus, la dithiine possède le 2<sup>ème</sup> plus grand degré d'inversion après le complexe **1** en présence de Cl<sup>-</sup>. Outre cela, dans la plage de potentiel où s'oxyde la dithiine (**3<sup>2-</sup>**) à 2 e<sup>-</sup> ( $E_1 = -0,3$  V vs ECS et  $E_2 = -1,6$  V vs ECS), il existe beaucoup plus d'accepteurs électroniques avec des potentiels adéquats que pour le complexe **1** ( $E_1 = 0,7$  V vs ESH et  $E_2 = -0,84$  V vs ESH). La CV du complexe **1** en présence de TBACl est représentée dans la Fig. II-1 et le calcul du degré d'inversion par DFT dans la Fig. III-34. Les synthèses de la forme oxydée **3** et réduite **3<sup>2-</sup>** de la dithiine, ainsi que sa CV, sont décrites dans l'étude publiée par Wenger (SI de la publication Fig. S2).<sup>1</sup>

Par conséquent, il faut trouver un accepteur électronique à 1 e<sup>-</sup> qui ne sera pas réduit par **1** mais par l'intermédiaire [**1**]X (voir le profil énergétique de la réaction de BE Fig. I-1). Nous avons donc effectué dans un premier temps des essais avec plusieurs accepteurs en présence de **1** (réaction de contrôle). Les accepteurs sélectionnés sont les sels du réactif Umemoto **A.X<sup>-</sup>** : **A.OTf<sup>-</sup>** ( $E_p = -0.100$  V vs Ag/AgCl) ; **A.BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** ( $E_p = -0.025$  V vs Ag/AgCl ; **A.Cl<sup>-</sup>** ( $E_p = -0.010$  V vs Ag/AgCl) ; **A.PF<sub>6</sub><sup>-</sup>** ( $E_p = 0.03$  V vs Ag/AgCl) **A.BArF<sub>4</sub><sup>-</sup>** ( $E_p = -0.500$  V vs Ag/AgCl). Comme montré dans le Chapitre III (voir CV représentées dans la Fig. III-33), ces sels réagissent avec **1** alors que ce dernier n'est théoriquement pas susceptible de les réduire. Nous supposons que ces sels font des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  « *stacking* » avec **1**, et que le TE procède par sphère interne, ce qui modifierait leurs potentiels redox et expliquerait la réactivité observée.

#### a) Donneurs à 2 e<sup>-</sup>



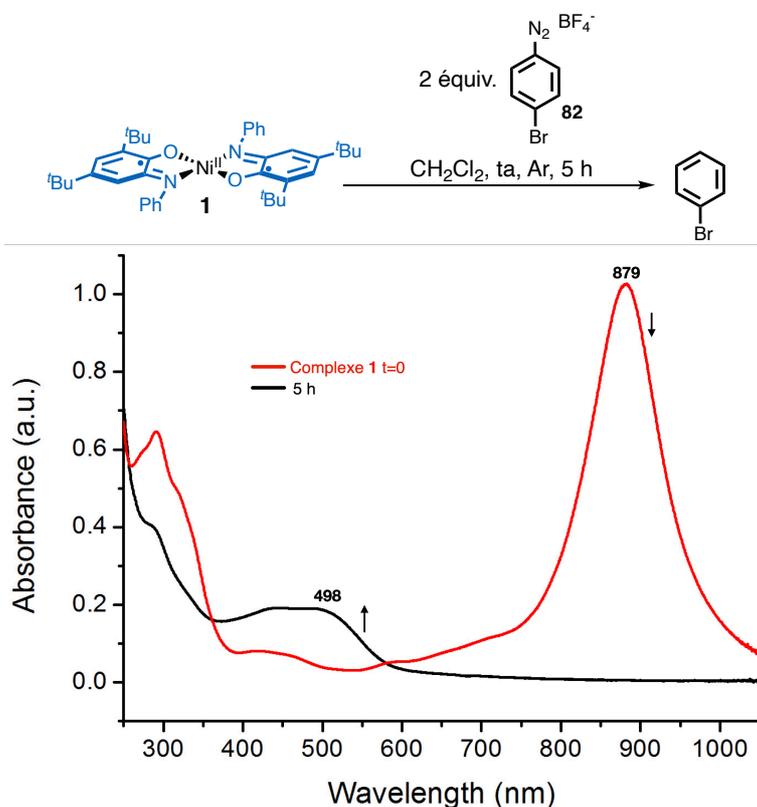
#### b) Accepteurs 2 plausibles



**Schéma IV-1.** Structure des donneurs **1** et **4** et les accepteurs **2** qui ont été étudiés (**A.X<sup>-</sup>** et **82-86**) ou qui sont à étudier (**87** et **88**).<sup>1-5</sup>

Nous avons ensuite essayé un accepteur qui se réduit plus difficilement que **A.X<sup>-</sup>**, qui est le tétrafluoroborate de 4-bromobenzène diazonium (**82**). Il a été synthétisé selon le protocole reporté par Colleville *et al.*,<sup>6</sup> et ce sont des sels qui se réduisent autour de -0,2 V vs ECS.<sup>2</sup> Le spectre d'absorption UV-Vis du suivi de réaction de **1** en présence de 2 équiv. de **82** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dégazé anhydre à température ambiante pendant 5 h est représenté dans la Fig. IV-2. Comme le montre le spectre UV-

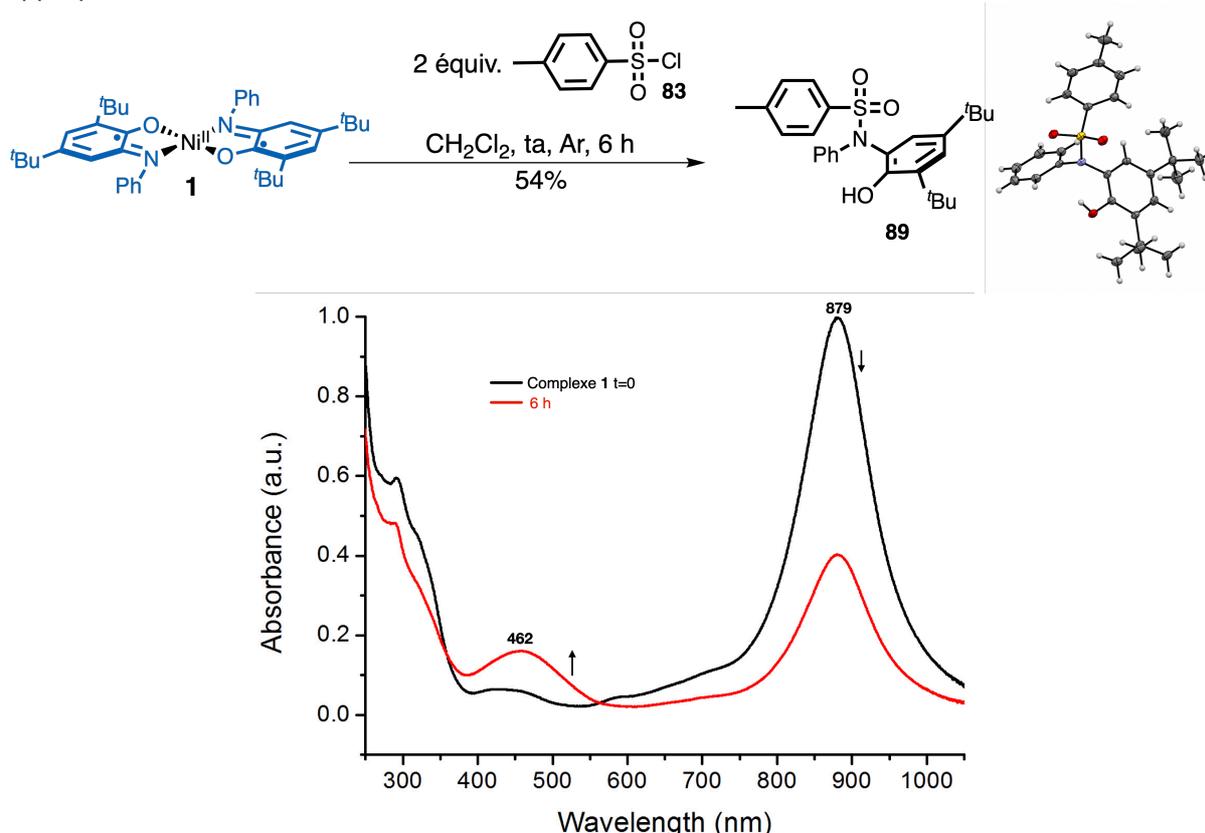
Vis, le complexe **1** (879 nm) est consommé au profit d'une bande située vers 498 nm. Ceci suggère que **1** a été oxydé à  $2 e^-$  en  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$ . Le spectre RMN  $^1\text{H}$  semble montrer que le sel de diazonium a été réduit et générerait potentiellement un bromobenzène *via* la génération d'un radical aryle.<sup>2</sup> Le produit de cette réaction n'a pas encore été identifié. Cet accepteur électronique ne peut donc pas être utilisé en tant qu'accepteur **2** car il réagit avec **1**. Nous avons en conséquence essayé avec un accepteur qui est plus difficile à réduire que **82**.



**Fig. IV-2.** Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis de  $2,9 \times 10^{-5}$  M de **1** en présence de 2 équiv. de 4-bromobenzène diazonium tétrafluoroborate (**82**) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante.

Notre choix s'est porté sur le chlorure de 4-toluènesulfonyl (TsCl, **83**) qui peut soit se réduire à  $-1,34$  V vs Ag/AgCl et générer un radical aryle, soit à  $-0,94$  V vs ECS et générer un radical sulfonyle.<sup>3,4</sup> Le spectre UV-Vis du suivi de la réaction de **1** en présence de 1 équiv. de **83** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé anhydre à température ambiante pendant 6 h est montré dans la Fig. IV-3. La bande d'absorption du complexe **1** (879 nm) diminue au profit d'une bande située vers 462 nm qui pourrait correspondre à  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (Fig. IV-3). La bande d'absorption de **1** ne diminue pas complètement, probablement à cause des potentiels inversés et il faudrait mettre 2 équiv. de **83** pour avoir une réaction totale. Le complexe **1** s'est donc oxydé à  $2 e^-$ , suggérant que ce dernier a quand même réussi à réduire un accepteur qui se réduit difficilement vis-à-vis de ses potentiels redox. À l'issue de cette réaction, le sulfonamide **89** (recristallisation dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentane à  $4^\circ\text{C}$ ) est formé avec un rendement de 54% et sa structure RX est montrée dans la Fig. IV-3. La réaction procède donc par la génération d'un radical sulfonyle *via* un transfert monoélectronique. Ce dernier va ensuite réagir sur un des ligands du complexe **1** induisant une décomplexation. Le sulfonamide **89** ressemble à celui synthétisé par notre groupe avec un rendement de 67% à partir de la *N*-arylation d'acides phénylboroniques en utilisant un complexe de cuivre  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{CF}_3(\text{BQ})_2]\text{OTf}$ .<sup>7</sup> La réaction de *N*-arylation à partir de **1** en présence de **83** est intéressante car elle permet d'éviter l'utilisation d'une source électrophile de  $\text{CF}_3$ , comme le réactif Umemoto qui est coûteux. La réactivité observée ici est différente de celle observée pour **1** en présence de 1 équiv. de  $\text{A}.\text{BAr}^{\text{F}_4^-}$  où les radicaux  $\text{CF}_3$  générés réagissent aussi avec le ligand mais sur le carbone électrophile

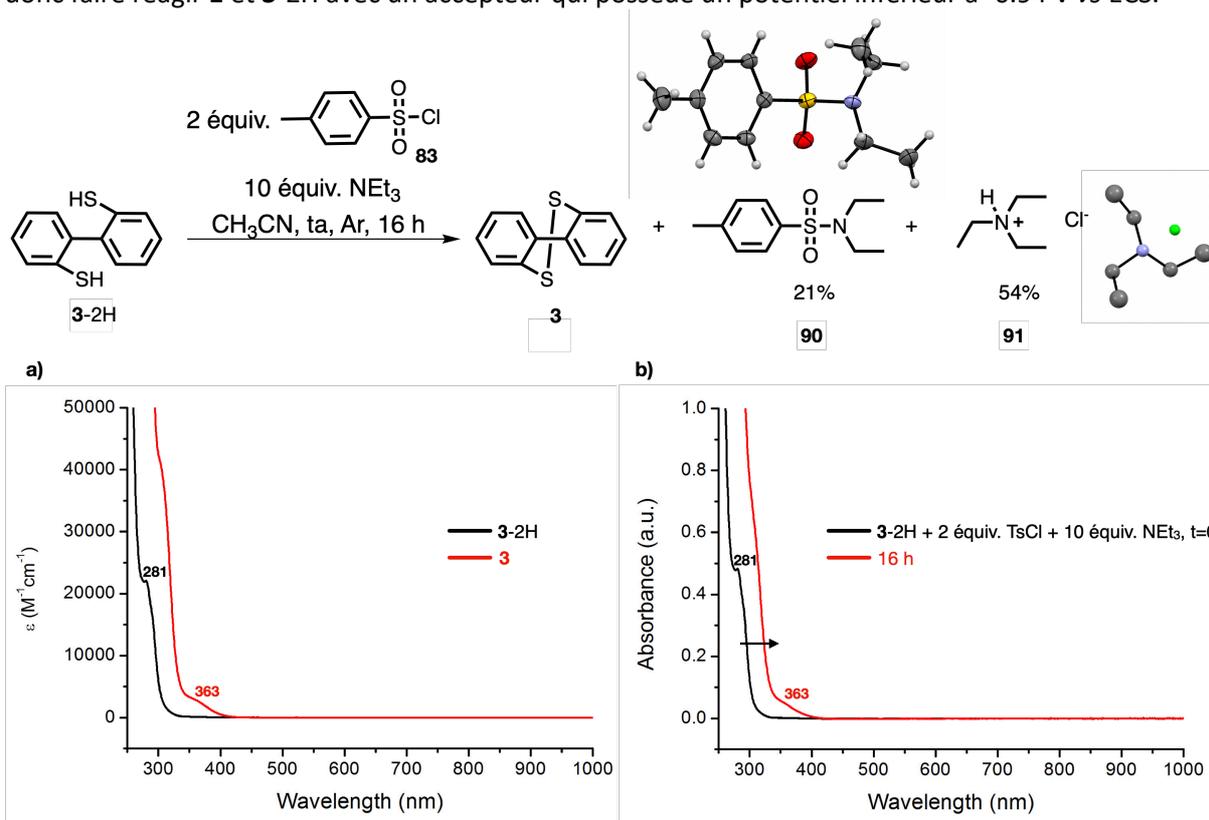
en position  $\alpha$  du OH et NHPH (Fig. III-27 et III-28). La molécule **83** n'est donc pas un accepteur 2 approprié.



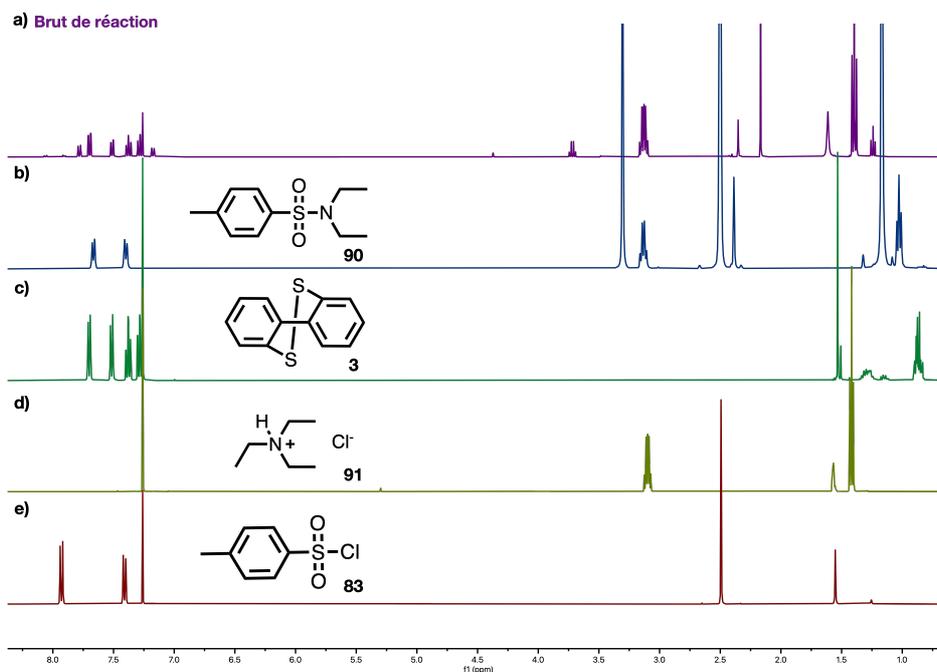
**Fig. IV-3.** Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis de  $2,7 \times 10^{-5}$  M de **1** en présence de 1 équiv. TsCl (**83**) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante et la structure RX du produit formé **89**.

Le chlorure de tosylate (**83**) a ensuite été mise en présence de **3**<sup>2-</sup> dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhydre dégazé à température ambiante pendant 16 h (réaction effectuée par Eléanna Nikolopoulou durant son stage de M2). Les spectres d'absorption UV-Vis sont représentés dans la Fig. IV-4a. Nous observons l'oxydation à 2 e<sup>-</sup> de **3-2H** (281 nm) en **3** (363 nm) à la suite de cette réaction (Fig. IV-4b). Par conséquent, **83** a vraisemblablement été réduit et afin de confirmer ceci, le brut de réaction a été analysé par RMN <sup>1</sup>H (Fig. IV-5), montrant la consommation totale de **83** et la formation de la dithiine oxydée **3**, le sulfonamide **90** et le sel de d'ammonium **91**. Les structures RX de **90** et de **91** sont représentées dans la Fig. IV-4. La molécule **91** a été séparée du mélange avec un rendement de 54% par trituration dans  $\text{Et}_2\text{O}$ . Cette molécule se trouve dans le précipité de la trituration et a été ensuite recristallisée dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  à -18°C. La structure RX du sel d'ammonium **91** montre que  $\text{NEt}_3$  a bien déprotoné **3-2H** et possède aussi un chlorure provenant de **83**. Le sulfonamide **90** se retrouve dans le filtrat de la trituration et a été isolé par chromatographie sur colonne ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther de pétrole 10:90) avec un rendement de 21%, puis recristallisé dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther de pétrole à -18°C. D'après la structure RX de **90**, à l'issue de la réduction de **83** par **3-2H**, un radical sulfonyle a donc été généré et l'amine tertiaire a subi une déalkylation. Chen *et al.* proposent un mécanisme plausible pour le clivage de la liaison C-N dans les amines tertiaires à partir d'un Cl<sup>-</sup> provenant de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ici il proviendrait de **83**.<sup>8</sup> La synthèse classique des sulfonamides comprend la réaction entre les chlorures d'arènesulfonyle et les amines primaires/secondaires qui sont des bases réactives/nucléophiles et qui peuvent être impliquées dans des réactions secondaires.<sup>9,10</sup> Sheykhani *et al.* ont synthétisé des sulfonamides à partir de chlorures de sulfonyle et d'amines tertiaires par voie électrochimique afin d'éviter l'utilisation de métaux,<sup>10</sup> et le groupe de Sun à l'aide de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .<sup>11</sup> Ceci rend donc la réaction étudiée ici intéressante car elle est la seule à être effectuée par une molécule organique (**3-2H**). Comme dans la réaction précédente de **1** avec **83** (Fig. IV-3), le radical sulfonyle généré réagit sur avec une molécule azotée. Le

chlorure de 4-toluènesulfonyle (**83**) n'est pas un accepteur 2 adéquat pour la réaction de BE. Il faut donc faire réagir **1** et **3-2H** avec un accepteur qui possède un potentiel inférieur à -0.94 V vs ECS.



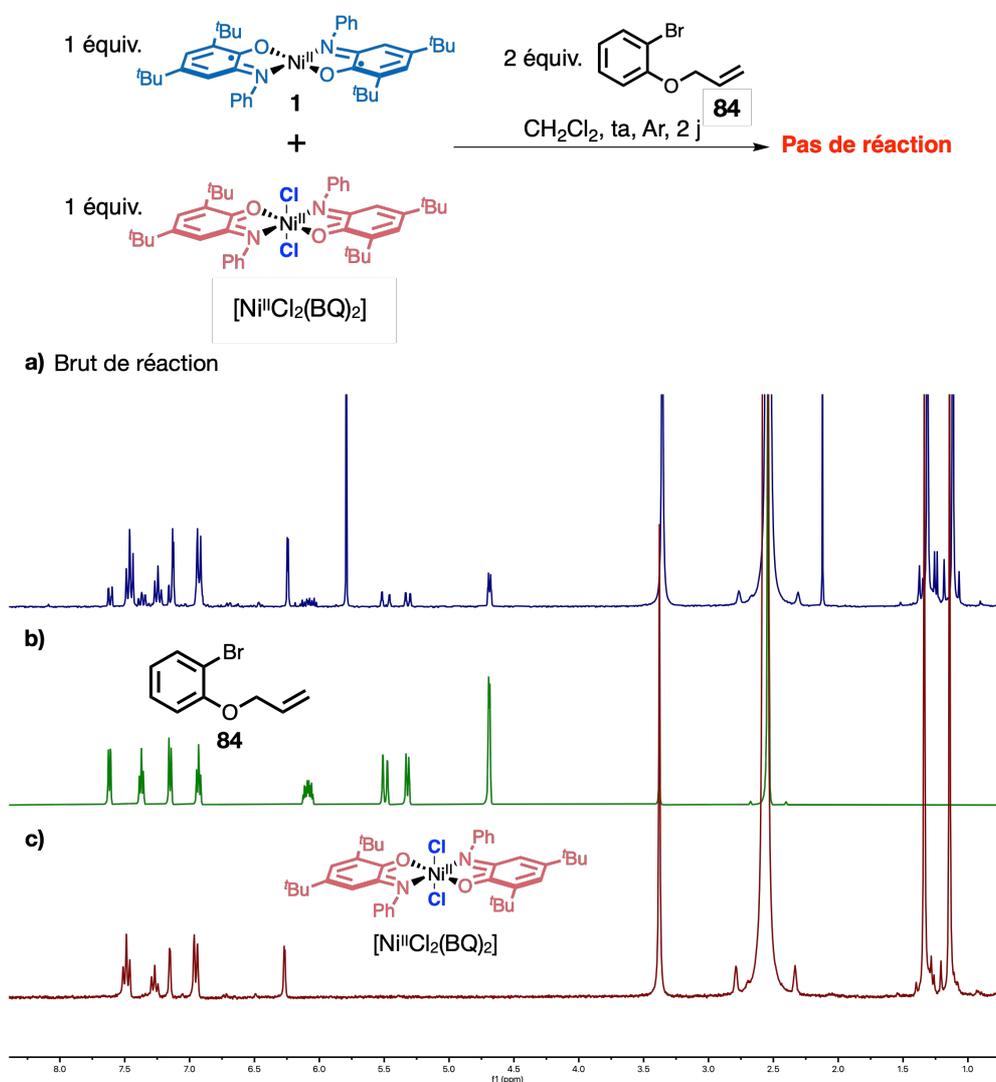
**Fig. IV-4.** Spectres d'absorption UV-Vis de : **a)** de la dithiine réduite **3-2H**, 363 nm ( $\epsilon = 2709 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et de la dithiine oxydée **3**, 281 nm ( $\epsilon = 21990 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhydre dégazé à température ambiante. ; **b)** Suivi de la réaction de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  de **3-2H** en présence de 2 équiv. TsCl (**83**) et 10 équiv.  $\text{NEt}_3$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhydre dégazé à température ambiante pendant 16 h. Structures RX des produits formés



**Fig. IV-5.** **a)** RMN  $^1\text{H}$  du brut de réaction de **3-2H** en présence de 2 équiv. TsCl (**83**) et 10 équiv.  $\text{NEt}_3$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhydre dégazé à température ambiante pendant 16 h. ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, courbe violette). ; **b)** RMN  $^1\text{H}$  du sulfonamide **90** ( $\text{DMSO}-d_6$ , 400 MHz, courbe bleue) ; **c)** RMN  $^1\text{H}$  de la dithiine oxydée (**3**) ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, courbe

verte). ; **d**) RMN  $^1\text{H}$  du sel d'ammonium **91** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, courbe verte) ; **e**) RMN  $^1\text{H}$  du chlorure de 4-toluènesulfonyl (**83**) ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, courbe rouge).

Les halogénures d'aryles sont des accepteurs qui se réduisent difficilement, c'est pour ceci que nous avons testé 1-(allyloxy)-2-bromobenzène (**84**) et 4-fluoroiodobenzène (**85**) dans la recherche d'un accepteur 2.<sup>12</sup> La molécule **84** a été synthétisée selon le protocole reporté par Koy *et al.*<sup>13</sup> La réduction de 2 équiv. de **84** ne s'est pas produite en présence de **1** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé anhydre à température ambiante pendant 2 jours. Ceci signifie que **84** peut potentiellement jouer le rôle de l'accepteur 2. Afin de savoir si **84** va être réduit par l'intermédiaire  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{SQ})(\text{BQ})]$ , nous l'avons fait réagir avec un mélange équimolaire de la forme réduite **1** du donneur, et sa forme doublement oxydée  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ . Le Chapitre II.3.3. montre que l'intermédiaire est généré en faisant un mélange équimolaire. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du brut de réaction du mélange équimolaire **1** +  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ , en présence de 2 équiv. de **84** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé anhydre à température ambiante pendant 2 jours est représenté dans la Fig. IV-6. Ce dernier montre que la réduction n'a pas eu lieu puisque nous retrouvons les signaux de **84** dans le brut de réaction et aucun nouveau produit n'a été formé. La même chose se produit en présence de 2 équiv. de TEMPO<sup>29</sup> qui est un piègeur de radicaux. La réduction de **85** n'a pas eu lieu ni avec le complexe **1** seul, ni avec un mélange équimolaire **1** +  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$ . Nous concluons que les halogénures d'aryles sont donc difficiles à réduire pour **1**, ainsi que pour l'intermédiaire  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{SQ})(\text{BQ})]$ .



<sup>29</sup> TEMPO : (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy.

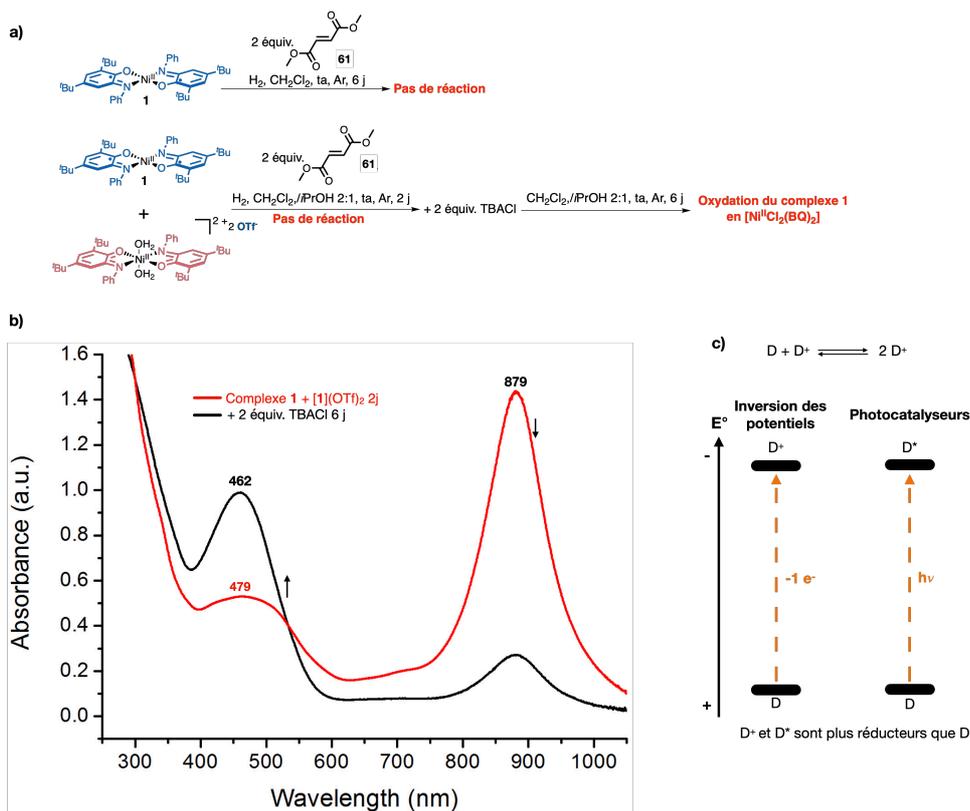
**Fig. IV-6. a)** RMN <sup>1</sup>H du brut de réaction du mélange équimolaire **1** + [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>], en présence de 2 équiv. de **84** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dégazé anhydre à température ambiante pendant 2 jours (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz, courbe violette). ; **b)** RMN <sup>1</sup>H de 1-(allyloxy)-2-bromobenzène (**84**) (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, courbe verte) ; **c)** RMN <sup>1</sup>H de [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz, courbe rouge).

Les accepteurs électroniques A.X<sup>-</sup>, **82** et **83** se font réduire par **1**, et **83** se fait réduire par **3-2H** également, alors que les donneurs **1** et **3-2H** ne sont théoriquement pas susceptibles de réduire ces accepteurs. Nous remarquons que ces derniers possèdent un point commun, ce sont des molécules aromatiques donc il y a probablement des interactions de type π-π stacking entre les accepteurs et les donneurs. Par conséquent, le TE est facilité et pourrait avoir lieu par sphère interne comme pour A.X<sup>-</sup>. En revanche, ces accepteurs peuvent être utilisés en tant qu'accepteurs 1 car ils permettent d'initier la réaction de BE. En revanche, dans le cas où ces derniers seraient utilisés en tant qu'accepteur 1, ce ne sera plus une réaction de BE car le 1<sup>er</sup> TE est spontané (réaction exergonique). Or, durant une réaction de BE, le 1<sup>er</sup> transfert électronique n'est pas spontané (réaction endergonique), mais ceci reste tout du même intéressant et constituerait une preuve de concept. En se basant sur les résultats précédents, nous avons choisi deux molécules non aromatiques, le diméthylfumarate (**86**) et le chlorure de cyclopropanesulfonyl (**87**) afin de limiter les interactions de type π-π stacking entre l'accepteur 2 et le complexe **1** (Schéma IV-1). Nous avons également choisi un accepteur électronique encombré qui est le chlorure de 2,4,6-triisopropylbenzènesulfonyl (**88**).

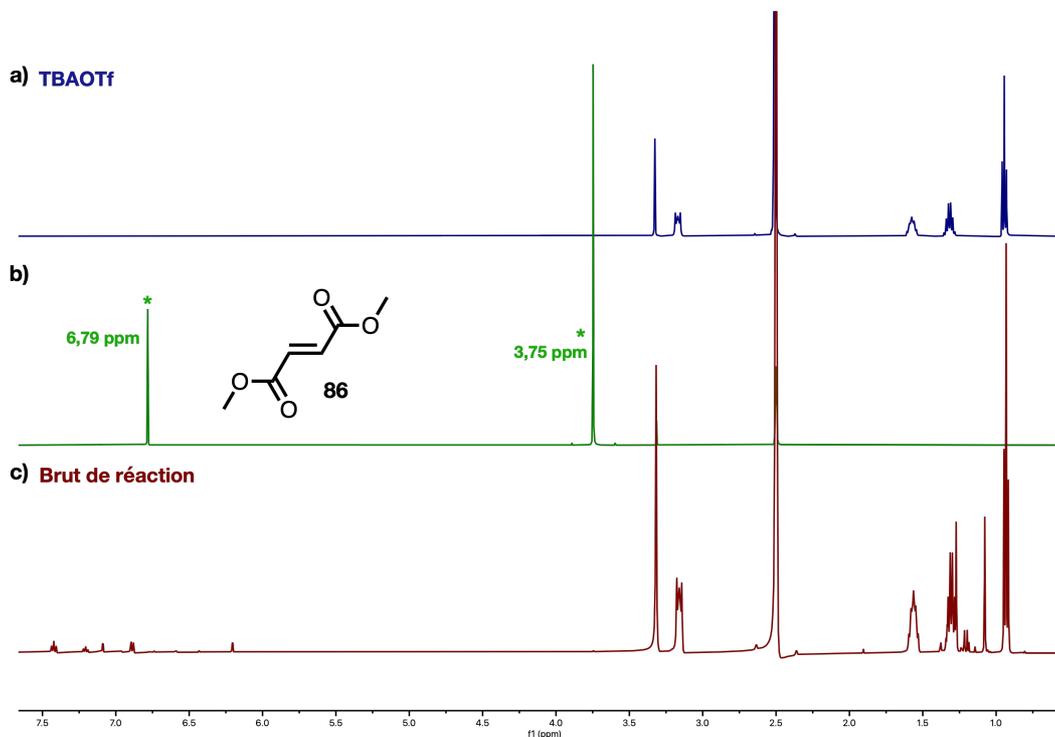
Le diméthylfumarate **86** est un alcène appauvri en électrons qui se réduit à  $E_{p/2} = -2,16$  V vs Ag/AgCl.<sup>5</sup> La réduction de 2 équiv. de **86** n'a pas eu lieu en présence de **1** et H<sub>2</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dégazé anhydre à température ambiante pendant 6 jours. Afin de savoir si **86** peut jouer le rôle de l'accepteur 2, nous avons effectué un mélange équimolaire de **1** + [1](OTf)<sub>2</sub> en présence d'isopropanol pendant 2 jour (Fig. IV-7). Nous retrouvons les bandes du mélange équimolaire **1** (879 nm) et [1](OTf)<sub>2</sub> (vers 479 nm) dans le suivi d'absorption UV-Vis après 2 jours, qui montrent qu'il n'y a pas de réaction. Afin d'augmenter la force réductrice de l'intermédiaire,<sup>30</sup> 2 équiv. de TBACl ont été ajoutés au mélange dans l'objectif de générer [Ni<sup>II</sup>Cl(SQ)(BQ)] *in situ*. Après 6 jours de réaction, le spectre UV-Vis du milieu réactionnel (Fig. IV-7) montre que **1** (879 nm) a été consommé au profit de [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] (462 nm). Le complexe **1** a donc transféré 2 e<sup>-</sup> à l'accepteur **86**. Le spectre RMN <sup>1</sup>H du brut de réaction est présenté dans la Fig. IV-8 et confirme la consommation de **86** car ses signaux à 3,75 ppm et 6,79 ppm ont disparu, mais le produit formé n'a pas pu être isolé. De manière générale, c'est le diméthyltartrate qui est formé à partir de la réduction (hydrogénation) de **86**.<sup>14,15</sup> Nous concluons que **86** peut potentiellement être un accepteur 2 plausible mais il faudra d'abord identifier le produit formé.

Si **86** ne se fait pas réduire par **1** mais par l'intermédiaire [Ni<sup>II</sup>Cl(SQ)(BQ)] qui est 1,54 V plus réducteur que **1**, ceci signifierait que nous aurions réussi à imiter les photocatalyseurs qui sont capables de générer un état excité plus réducteur que l'état fondamental, sans l'utilisation de la lumière (Fig. IV-7c). De plus, dans le cas d'une inversion des potentiels, nous n'avons pas besoin d'utiliser un accepteur pour générer [D]<sup>+</sup> à partir de D. En effet, il suffirait de faire un mélange équimolaire de la forme réduite D et de la forme doublement oxydée [D]<sup>+</sup> afin de générer l'intermédiaire [D]<sup>+</sup>, comme observé dans la réduction de **86**.

<sup>30</sup> [Ni<sup>II</sup>Cl(SQ)(BQ)] devrait être plus réducteur que [1]OTf.



**Fig. IV-7. a)** Réaction de **1** et le mélange équimolaire  $1/[Ni^{II}Cl_2(BQ)_2]$  avec **86**. ; **b)** Suivi spectrophotométrique d'absorption UV-Vis de  $3,6 \times 10^{-5}$  M de **1** +  $[1](OTf)_2$  en présence de **86** dans  $CH_2Cl_2$  anhydre dégazé à température ambiante pdt 2 jours (courbe rouge) puis ajout de 2 équiv. de TBACl et agitation pendant 6 jours (courbe noire). ; **c)** Génération d'un donneur plus réducteur ( $D^+$  et  $D^*$ ) que le donneur de départ  $D$  à l'aide de l'inversion des potentiels et à l'aide de la lumière.



**Fig. IV-8. a)** RMN  $^1H$  du tétrabutylammonium trifluorométhanesulfonate TBAOTf ( $DMSO-d_6$ , 500 MHz, courbe violette). ; **b)** RMN  $^1H$  du diméthylfumarate ( $DMSO-d_6$ , 500 MHz, courbe verte). ; **c)** RMN  $^1H$  du brut de réaction

de **1** + [1](OTf)<sub>2</sub> en présence de **86** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre dégazé à température ambiante pdt 2 jours puis ajout de 2 équiv. de TBACl et agitation pendant 6 jours (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, courbe rouge).

#### IV.1.2. « Gating » d'électrons dans le cas d'un donneur et deux accepteurs libres en solution

Au-delà de la difficulté de trouver un accepteur 2 adéquat, un problème important réside dans le fait d'éviter les chemins de court-circuit possibles lors d'une réaction de BE comme expliqué par Yuly *et al.*<sup>16</sup> Dans les flavoenzymes les distances sont contrôlées or ici nous sommes limités par la diffusion des espèces en solution. Si 1 équiv. du donneur est mis en présence de 1 équiv. d'un accepteur 1 et 1 équiv. d'un accepteur 2, seulement 0,5 équiv. du donneur sera oxydé et 1 équiv. de l'accepteur 1 sera réduit. Afin d'éviter le transfert du 2<sup>ème</sup> électron à l'accepteur 1, il faudrait rapprocher l'accepteur 2 du donneur pour augmenter la cinétique du TE de **1** vers l'accepteur 2 par rapport à l'accepteur 1 (voir la théorie de Marcus, section I.1.5.2.). Une des solutions qui permettrait d'éviter ce problème serait de mettre l'accepteur 2 en très large excès en présence de **1** puis d'ajouter très lentement une solution diluée contenant l'accepteur 1. Même si la réaction n'est pas efficace on peut supposer que seulement très peu d'accepteur 2 sera réduit, apportant ainsi une preuve de concept pour un système de BE artificielle.

Compte-tenu de la très large étendue d'inversion des donneurs utilisés, une autre solution serait d'utiliser un accepteur 1 qui se réduit très facilement pour que le TE de l'intermédiaire [1]X vers l'accepteur 1 se situe dans la région inverse de Marcus  $-\Delta G_{ET}^{\circ} > \lambda$  (voir la théorie de Marcus, section I.1.5.2.).

Une autre suggestion, serait de mimer les flavoenzymes et de contrôler les distances entre le donneur et les deux accepteurs en synthétisant un système donneur-accepteur. Dans ce cas, le donneur et les deux accepteurs sont découplés électroniquement comme les systèmes de photosynthèse artificielle ce qui permettrait de ne pas modifier les potentiels redox de ces derniers. Afin de synthétiser un tel système, il faudrait un donneur à 2 e<sup>-</sup> photoluminescent ayant des potentiels inversés (voir la section suivante IV.2.).

#### IV.1.3. Conclusion et perspectives

Nous avons mis en évidence deux donneurs électroniques à 2 e<sup>-</sup> appropriés pour la réaction de BE avec un grand degré d'inversion comparé à la littérature. Ces donneurs sont le complexe **1** en présence de Cl<sup>-</sup> ( $\Delta E^{\circ} = 1,54$  V) et dibenzo[1,2]dithiine **3-2H** ( $\Delta E^{\circ} = 1,3$  V).<sup>1</sup> La recherche d'un accepteur 2 adéquat semble en revanche être très compliquée lorsque la molécule est aromatique. Une des causes serait les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  stacking qui facilitent le TE par sphère interne de **1** envers les accepteurs aromatiques alors que d'un point de vue thermodynamique et cinétique, ce TE ne devrait pas avoir lieu. Le diméthylfumarate **86** ( $E_{p/2} = -2,16$  V vs Ag/AgCl.<sup>5</sup>) semble être le seul accepteur 2 plausible parmi les accepteurs qui ont été étudiés.

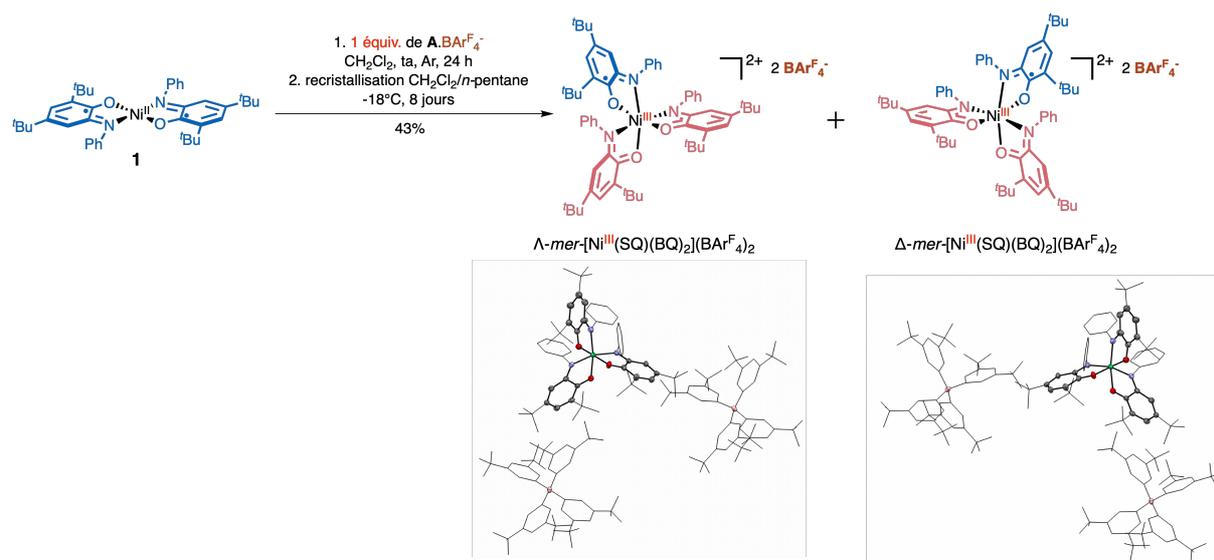
Le sel de ferrocénium [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]Cl (Pour [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>/[Fe<sup>II</sup>Cp<sub>2</sub>] = 0,49 V vs Ag/AgCl dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub><sup>17</sup>) pourrait être utilisé en tant qu'accepteur 1 pour initier la réaction de BE. En effet, [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]Cl se réduit plus facilement que les accepteurs présentés dans le Schéma IV-1 et ceci permettrait peut-être de situer le 2<sup>ème</sup> TE de **1** vers [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]Cl dans le régime inverse de Marcus compte-tenu de la différence des potentiels entre [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]Cl et **86**.

L'ingénierie d'un système de BE artificiel à l'aide des molécules en solution semble dans un premier temps être plus simple que de contrôler les distances entre le donneur et les deux accepteurs car il n'y a jusqu'à présent pas de donneur à 2 e<sup>-</sup> photoluminescent ayant des potentiels inversés en dehors des systèmes biologiques (voir la section suivante IV.2.).

## IV.2. Contrôle de l'ordre des potentiels dans une molécule émissive ( $\Delta/\Lambda$ )-*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>

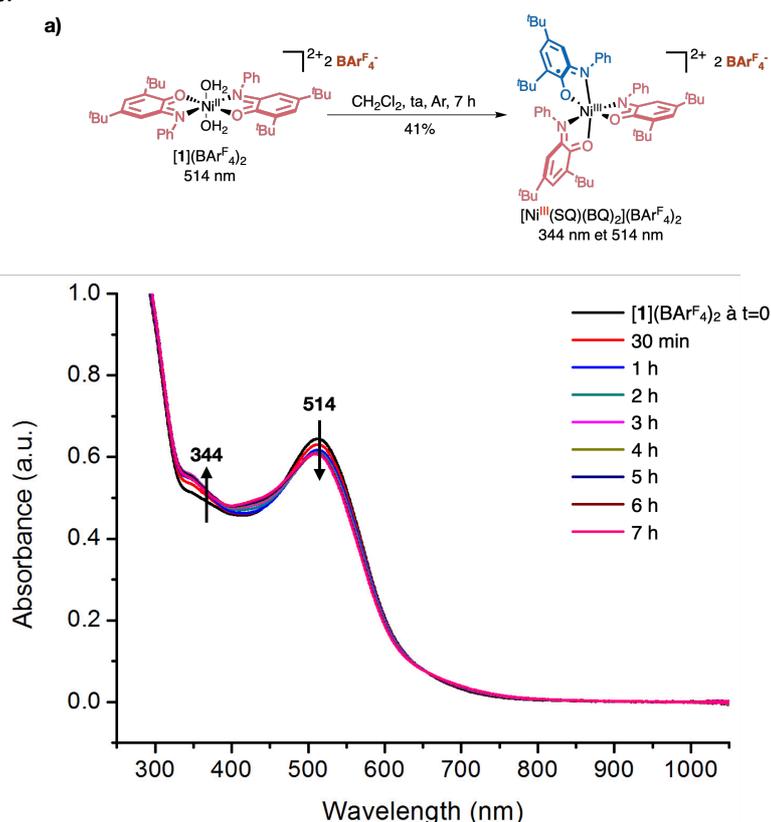
### IV.2.1. Synthèse et structure de ( $\Delta/\Lambda$ )-*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Le mélange racémique ( $\Delta/\Lambda$ )-*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> est obtenu par recristallisation (par diffusion de phase CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-pentane) du brut de réaction de **1** avec 1 équiv. de A.BAR<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup>, et isolé avec un rendement de 43% (Schéma IV-2). La résolution énantiomérique n'est pas observée car ce complexe recristallise dans un espace orthorhombique de groupe Pca21 achiral. Nous avons vu que ce dernier a été synthétisé grâce au contrôle de l'ordre des potentiels de **1** dans des conditions où en présence de BAR<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup> l'ordre est normal (Chapitre III, section III.3.3.2.). Ce complexe est également généré dans des conditions où les potentiels de **1** sont compressés, *i.e.*, en présence de 1 équiv. de A.PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (section III.3.4.). Des complexes similaires ayant un ordre normal des potentiels ont été reportés par le groupe de Wiegardt (schéma IV-5).<sup>18</sup> Un de ces complexes possède un Co<sup>III</sup> et trois ligands SQ de type *o*-iminosemiquinonate et est obtenu sous la forme d'un mélange racémique de deux énantiomères comme observé dans notre cas. La synthèse de ces complexes se fait à partir de 3 équiv. d'aminophénol (AP) en présence d'une base et du sel métallique. Nous sommes partis de 2 équiv. de AP en présence de NEt<sub>3</sub> et de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O pour la synthèse de **1**, mais l'ajout de 3 équiv. de AP ne change rien à ce résultat. Ceci est probablement dû à la stabilisation de la géométrie plan carré fortement résistante à la coordination axiale de **1** grâce à la délocalisation électronique apportée par les ligands SQ et son couplage au Ni<sup>II</sup> de configuration d<sup>8</sup>.<sup>19</sup> Le fait d'ajouter un ligand BQ (ligand de type L<sub>2</sub>) à un complexe doublement oxydé octaédrique, par exemple, [1](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ne changera pas ce résultat car BQ ne pourra pas stabiliser un Ni<sup>III</sup>. La synthèse de ( $\Delta/\Lambda$ )-*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> nécessite l'utilisation d'un oxydant qui permet de passer des ligands SQ dans **1** à des ligands BQ (pas de délocalisation). Ceci induit par la suite le passage d'une géométrie plan carré à une géométrie octaédrique. Sa synthèse nécessite aussi l'utilisation d'un ligand suffisamment  $\sigma$ -donneur (CF<sub>3</sub>) pour stabiliser un Ni<sup>III</sup>. Le ligand CF<sub>3</sub> de type X sera par la suite remplacé par un autre ligand SQ qui est un ligand de type LX et non pas un ligand BQ de type L<sub>2</sub> (mécanisme, Schéma III-4). Un autre complexe de nickel à base de ligands catéchols possédant deux ligands SQ et un ligand BQ a été obtenu par Pierpont *et al.* en faisant réagir un excès de 3,6-*di-tert*-butylbenzoquinone avec Ni(CO)<sub>4</sub>.<sup>20,21</sup>



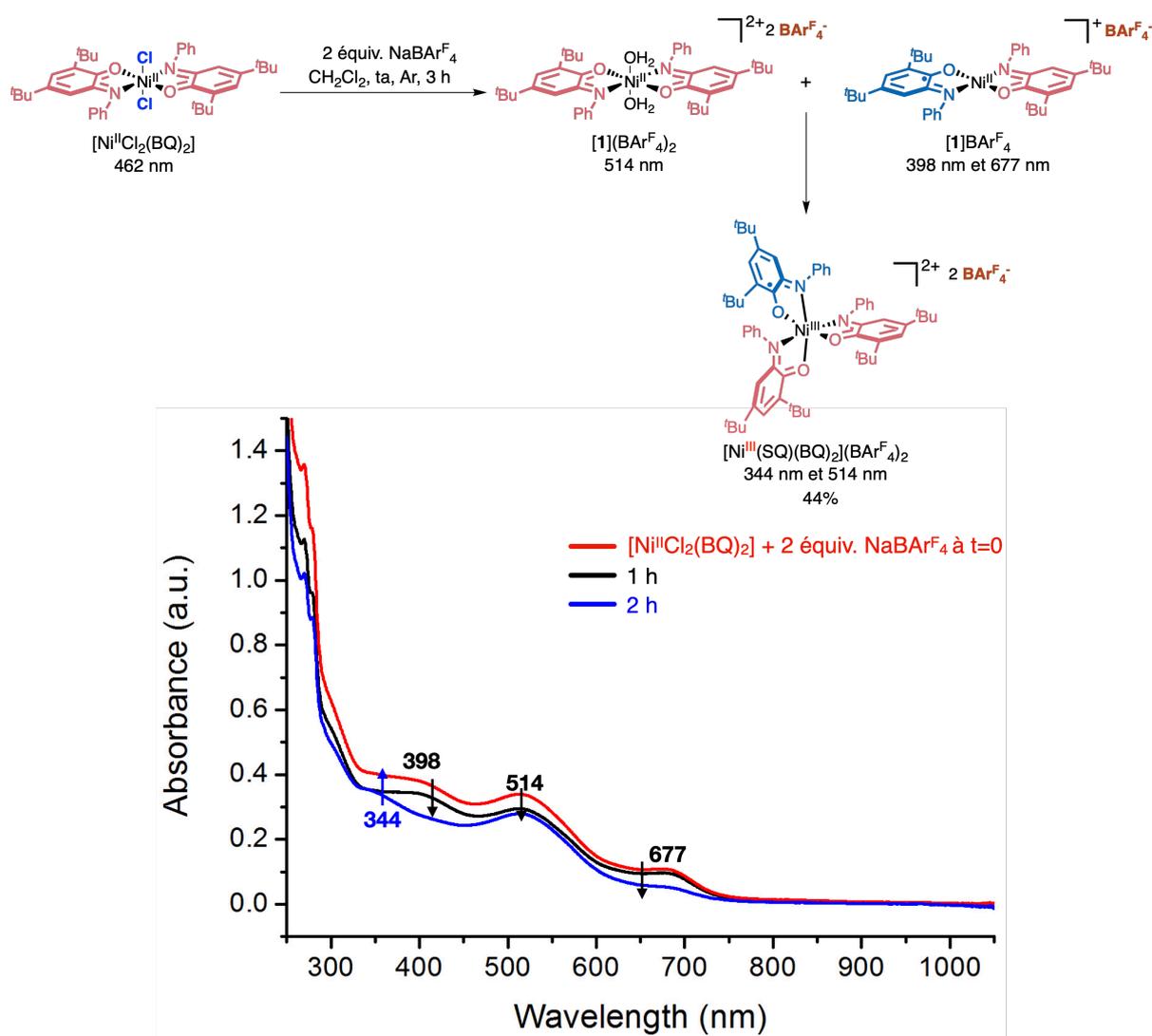
**Schéma IV-2.** Schéma de synthèse de ( $\Delta/\Lambda$ )-*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> à partir de **1** et 1 équiv. A.BAR<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre dégazé à température ambiante pendant 24 h suivi d'une recristallisation.

La synthèse représentée dans le Schéma IV-2 n'est pas le seul moyen permettant d'obtenir  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$ . Nous avons remarqué qu'il était possible également de générer ce dernier à partir de  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$ . La 1<sup>ère</sup> méthode consiste à laisser les cristaux de  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Fig. IV-9a) puis recristalliser le brut de réaction réactionnel dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentane à  $-18^\circ\text{C}$ . Le spectre UV-Vis cette réaction montre que  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  (514 nm) se transforme en  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  (514 nm et 344 nm). Les spectres UV-Vis de  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  et  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  sont représentés dans la Fig. IV-11. La 2<sup>ème</sup> méthode consiste à faire réagir  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  avec 2 équiv. de  $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Fig. IV-9b) puis de recristalliser le brut dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentane à  $-18^\circ\text{C}$ . Le spectre UV-Vis de la synthèse à l'aide de la 2<sup>ème</sup> méthode montre la formation de l'intermédiaire  $[\mathbf{1}]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  à 398 nm et 700 nm et  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$ <sup>31</sup> à 514 nm à l'issue de la métathèse d'anion. L'intermédiaire est ensuite consommé au profit de  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$ , qui se traduit par l'augmentation de la bande de ce dernier à 344 nm. La formation de  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  à partir de  $[\mathbf{1}]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  et de  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  est un mécanisme plausible pour cette réaction. Ce mécanisme serait en accord avec la formation de  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  à partir de  $[\mathbf{1}]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  et de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{BQ})_2]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  proposé dans le Chapitre III (réaction de **1** avec 1 équiv.  $\text{A}.\text{BAR}^{\text{F}_4}$ , Schéma III-4) car l'intermédiaire réagit avec des complexes qui possèdent 2 ligands BQ dans les deux cas. Ceci signifie donc que le 3<sup>ème</sup> ligand sur le complexe est très probablement un ligand SQ, que  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  est instable dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et qu'il faut impérativement le recristalliser dans  $\text{THF}/\text{CHCl}_3$  à  $-18^\circ\text{C}$  (synthèse à partir de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  et 2 équiv. de  $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ , 10 min seulement) pour être sûr de sa pureté. Il n'est pas étonnant que  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  soit instable car d'après les résultats obtenus des mélanges équimolaires **1** +  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  dans le Chapitre II, les 3 espèces **1**,  $[\mathbf{1}]\text{BAR}^{\text{F}_4}$  et  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  sont en équilibre. Plus les potentiels s'inversent plus l'intermédiaire sera le produit minoritaire et plus les potentiels sont ordonnés plus ce dernier sera le produit majoritaire.



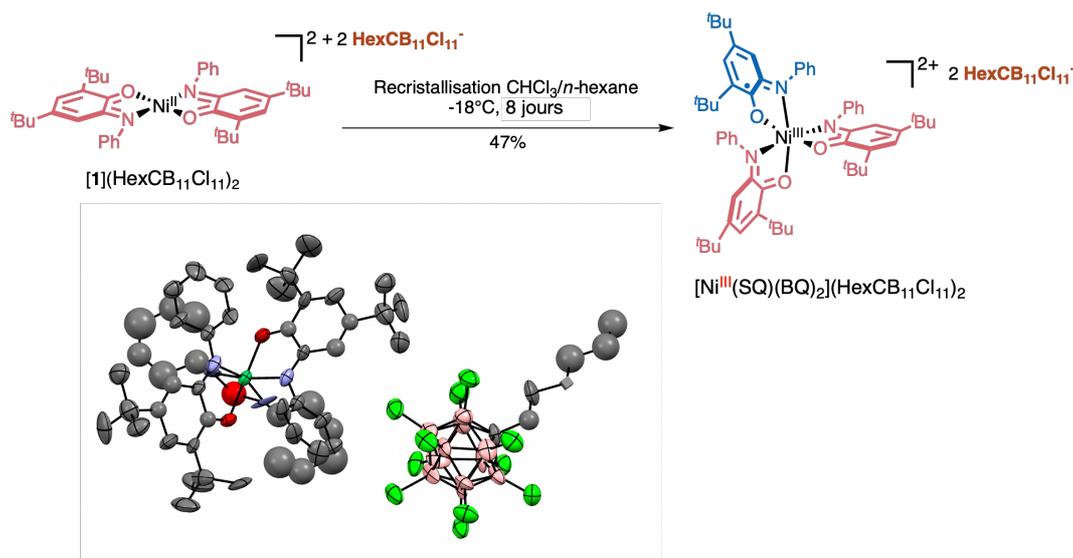
<sup>31</sup>  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  a été isolé après 10 min de réaction par recristallisation dans  $\text{THF}/\text{CHCl}_3$  à  $-18^\circ\text{C}$ .

b)



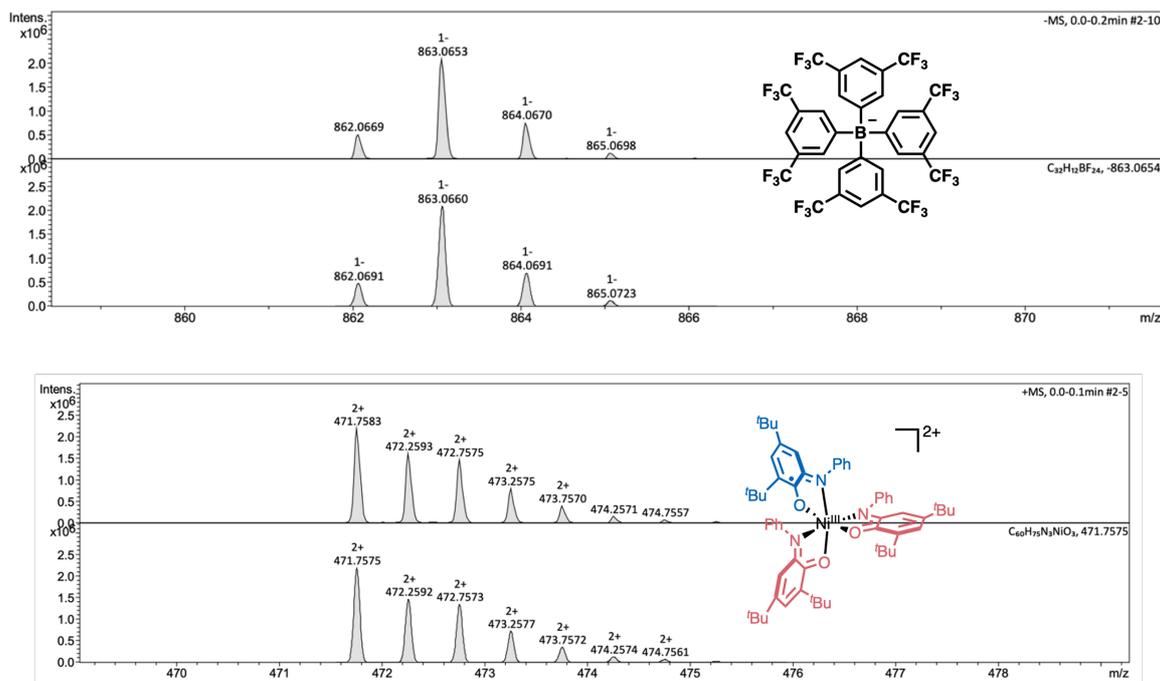
**Fig. IV-9. a)** Spectre du suivi d'absorption UV-Vis *in situ* de de  $3,6 \times 10^{-5}$  M de  $[1](\text{BARF}_4)_2$  au cours du temps, dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre à température ambiante (méthode 1). ; **b)** Spectre du suivi d'absorption UV-Vis de de  $3,1 \times 10^{-5}$  M de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  en présence de 2 équiv.  $\text{NaBARF}_4$  au cours du temps, dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre à température ambiante (méthode 2) et mécanisme plausible pour la formation de  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BARF}_4)_2$  dans ces conditions.

Des essais de formation de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{X})_2$  ont été effectués à partir de complexes ayant des potentiels inversés  $[1](\text{BF}_4)_2$  et  $[1](\text{OTf})_2$ . Malheureusement, la formation du produit d'intérêt n'a pas été observé. La formation de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11})_2$  à partir de  $[1](\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11})_2$  (ordre normal) est observé par recristallisation dans  $\text{CHCl}_3/n\text{-hexane}$  à  $4^\circ\text{C}$  comme le montre la structure RX préliminaire dans le Schéma IV-3 et avec un rendement de 47%. Il s'agit d'une structure RX préliminaire qui devra être confirmée. Nous pouvons donc conclure que la formation de ces complexes à trois ligands ne se fait que dans des conditions où l'ordre normal des potentiels est observé et vraisemblablement grâce à la stabilisation de l'intermédiaire qui permettrait l'ajout d'un 3<sup>ème</sup> ligand SQ pour former un  $\text{Ni}^{\text{III}}$ .



**Schéma IV-3.** Synthèse de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11})_2$  à partir de la recrystallisation de  $[1](\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11})_2$  dans  $\text{CHCl}_3/n\text{-hexane}$  à  $4^\circ\text{C}$ . Le  $2^{\text{ème}}$  anion  $\text{HexCB}_{11}\text{Cl}_{11}^{-}$  est omis pour clarté.

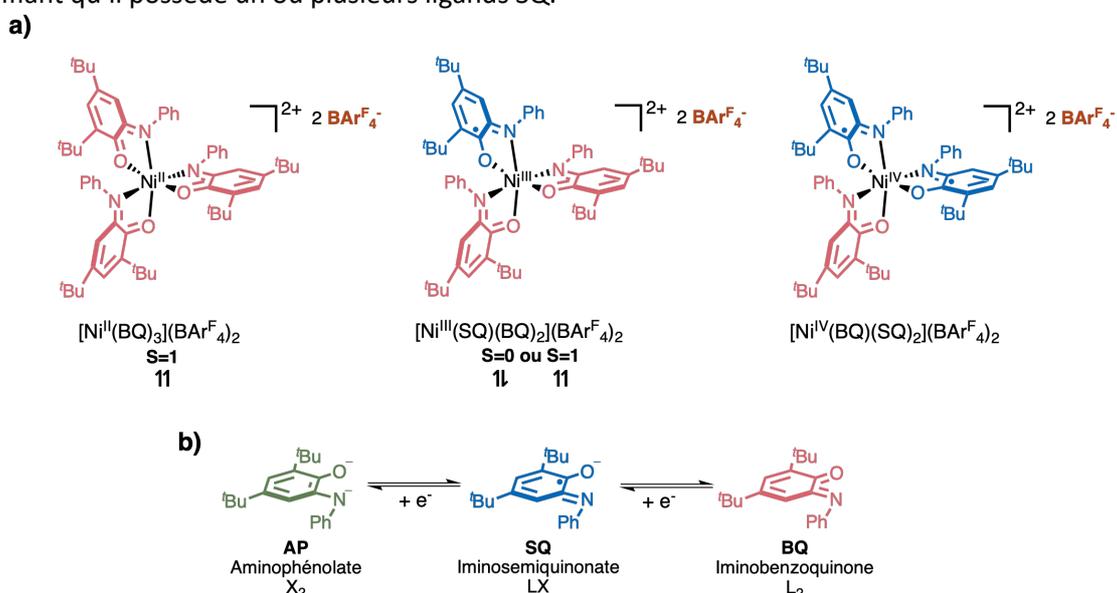
Dans les parties suivantes, le produit  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  issu de la réaction de **1** avec **A.BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>** qui a été étudié. Des analyses élémentaires CHN et HRMS ont été effectuées sur les cristaux obtenus de  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  en accord avec  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2 \cdot 1 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  : 1,52 N% ; 54,67 C% ; 3,68 H% (valeurs théoriques attendues : 1,57 N% ; 55,75 C% ; 3,74 H%). Nous retrouvons trois molécules de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour un complexe de Ni dans la maille de la structure RX, ce qui explique la présence d'une molécule de dichlorométhane dans l'analyse CHN. L'analyse élémentaire HRMS (Fig. IV-10) montre qu'une molécule chargée 2+ avec un  $m/z = 471,7583$  trouvé (calculé :  $m/z = 471,7575$ ), de formule brute  $\text{C}_{60}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{NiO}_3$  a été trouvée, ainsi que l'anion  $\text{BAR}^{\text{F}_4}^-$  ( $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}$ , charge 1-,  $m/z = 863,0660$  calculé,  $m/z = 863,0653$  trouvé). Ces analyses confirment la structure moléculaire trouvée par diffraction des rayons-X (Schéma IV-2).



**Fig. IV-10.** Spectres HRMS de  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$ .

## IV.2.2. Étude de l'état électronique de $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

La structure électronique de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a ensuite été étudiée par spectroscopie RPE, des mesures de SQUID (Superconducting QUantum Interference Device), la CV, les longueurs de liaisons obtenu à partir de la structure RX, la comparaison de son spectre UV-Vis avec [1](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et de son spectre d'émission. D'après la structure RX, ce complexe possède trois ligands et deux anions BARF<sub>4</sub><sup>-</sup> indiquant qu'il a une charge globale 2+. Il y a donc trois possibilités pour sa structure électronique : soit [Ni<sup>II</sup>(BQ)<sub>3</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, soit [Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ou [Ni<sup>IV</sup>(BQ)(SQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Schéma IV-4a). Il serait également possible d'écrire ce complexe avec des ligands AP (amidophénolate de type X<sub>2</sub>, Schéma IV-4b) avec une charge totale 2+ : [Ni<sup>IV</sup>(AP)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Cependant, la formation d'un complexe à base d'un ligand AP a été exclue car la formation du complexe étudié se fait à partir de **1** dans des conditions oxydantes en présence de A.BARF<sub>4</sub><sup>-</sup> alors que la formation des ligands AP a lieu autour de -0,7 V vs Ag/AgCl (voir la CV de **1** dans le TBAPF<sub>6</sub> dans la Fig. I-1<sup>32</sup>). L'état redox des ligands observés durant le mécanisme de formation de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> est soit SQ ou BQ (Schéma III-12). Comme les complexes à base de Ni<sup>IV</sup> sont généralement instables, la formation de [Ni<sup>IV</sup>(AP)(BQ)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> a aussi été exclue. De plus, dans la partie précédente IV.2.1 (Fig. IV-9b), l'intermédiaire [1]BARF<sub>4</sub> qui possède un ligand SQ est généré puis consommé au profit de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, signifiant qu'il possède un ou plusieurs ligands SQ.



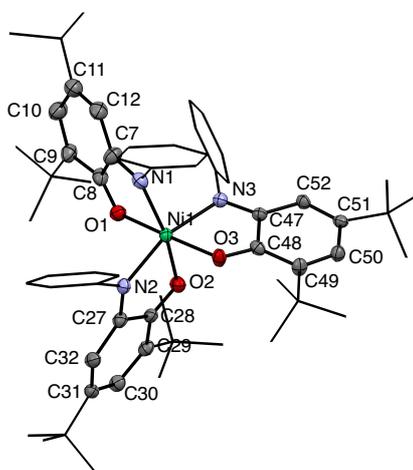
**Schéma IV-4. a)** Les structures électroniques plausibles pour le complexe étudié ; **b)** Les différents états redox du ligand aminophénol. Amidophénolate (AP) en vert, iminosemiquinonate (SQ) en bleu et iminobenzoquinone (BQ) en rose.

D'après la Table IV-2, les angles N2-Ni-N3 (162,81°), O2-Ni-N1(164,11°) et O1-Ni-O3 (173,49°) indiquent que le complexe est de géométrie octaédrique distordue. Les propriétés magnétiques de ce complexe ont été étudiées par RPE et par SQUID. Il peut donc soit correspondre à [Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, qui correspondrait à un couplage antiferromagnétique entre le Ni<sup>III</sup> et le radical organique ou un spin S = 1 avec un couplage ferromagnétique entre ces derniers, ou à un spin S=1 typique pour les Ni<sup>II</sup> octaédriques correspondant à [Ni<sup>II</sup>(BQ)<sub>3</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Le spectre RPE en bande X de ce complexe est silencieux et ne permet donc pas de distinguer l'état de spin de ces deux structures électroniques proposées. Les mesures de SQUID devraient pouvoir trancher entre un spin S=0 ([Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) et un spin S = 1 ([Ni<sup>II</sup>(BQ)<sub>3</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ou [Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Pour cela, ce complexe a été resynthétisé à partir de précurseurs synthétisés à l'aide d'une spatule en téflon afin

<sup>32</sup> Nous regardons la CV de **1** dans TBAPF<sub>6</sub> et non pas dans NaBARF<sub>4</sub> car les vagues de **1** dans la CV ne sont pas bien définies avec NaBARF<sub>4</sub>, voir la Fig. IV-13.

d'éviter toutes impuretés métalliques. Les résultats montrent que le complexe a très probablement un couplage antiferromagnétique très fort sur toute la gamme de température (1,8 – 300 K) permettant compte-tenu des autres analyses d'attribuer la structure électronique  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$ .

Les longueurs de liaisons des ligands redox-actifs sont indicatives de leurs états redox comme nous l'avons expliqué dans le chapitre III, mais dans certains cas l'attribution du degré d'oxydation du ligand peut s'avérer compliquée. Les longueurs de liaisons de  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  sont représentées dans la Tables IV-1. Les comparaisons des longueurs de liaison du complexe **1** (Table II-6) et à celles de  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  dans la Table IV-3 montrent que  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  possède des longueurs de liaisons plus proches de  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  que celles du complexe **1**. Cependant, on note une différence pour le ligand du haut qui a un Ni-O1 (2,027 Å) situé entre le Ni-O1 de **1** (1,8338 Å) et de  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  (2,0556 Å). De plus, les deux anions  $\text{BAR}^{\text{F}_4}^-$  sont à côté des deux ligands du bas. Nous suggérons que le ligand du haut est le ligand SQ et ceux du bas des ligands BQ. L'attribution du degré d'oxydation à l'aide des longueurs de liaison dans un complexe de vanadium  $[\text{V}^{\text{V}}(\text{SQ})(\text{AP3})_2]$  similaire à  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  était compliquée et ne permettait pas l'attribution de manière non-ambigüe (Schéma IV-5).<sup>18</sup>

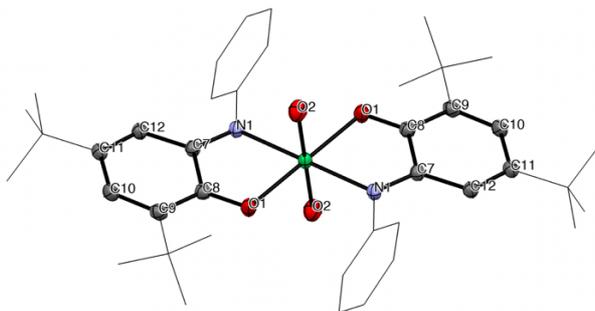


<b>Ni-N1</b>	2,077(5)	<b>Ni-O1</b>	2,027(4)	<b>N1-C7</b>	1,306(8)	<b>O1-C8</b>	1,234(7)	<b>C7-C8</b>	1,507(8)
<b>Ni-N2</b>	2,070(4)	<b>Ni-O2</b>	2,057(4)	<b>N2-C27</b>	1,300(7)	<b>O2-C28</b>	1,225(7)	<b>C27-C28</b>	1,522(7)
<b>Ni-N3</b>	2,089(4)	<b>Ni-O3</b>	2,040(4)	<b>N3-C47</b>	1,294(7)	<b>O3-C48</b>	1,253(6)	<b>C47-C48</b>	1,518(7)
<b>C7-C12</b>	1,442(9)	<b>C8-C9</b>	1,460(9)	<b>C9-C10</b>	1,359(9)	<b>C10-C11</b>	1,471(9)	<b>C11-C12</b>	1,333(10)
<b>C27-C32</b>	1,441(8)	<b>C28-C29</b>	1,457(8)	<b>C29-C30</b>	1,367(8)	<b>C30-C31</b>	1,476(7)	<b>C31-C32</b>	1,347(8)
<b>C47-C52</b>	1,452(7)	<b>C48-C49</b>	1,453(8)	<b>C49-C50</b>	1,350(8)	<b>C50-C51</b>	1,474(7)	<b>C51-C52</b>	1,332(8)

**Table IV-1.** Longueurs de liaisons (Å) de  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$ . Les atomes d'hydrogène, les anions  $\text{BAR}^{\text{F}_4}^-$  et les molécules de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ont été omis pour plus de clarté.

<b>N3-Ni-N1</b>	95,49(18)	<b>N2-Ni-N1</b>	101,14(18)	<b>O3-Ni-N1</b>	105,32(18)	<b>N2-Ni-N3</b>	162,81(17)
<b>N3-Ni-O1</b>	96,68(17)	<b>N2-Ni-O1</b>	90,77(17)	<b>N1-Ni-O1</b>	79,10(18)	<b>O2-Ni-N1</b>	164,11(18)
<b>N3-Ni-O3</b>	78,28(16)	<b>N2-Ni-O3</b>	93,01(17)	<b>O1-Ni-O2</b>	85,02(16)	<b>O1-Ni-O3</b>	173,49(16)
<b>N3-Ni-O2</b>	87,14(16)	<b>N2-Ni-O2</b>	78,07(16)	<b>O2-Ni-O3</b>	90,57(17)		

**Table IV-2.** Angles sélectionnés (°) de  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-}[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$



<b>Ni-O1</b>	2,0556(15)	<b>Ni-N1</b>	2,0706(14)	<b>C7-C8</b>	1,515(2)	<b>C10-C9</b>	1,350(3)
<b>Ni-O2</b>	2,0353(13)	<b>N1-C7</b>	1,299(2)			<b>C11-C12</b>	1,354(2)
<b>O1-C8</b>	1,237(2)						

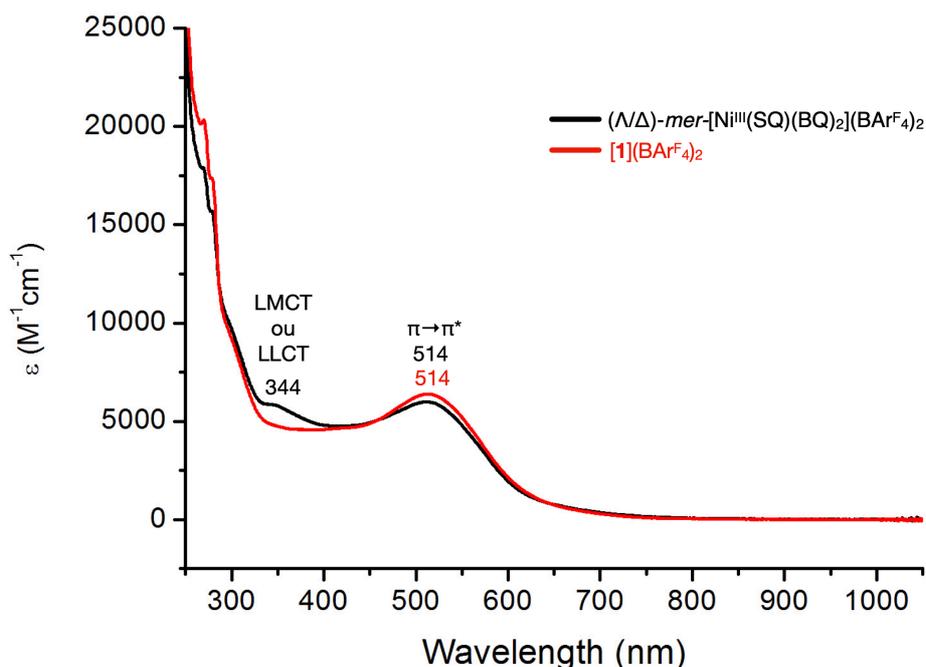
**Table IV-3.** Longueurs de liaison sélectionnées (Å) ainsi que la structure RX de  $[1](\text{BARF}_4)_2$ . Les atomes d'hydrogène, les 2 anions  $\text{BARF}_4^-$  et 4 molécules de THF ont été omies pour plus de clarté.

<b>O2-Ni-N1</b>	91,53(6)	<b>O1-Ni-N1</b>	77,91(5)	<b>O2-Ni-O2</b>	180.0
<b>O2-Ni-O1</b>	88,28(6)	<b>N1-Ni-O1</b>	102,10(5)	<b>O1-Ni-O1</b>	180.0
				<b>N1-Ni-N1</b>	180.0

**Table IV-4.** Angles sélectionnés ( $^\circ$ ) de  $[1](\text{BARF}_4)_2$ .

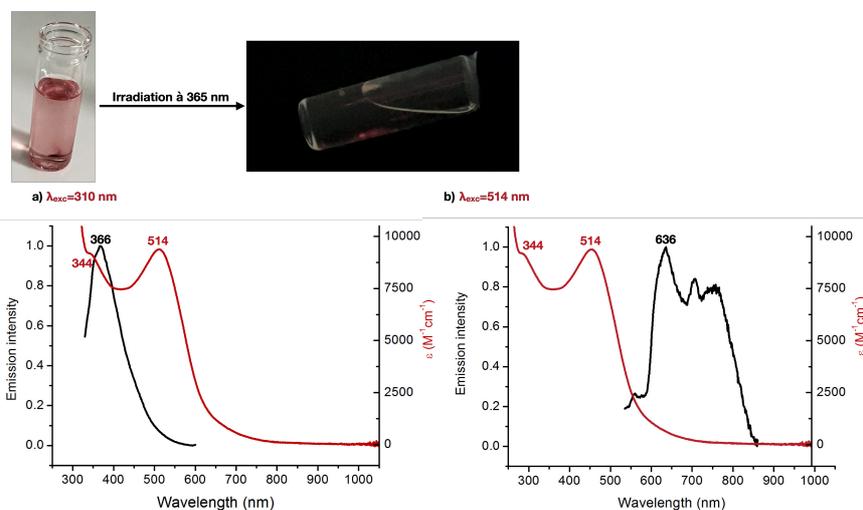
#### IV.2.3. Études préliminaires des propriétés de luminescence de $(\Delta/\Lambda)$ -mer- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BARF}_4)_2$

En comparant les spectres d'absorption UV-Vis de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BARF}_4)_2$  et de  $[1](\text{BARF}_4)_2$  (Fig. IV-11), nous remarquons que le complexe  $[1](\text{BARF}_4)_2$  ne possède qu'une seule bande à  $\lambda_{\text{max}} = 514$  nm ( $\epsilon = 6367 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), tandis que  $(\Delta/\Lambda)$ -mer- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BARF}_4)_2$  en possède deux à  $\lambda_{\text{max}} = 514$  nm ( $\epsilon = 5985 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et  $\lambda_{\text{max}} = 344$  nm ( $\epsilon = 5854 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) respectivement. La bande à 514 nm de  $[1](\text{BARF}_4)_2$  peut être attribuée à une transition de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ .<sup>22-25</sup> Nous retrouvons ce type de transitions dans les autres complexes doublements oxydés  $[1](\text{OTf})_2$ ,  $[1](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (Chapitre III) et aussi sur le spectre UV-Vis de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer- $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BARF}_4)_2$  suggérant une transition de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Ce complexe possède une autre bande à  $\lambda_{\text{max}} = 344$  n'est pas observé dans le spectre UV-Vis de  $[1](\text{BARF}_4)_2$ . Cette bande correspond à un autre type de transition permise qui pourrait être attribuée à une LLCT (Ligand-to-Ligand Charge Transfer) d'un ligand SQ vers un ligand BQ ou une LMCT. Cette bande est probablement reliée au ligand SQ car l'analogue  $[1](\text{BARF}_4)_2$  ne possède pas cette bande.



**Fig. IV-11.** Spectres d'absorption UV-Vis dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre à température ambiante de :  $5 \times 10^{-5}$  M  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-[Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BARF}_4)_2$  ( $\lambda = 514$  nm,  $\epsilon = 5985$   $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 344$  nm,  $\epsilon = 5854$   $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 279$  nm,  $\epsilon = 15660$   $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 270$  nm,  $\epsilon = 17825$   $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et  $5 \times 10^{-5}$  M  $[1](\text{BARF}_4)_2$  ( $\lambda = 514$  nm,  $\epsilon = 6367$   $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 279$  nm,  $\epsilon = 17337$   $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 270$  nm,  $\epsilon = 20317$   $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Les bande à 279 nm et 270 nm correspondent à  $\text{BARF}_4^-$ .

Des études préliminaires de spectroscopie de luminescence dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans des conditions aérées ou dégazées à température ambiante, montrent que  $(\Delta/\Lambda)\text{-mer-[Ni}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{BQ})_2](\text{BARF}_4)_2$  est émissif. En effet, après photoexcitation à  $\lambda_{\text{exc}} = 514$  nm et à  $\lambda_{\text{exc}} = 310$  nm, le complexe émet à  $\lambda_{\text{em}} = 636$  nm et à  $\lambda_{\text{em}} = 366$  nm respectivement (Fig. IV-12). En revanche, l'excitation à 310 nm résulte en un spectre d'émission beaucoup plus intense que l'excitation à 514 nm. Le déplacement de Stokes est de 56 nm pour l'excitation à 310 nm, suggérant que l'état excité est un état singulet et que c'est une transition basée sur le ligand ce qui semble confirmer la structure électronique attribuée. Contrairement à ce complexe,  $[1](\text{BARF}_4)_2$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 514$  nm) et  $\text{BARF}_4^-$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 279$  nm et  $\lambda_{\text{exc}} = 270$  nm) n'ont montré aucune luminescence détectable à température ambiante. Ce complexe est rose en solution et après irradiation à 289 nm, le complexe émet dans le jaune. Ces études seront ensuite complétées par des mesures de temps de vie de l'état excité et du rendement quantique.

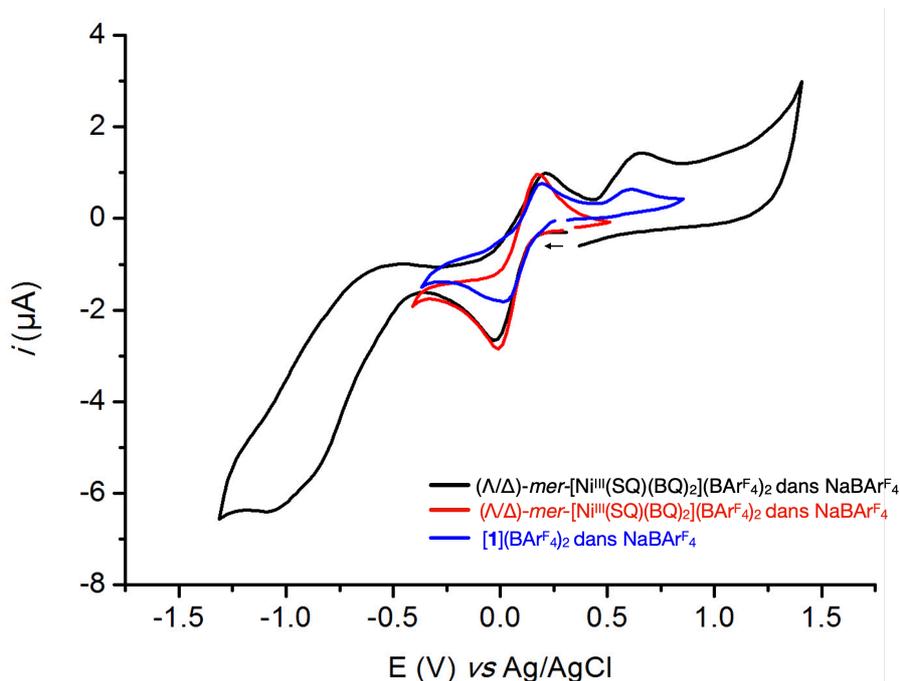


**Fig. IV-12. a)** Spectres d'absorption UV-Vis de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre à température ambiante (courbe rouge) et son spectre d'émission (courbe noire) avec une excitation  $\lambda_{exc} = 310$  nm. ; **b)** Spectres d'absorption UV-Vis de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre à température ambiante (courbe rouge) et son spectre d'émission (courbe noire) avec une excitation  $\lambda_{exc} = 514$  nm.

#### IV.2.4. Études préliminaires du contrôle de l'ordre des potentiels de $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Nous avons montré dans les Chapitres II et III qu'il était possible de contrôler de manière précise l'ordre des potentiels de **1** en jouant sur son contre-ion. Dans le Chapitre III, nous montrons que l'ordre des potentiels influence fortement la réactivité de **1** *via* des transferts électroniques de **1** vers un accepteur. L'étape suivante serait donc d'étudier l'influence de l'ordre sur la réactivité d'une molécule *via* des transferts électroniques photoinduits. C'est pourquoi nous souhaiterions contrôler l'ordre des potentiels de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> qui est une molécule émissive.

Pour cela, la CV de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1 mM) a d'abord été enregistrée avec 0,02 M de NaBARF<sub>4</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dégazé à température ambiante (Fig. IV-13). Celle-ci ne montre pas des vagues bien définies pour les événements de réduction qui ont lieu à partir de -0,3 V vs Ag/AgCl comme cela avait été observée pour **1** dans NaBARF<sub>4</sub>. Le profil de la CV de -0,3 V à 1,2 V ressemble à celui de **1** (Fig. IV-13, courbe bleue) dans NaBARF<sub>4</sub> avec un décalage en potentiel de la 2<sup>ème</sup> vague. Le complexe possède une vague quasi-réversible vers 0,1 V vs Ag/AgCl (Fig. IV-13, courbe rouge) comme dans le cas de **1**. Ces résultats suggèrent que le complexe possède un ordre normal en présence de BARF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Afin de confirmer ceci, la CV de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> devra être effectuée dans 0,02 TBABARF<sub>4</sub> (plage 1 V à -0,3 V vs Ag/AgCl).

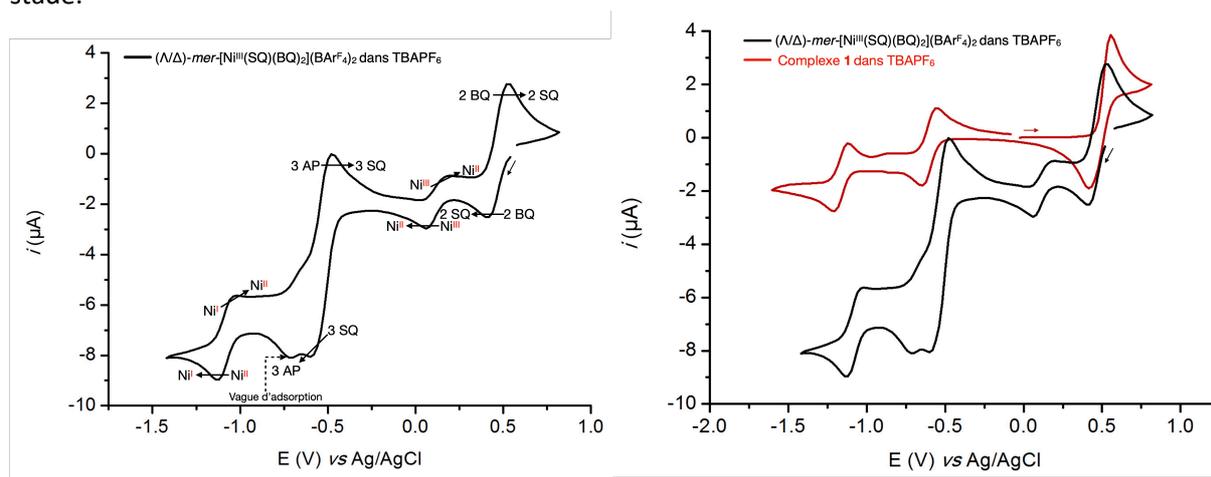


**Fig. IV-13.** CV de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1 mM, en noir et rouge, compensation de 1600 Ω avec I=10 μA) et [1](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1 mM, en bleu, 100 Ω avec I=10 μA) avec 0,02 M de NaBARF<sub>4</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dégazé à température ambiante à une vitesse de balayage de 0,1 V/s. Conditions : électrode de carbone vitreux de 1 mm ; Pt ; potentiels référencés vs Ag/AgCl (KCl 3 M). La flèche indique la direction initiale du balayage.

La CV de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BARF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1 mM) a ensuite été enregistrée avec 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dégazé à température ambiante afin d'avoir des vagues bien définies et de sonder l'effet de l'anion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> sur l'ordre des potentiels (Fig. IV-14a). La comparaison de cette dernière à la CV de **1** dans

les mêmes conditions suggère les événements suivants : la vague à 0,5 V semble être une vague à 2 e<sup>-</sup> par comparaison à la vague à 0,1 V de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Fig. IV-14b). Cette vague correspond probablement à la réduction de deux ligands BQ en SQ dans [Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> comme dans le cas de **1** (Fig. II-1). À ce stade, les trois ligands sont à l'état SQ et le Ni est au degré d'oxydation +III. La vague (1 e<sup>-</sup>) à 0,1 V n'existe pas dans la CV de **1** qui ne présente que des événements centrés sur le ligand. Elle peut donc être attribuée à la réduction du Ni<sup>III</sup> en Ni<sup>II</sup>. Cette réduction à 0,1 V vs Ag/AgCl est en accord avec la littérature où la réduction du couple a lieu vers 0,05 V vs ECS.<sup>26</sup> Une réduction à -0,5 V à 3 e<sup>-</sup> semble avoir lieu pour  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Le complexe **1** possède aussi une vague à -0,5 V qui correspond à la réduction d'un ligand SQ en AP. Cette vague est donc attribuée à la réduction de trois ligands SQ en AP. La vague à -0,7 V semble être une vague d'adsorption car son intensité dépend du polissage de l'électrode de carbone vitreux. Enfin, une dernière réduction à 1 e<sup>-</sup> a lieu vers -1,1 V qui peut être attribuée à la réduction du Ni<sup>II</sup> en Ni<sup>I</sup> car les ligands sont complètement réduits. De plus, dans un complexe similaire à base de vanadium, c'est le métal qui se réduit quand les ligands se trouvent à leurs états redox totalement réduits (section IV.2.5.).<sup>27</sup> Ces analyses confirment l'état électronique du complexe  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>. De plus, les CV de **1** dans TBAOTf, TBABF<sub>4</sub>, TBACl, TBABAr<sup>F</sup><sub>4</sub> (Fig. II-2) montrent le même comportement que les complexes doublements oxydés [1](OTf)<sub>2</sub>, [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] (Fig. IV-21a) ce qui nous autorise à faire cette comparaison.

La 1<sup>ère</sup> réduction à 0,5 V confirme que l'état électronique n'est pas [Ni<sup>IV</sup>(BQ)(SQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>, il s'agit de la vague de réduction des ligands BQ en SQ et pas des ligands SQ en AP. De plus, les ligands ne se réduiront vraisemblablement pas avant le Ni<sup>IV</sup>. Patra et Mukherjee ont reporté la réduction d'un Ni<sup>IV</sup> en Ni<sup>III</sup> à 0,51 V vs ECS<sup>26</sup> mais le reste des événements de réduction observés sur la CV ne sont pas en cohérence avec cette attribution. De plus, les ligands BQ se réduisent exactement au même potentiel donc c'est une réduction liée au ligand. Cette réduction à 0,5 V confirme aussi que l'état électronique n'est pas [Ni<sup>II</sup>(BQ)<sub>3</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>, car il n'y a que deux ligands qui se réduisent et non pas trois ligands. Par la suite, les trois ligands vont se réduire au même potentiel (-0,5 V) donc la réduction à 0,5 V ne peut pas correspondre à la réduction de deux ligands BQ sur les trois dans [Ni<sup>II</sup>(BQ)<sub>3</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Contrairement aux travaux de Wiegardt où un seul ligand se réduit à la fois,<sup>27</sup> ici la réduction des trois ligands a lieu au même potentiel (-0,5 V) ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas de communication entre ligands à ce stade.



**Fig. IV-14. a)** Cyclovoltammogramme de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1 mM) avec 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dégazé à température ambiante à une vitesse de balayage de 0,1 V/s (1600 Ω avec I=10 μA). ; **b)** Comparaison entre la CV de  $(\Delta/\Lambda)$ -mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1 mM, 1600 Ω avec I=10 μA) et la CV de **1** (1 mM, 4800 Ω avec I=10 μA) dans 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dégazé à température ambiante à une vitesse de balayage de 0,1 V/s. Conditions : électrode de carbone vitreux de 1 mm ; Pt ; potentiels référencés vs Ag/AgCl (KCl 3 M). La flèche indique la direction du balayage initiale.

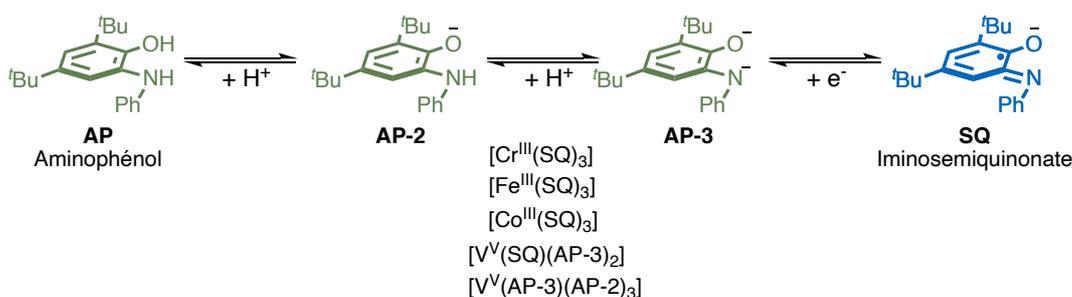
La vague à 2 e<sup>-</sup> de [Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> à -0,5 V qui correspond à la réduction de deux ligands BQ en SQ, peut être due soit à une compression des potentiels, soit à une inversion des potentiels. Il est probable que ce soit une compression comme dans le cas de **1** dans TBAPF<sub>6</sub>. Cette étude ultérieure devra être complétée par un titrage spectrophotométrique d'absorption UV-Vis en utilisant [Fe<sup>II</sup>Cp<sub>2</sub>] comme réducteur afin de sonder la formation de l'intermédiaire et les différents états redox de ce complexe et afin de trancher entre compression ou inversion des potentiels.

Nous avons montré dans les Chapitres II. et III. que le complexe **1** possède des potentiels inversés en présence de OTf<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>. Nous avons vu dans cette section que le comportement de (Δ/Λ)-*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> en présence des anions BAR<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup> et PF<sub>6</sub><sup>-</sup> est similaire à celui de **1**. Ainsi, l'ajout de OTf<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> devrait permettre d'induire une inversion des potentiels dans ce complexe. L'ajout de Br<sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup> modifiera très vraisemblablement le complexe car sa sphère de coordination est complète. Ainsi, pour induire une inversion, nous pouvons mettre le complexe en présence d'un excès de TBAOTf ou de TBABF<sub>4</sub> et générer le complexe possédant l'inversion.

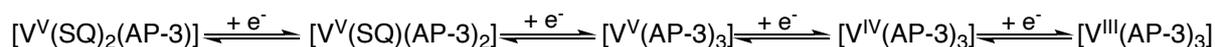
#### IV.2.5. Complexes octaédriques avec des ligands *o*-iminobenzosemiquinonate

La synthèse d'un complexe octaédrique avec un nickel possédant des ligands *o*-iminobenzosemiquinonate n'a pas été décrite auparavant. En revanche, le groupe de Wieghardt a reporté la synthèse de quatre complexes octaédriques de V<sup>V</sup>, Cr<sup>III</sup>, Fe<sup>III</sup>, Co<sup>III</sup> à base de ligands *o*-aminophénolate and *o*-iminobenzosemiquinonate dont ils ont attribué les structures électroniques (Schéma IV-5a).<sup>27</sup> Lors des événements de réduction pour ces complexes, les trois ligands ne se dissocient pas des métaux. Le complexe de vanadium [V<sup>V</sup>(SQ)(AP-3)<sub>2</sub>] décrit est celui qui ressemble le plus à (Δ/Λ)-*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>, dans le sens où il contient un ligand SQ radicalaire et deux ligands AP-3 sans radicaux. Ils montrent que lors de la réduction de [V<sup>V</sup>(SQ)(AP-3)<sub>2</sub>], les événements de réduction sont d'abord ligand-centrés, ensuite, c'est le vanadium V<sup>V</sup> qui se réduit en V<sup>IV</sup> puis en V<sup>III</sup> (Schéma IV-5b). Ces résultats sont en accord avec l'attribution des événements de réduction effectuées pour la CV de (Δ/Λ)-*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

a)



b)



**Schéma IV-5.** a) Les complexes à base de trois ligands aminophénol et leurs états redox. ; b) Les différents états redox de [V<sup>V</sup>(SQ)(AP-3)<sub>2</sub>].<sup>27</sup>

#### IV.2.6. Conclusion. Vers l'exploitation de l'inversion des potentiels dans des transferts multiélectroniques photoinduits

En se basant sur la structure RX, la spectroscopie UV-Vis et de luminescence, la RPE, le SQUID, la CV, et les réactions de formation du complexe étudiées dans cette section, nous attribuons la structure

moléculaire et électronique du complexe étudié à  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Il s'agit d'un Ni<sup>III</sup> de haute valence et ce sont généralement des espèces rares car elles sont instables et réactives. Ceci explique que nous n'avons trouvé aucun complexe de Ni<sup>III</sup> à haute valence qui possède des propriétés de luminescence. Ce complexe de Ni<sup>III</sup> est stable dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et cette stabilisation est probablement due à la présence du 3<sup>ème</sup> ligand SQ. Des études préliminaires montrent respectivement que  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> est émissif et qu'il est possible de contrôler l'ordre des potentiels redox. D'autre part, les propriétés de luminescence observées dans ce complexe semblent être liées à une transition de type LLCT (SQ → BQ) donc grâce aux ligands redox-actifs. Le complexe  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> possède un métal 3d. Autant les complexes à base de métaux 4d et 5d ont dominé le domaine de la photochimie,<sup>28-31</sup> autant il est difficile d'avoir des propriétés de luminescence dans les complexes à base de métaux 3d. Ces derniers ont généralement des ligands à champ plus faible que les métaux 4d et 5d, à cause des orbitales 3d plus contractées et donc un recouvrement plus faible avec le ligand. Par conséquent, ils présentent généralement des états excités centrés sur le métal qui sont énergétiquement proches les uns des autres et de l'état fondamental, induisant des processus de relaxation non radiatifs d'un état à l'autre et finalement vers l'état fondamental.<sup>32</sup> Cependant, des complexes photoluminescents à base de Ni<sup>II</sup> ont été décrits.<sup>33-41</sup> Kurz et *al.* ont reporté la luminescence intense inattendue d'un complexe de Ni<sup>II</sup> plan carré, où il semble que l'émission est due à un ligand fluorescent à base de phénazine.<sup>41</sup>

Induire une inversion des potentiels dans  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> serait intéressant même dans le cadre des réactions non-photoinduites pour la BE. C'est un complexe octaédrique et généralement ces complexes procèdent *via* des TE par sphère externe, ce qui permettrait de ne pas influencer le potentiel redox de l'accepteur 2 et faciliterait la recherche d'un accepteur 2. Car comme expliqué dans la section IV.1., le complexe **1** réduit des complexes aromatiques (censés être des accepteurs 2 qui ne réagissent pas avec **1**) qu'il n'est pas censé réduire. Cette dernière est facilitée par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  stacking entre ces accepteurs 2 et **1**.

### IV.3. Exploitation de l'inversion des potentiels dans un processus multiélectronique : oxydation de l'eau par [1](OTf)<sub>2</sub> et [1](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>

#### IV.3.1. Littérature

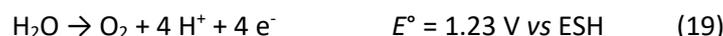
##### IV.3.1.1. L'oxydation de l'eau au cœur de la photosynthèse

Dans la nature, le complexe d'évolution de l'oxygène (OEC) est un cluster de Mn<sub>4</sub>Ca où Ca est coordonné à deux molécules d'eau dans l'enzyme Photosystème II (PSII). Ce dernier catalyse l'oxydation de l'eau à 4 e<sup>-</sup>/4 H<sup>+</sup> en O<sub>2</sub> induite par la lumière (voire Fig. I-8b). La lumière solaire est captée par une paire de chlorophylles (P680) dans le PSII entraînant l'excitation de P680 en P680\*. En même temps, la lumière solaire est absorbée par des antennes composées de molécules de chlorophylle et de caroténoïde qui transmettent également l'énergie à P680. L'état excité P680\* réduit d'abord une phéophytine qui transfère les électrons vers une plastoquinone (Q). Ces séquences d'événements de transfert d'électrons conduisent à un état à séparation de charges P680<sup>•+</sup>/Q<sup>•-</sup> qui a une durée de vie suffisamment longue (1,7 ms) pour entraîner l'oxydation de l'eau.<sup>42</sup> Les électrons sont ensuite transférés au PSI *via* une cascade de transfert électronique. Le développement de catalyseurs d'oxydation de l'eau est crucial pour les dispositifs de photosynthèse artificiels. La réaction d'oxydation de l'eau est souvent considérée comme l'un des aspects les plus difficiles d'un tel dispositif car c'est une réaction énergétiquement et cinétiquement exigeante.<sup>43-45</sup>

### IV.3.1.2. Mécanismes de l'oxydation de l'eau

L'eau peut être oxydée pour former des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{OOH}^\bullet$  ou  $\text{O}_2^\bullet$ .<sup>46</sup> Il existe trois voies possibles pour les réactions de l'oxydation de l'eau. Le processus le plus étudié est le processus à 4  $e^-$  utilisé pour former de l' $\text{O}_2$  (éq. 19), qui est généralement appelé « réaction d'évolution de l'oxygène ». L'oxydation de l'eau peut également se faire par un processus à 2  $e^-$  pour produire du  $\text{H}_2\text{O}_2$  (éq. 20) ou par une voie à 1  $e^-$  pour produire des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (éq. 21). D'un point de vue thermodynamique, la réaction la plus favorable est celle à 4  $e^-$ . La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à partir de l'eau nécessite un potentiel plus élevé que la production de  $\text{O}_2$ , ce qui rend la production sélective de  $\text{H}_2\text{O}_2$  plus difficile. L'oxydation de l'eau à 1  $e^-/1 \text{H}^+$  pour générer un radical  $\text{OH}^\bullet$  nécessite un prix énergétique élevé, mais cela peut être évité par la coordination de  $\text{H}_2\text{O}$  au centre métallique d'un catalyseur. Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  peuvent aussi être générés *in situ* par l'oxydation des ions  $\text{OH}^-$ .<sup>46-49</sup>

Processus à 4  $e^-$  :



Processus à 2  $e^-$  :



Processus à 1  $e^-$  :



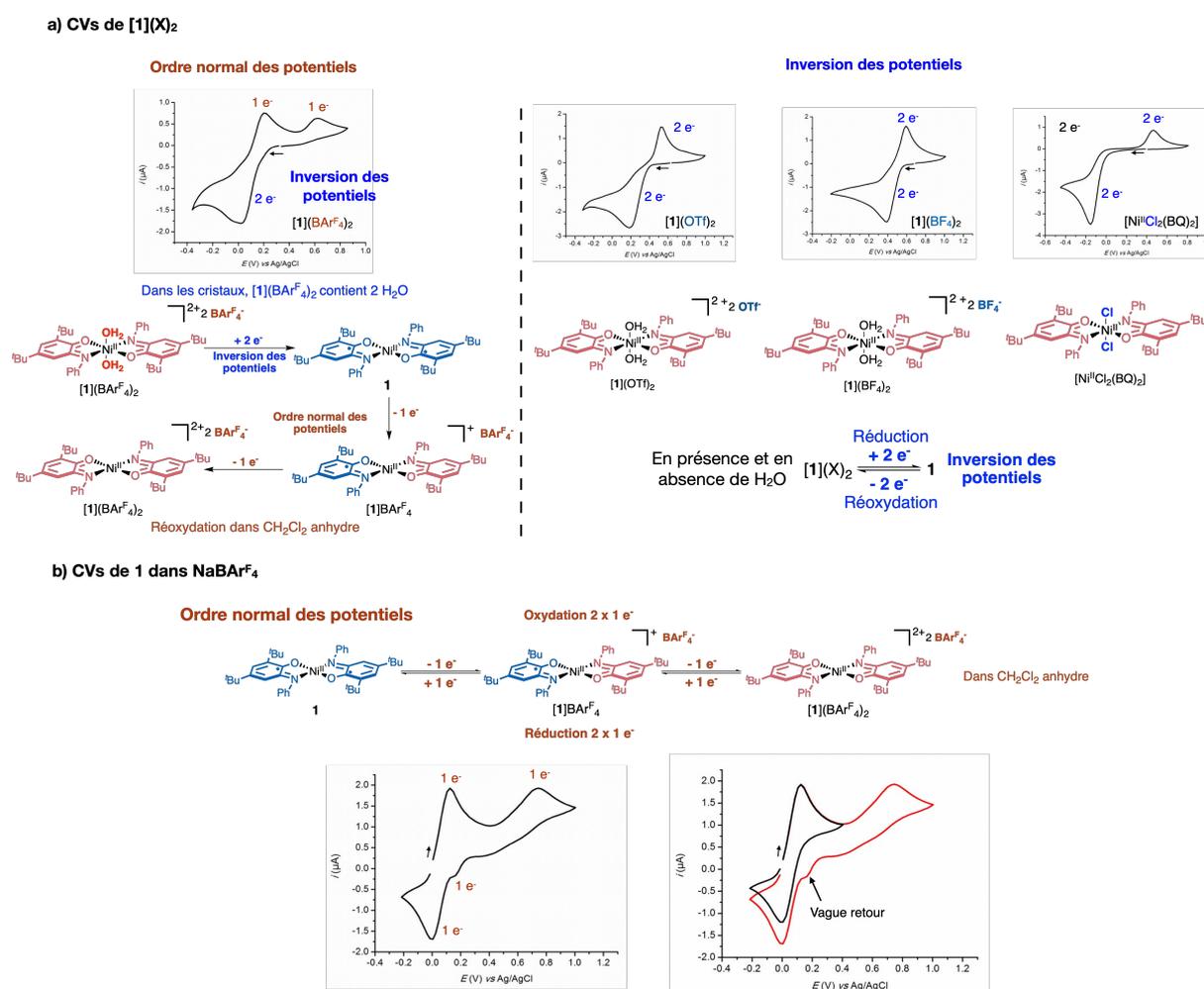
## IV.3.2. Oxydation de l'eau par les complexes doublement oxydés

### IV.3.2.1. Étude des propriétés électrochimiques des complexes doublement oxydés $[\mathbf{1}](\text{X})_2$ dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Nous avons commencé notre étude sur la réactivité des complexes doublement oxydés  $[\mathbf{1}](\text{X})_2$  en étudiant leurs comportements électrochimiques. Les propriétés redox des complexes  $[\mathbf{1}](\text{X})_2$  avec  $\text{X} = \text{OTf}$ ,  $\text{BF}_4$  et  $\text{BAR}^{\text{F}_4}$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  ont été étudiées par voltammétrie cyclique avec 0,1 M TBAOTf, 0,1 M TBABF<sub>4</sub>, 0,02 M NaBAR<sup>F<sub>4</sub></sup> et 0,1 M TBABF<sub>4</sub> respectivement, dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé à température ambiante (Fig. IV-15a). Les CV de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ ,  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  montrent une vague biélectronique signifiant donc que les potentiels sont inversés, ce qui est en accord avec les CV de  $\mathbf{1}$  en présence de TBAOTf, TBABF<sub>4</sub>, et 0,1 M TBACl (Fig. I-2). L'interprétation de la CV de  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  n'est pas évidente (Fig. IV-15a). Pour la vague aller, nous observons une vague à 2  $e^-$  ( $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2 \rightarrow \mathbf{1}$ ) mais pour la vague retour nous observons deux vagues à 1  $e^-$  ( $\mathbf{1} \rightarrow [\mathbf{1}]\text{BAR}^{\text{F}_4} \rightarrow [\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$ ). La CV a été effectuée sur des cristaux de  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  qui contiennent deux molécules d'eau en positions axiales. Par conséquent, d'après les calculs DFT présentés dans le Chapitre III, la coordination de l'eau induit une inversion des potentiels même en présence de  $\text{BAR}^{\text{F}_4}$ , ce qui explique la vague aller à 2  $e^-$ . En revanche, le complexe possède deux vagues retours à 1  $e^-$  car la CV a été effectuée dans des conditions anhydres et en présence de  $\text{BAR}^{\text{F}_4}$ , les potentiels sont donc ordonnés. Nous avons vu dans le Chapitre III qu'il faut mettre un excès d'eau pour inverser les potentiels en présence de  $\text{BAR}^{\text{F}_4}$ . Il n'y a donc pas assez de molécules d'eau libérées lors de la réduction de  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  en  $\mathbf{1}$  à l'interface de l'électrode pour induire une inversion lors de la réoxydation de  $\mathbf{1}$ , surtout que  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont très peu miscibles. La CV de  $\mathbf{1}$  en présence de NaBAR<sup>F<sub>4</sub></sup> dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre montre deux vagues aller à 2 x 1  $e^-$  et deux vagues retour à 2 x 1  $e^-$  (Fig. IV-15b). La vague retour vers 0,2 V de la 2<sup>ème</sup> vague d'oxydation de  $\mathbf{1}$  n'est pas présente dans la CV de  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  (Fig. IV-15b, CV de droite). Ceci signifie probablement que  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$

possède des potentiels inversés (à cause de la présence d'eau sur Ni) lors de sa réduction en **1** mais possède un ordre normal des potentiels lors de sa réoxydation en  $[1](\text{BARf}_4)_2$  (absence d'eau). Un comportement similaire est observé par l'équipe de van der Vlugt pour un complexe hétérobimétallique à base de nickel et d'or possédant deux ligands *o*-iminobenzosemiquinonate.<sup>50</sup> Cependant, aucune explication du phénomène observé n'a été formulée.

Pourquoi n'observe-t-on pas le même comportement pour  $[1](\text{OTf})_2$  et  $[1](\text{BF}_4)_2$ , qui eux possèdent aussi deux molécules d'eau ? Nous avons vu dans le Chapitre III que la coordination de l'eau inverse d'autant plus les potentiels de tous les complexes et que même en absence d'eau,  $[1](\text{OTf})_2$  et  $[1](\text{BF}_4)_2$  possèdent des potentiels inversés à cause de l'effet de l'ion pairing. Ceci explique que  $[1](\text{OTf})_2$  et  $[1](\text{BF}_4)_2$  ont une vague aller et retour à  $2 e^-$  dans des conditions anhydres. Les résultats obtenus ici sont en accord avec les résultats obtenus dans les Chapitres II et III.

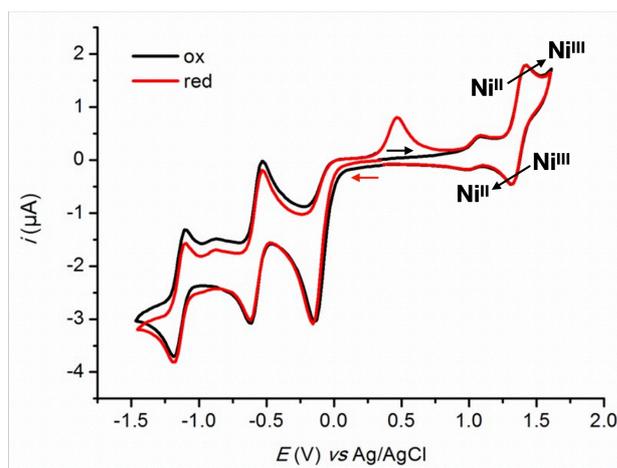


**Fig. IV-15. a)** Voltammogrammes cycliques de  $[1](\text{BARf}_4)_2$ ,  $[1](\text{OTf})_2$ ,  $[1](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (1 mM) enregistrés dans 0.02 M  $\text{NaBARf}_4$  (sat), 0,1 M TBAOTf, 0,1 M TBABF<sub>4</sub> et 0.1 M TBABF<sub>4</sub> respectivement dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé avec une vitesse de balayage de 0,1 V/s à 298 K. Compensation de 4500  $\Omega$  avec  $I=10 \mu\text{A}$  ; 1250  $\Omega$  avec  $I=10 \mu\text{A}$  ; 2200  $\Omega$  avec  $I=10 \mu\text{A}$  ; 3350  $\Omega$  avec  $I=10 \mu\text{A}$  respectivement ; **b)** 1 mM du complexe **1** avec 0.02 M of  $\text{NaBARf}_4$  (sat) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre dégazé avec une vitesse de balayage de 0,1 V/s à 298 K (compensation de 4000  $\Omega$ ,  $I=10 \mu\text{A}$ ). Conditions : électrode de carbone vitreux de 1 mm ; Pt ; potentiels référencés vs Ag/AgCl (KCl 3 M). La flèche indique la direction du balayage initiale.

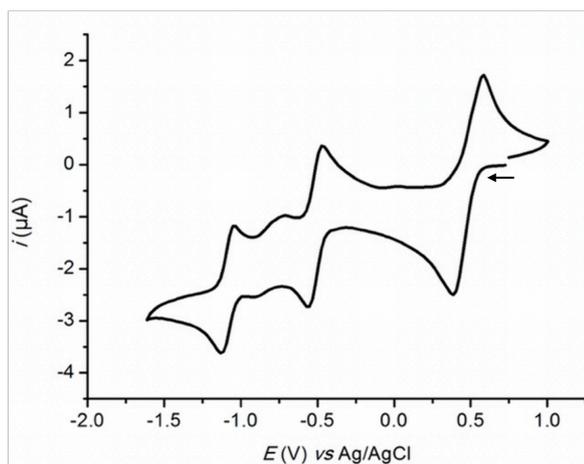
Les CVs complètes de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  et  $[1](\text{BF}_4)_2$  sont représentées dans la Fig. IV-16. La CV de  $[1](\text{BF}_4)_2$  montre le même comportement que celui observé en partant de **1** dans TBABF<sub>4</sub>. Ces CVs confirment l'inversion des potentiels de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  et  $[1](\text{BF}_4)_2$  car leurs vagues de réduction situées vers 0,25 V

et 0,5 V respectivement, sont des vagues à 2 e<sup>-</sup>. Le complexe [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ne peut pas s'oxyder. La CV de ce dernier est similaire à celle de [1](OTf)<sub>2</sub> et de **1** en présence de TBAOTf. La CV de [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] est différente des autres complexes [1](X)<sub>2</sub>. Cette dernière montre que le complexe peut subir une oxydation supplémentaire vers 1,35 V vs Ag/AgCl pour former un Ni<sup>III</sup> (les ligands sont complètement oxydés). L'oxydation de [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] par 1 équiv. de NOBF<sub>4</sub> (1,5 V vs ECS)<sup>51</sup> devrait nous permettre d'atteindre cet état et la synthèse d'un autre complexe avec un Ni<sup>III</sup>. Les ligands Cl<sup>-</sup> sont des ligands de type X, et il semblerait qu'ils permettent la stabilisation d'un Ni<sup>III</sup>, ceci est en accord avec les autres résultats obtenus jusqu'à présent. En effet, [Ni<sup>III</sup>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>]BAR<sup>F</sup><sub>4</sub> possède un ligand CF<sub>3</sub> (ligand de type X) et (Δ/Λ)-mer-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> possède un ligand SQ (ligand de type LX) et ce sont des complexes qui possèdent un nickel à haut valence.

a) CV de [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



b) CV de [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



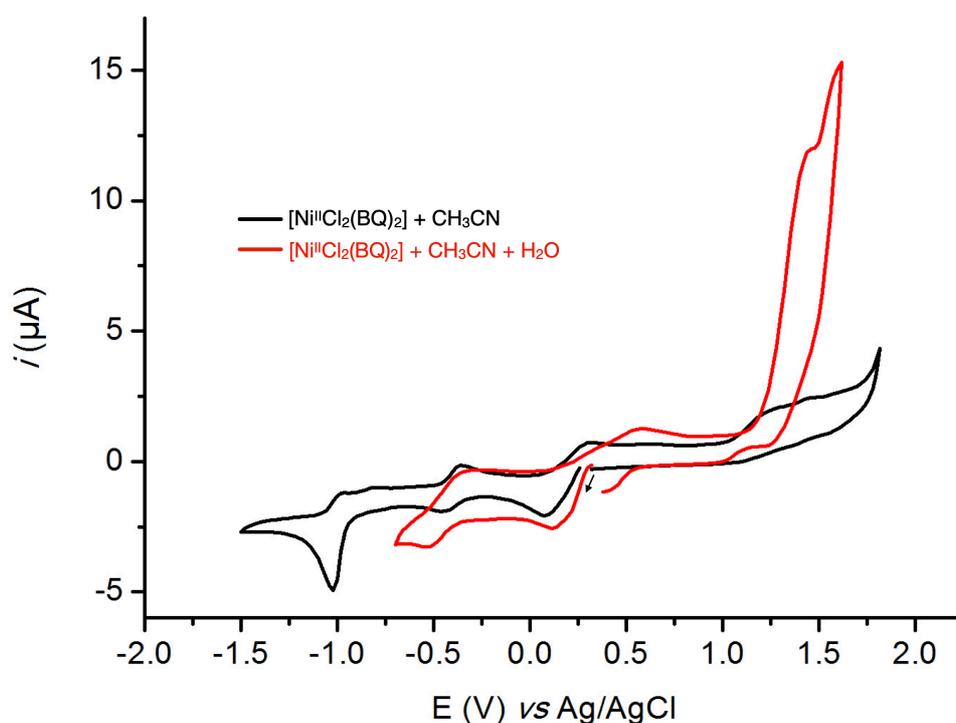
**Fig. IV-16. a)** Voltammogrammes cycliques de [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] (1 mM) enregistrés dans 0.1 M TBABF<sub>4</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre dégazé avec une vitesse de balayage de 0,1 V/s à 298 K (3800 Ω avec I=10 µA). ; **b)** Voltammogramme cyclique de [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1 mM) enregistré dans 0.1 M TBABF<sub>4</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre dégazé avec une vitesse de balayage de 0,1 V/s à 298 K (4000 Ω avec I=10 µA). Conditions : électrode de carbone vitreux de 1 mm ; Pt ; potentiels référencés vs Ag/AgCl (KCl 3 M). La flèche indique la direction du balayage initiale.

#### IV.3.2.2. Étude de l'oxydation de l'eau par CV, spectroscopie UV-Vis et par RMN <sup>1</sup>H

Les complexes doublement oxydés [1](X)<sub>2</sub> sont stables dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. En revanche, nous avons observé la réduction spontanée à 2 e<sup>-</sup> de [1](OTf)<sub>2</sub>, [1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [1](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> et [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] en **1** dans CH<sub>3</sub>CN, DMSO, acétone et MeOH. Durant cette réaction, les complexes [1](X)<sub>2</sub> qui sont rouges/oranges et très solubles dans les solvants mentionnés deviennent moins colorés et le complexe **1** (vert) précipite car il est très peu soluble dans ces solvants. Les solvants DMSO, acétone, THF et MeOH peuvent se faire oxyder beaucoup plus facilement que CH<sub>3</sub>CN qui s'oxyde vers 2,5 V vs ECS.<sup>52</sup> Le fait que [1](X)<sub>2</sub> se réduit en **1** dans CH<sub>3</sub>CN, signifie que ces complexes oxydent probablement l'eau car dans le mélange il n'y a que [1](X)<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>CN (non-anhydre) qui ne va pas être oxydé par un complexe possédant une vague d'oxydation autour de 0,6 V vs Ag/AgCl (Fig. IV-15a). La réduction à 2 e<sup>-</sup> de [1](X)<sub>2</sub> en **1** suggère que ces complexes possèdent des potentiels inversés dans CH<sub>3</sub>CN comme dans le cas de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Des études supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ceci.

La plage de potentiels au-delà de laquelle un solvant commence à se dégrader est importante car elle détermine si ce dernier peut être utilisé pour l'oxydation d'un substrat.<sup>52</sup> Nous avons donc choisi CH<sub>3</sub>CN comme solvant pour étudier la réaction de l'oxydation de l'eau car il possède un domaine d'électroactivité.<sup>52</sup> De plus, si [1](X)<sub>2</sub> est capable d'oxyder l'eau, il sera capable d'oxyder MeOH et c'est pour ceci que son utilisation comme solvant a été écartée.

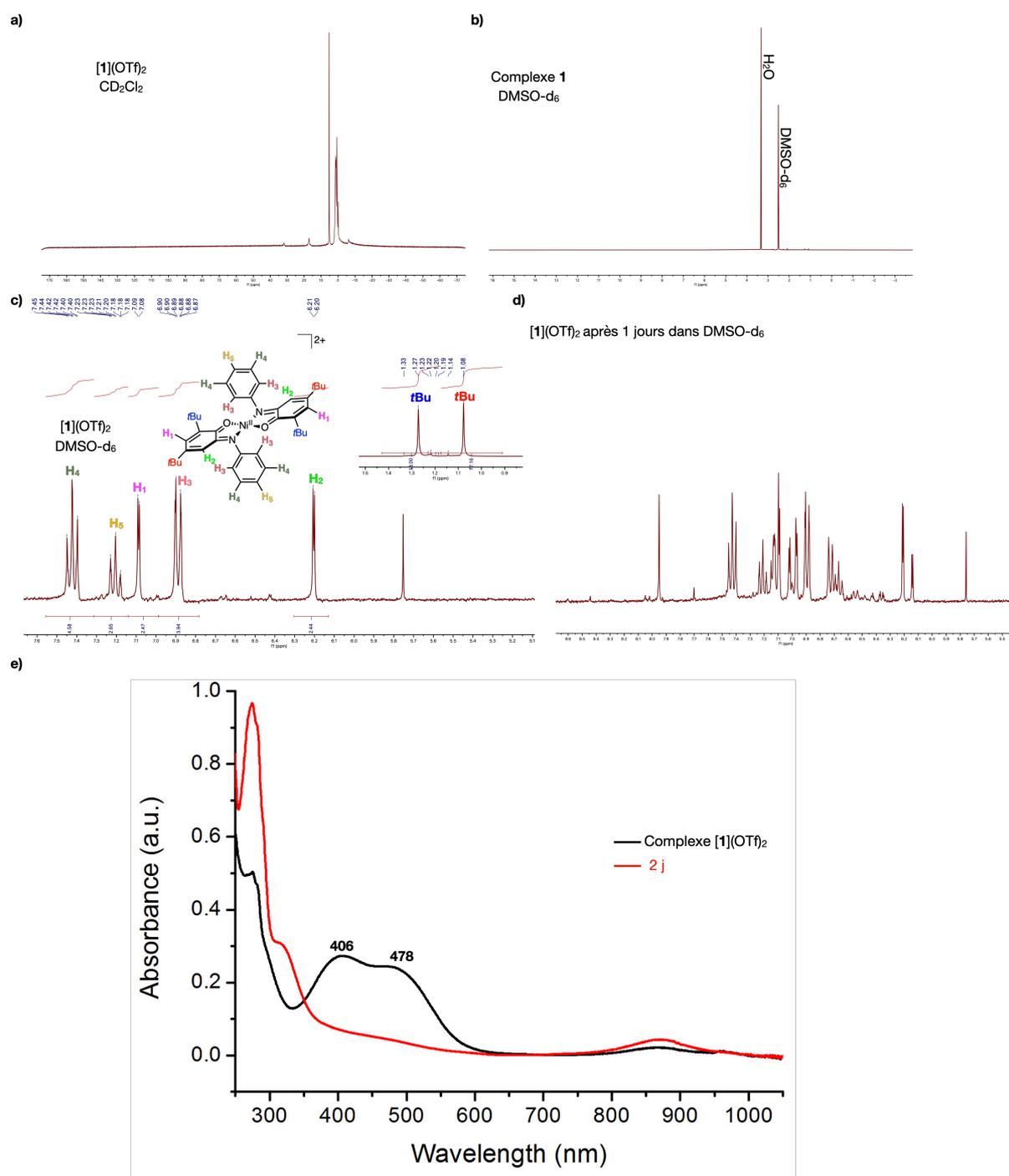
La CV de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  a ensuite été enregistrée dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhydre dégazé à température ambiante, en présence (2 M) et en absence de  $\text{H}_2\text{O}$  (Fig. IV-17). Nous remarquons que la CV de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Fig. IV-17) est différente de sa CV dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Fig. IV-15a). L'ajout de  $\text{H}_2\text{O}$  a entraîné des changements dans la CV de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ . En particulier, une augmentation considérable de l'intensité du courant vers 1,5 V vs Ag/AgCl, ce qui suggère qu'il s'agit d'un courant catalytique issu de l'oxydation de l'eau. La CV sera effectuée en partant de l'oxydation. Une étude plus approfondie est nécessaire avant de tirer des conclusions sur ces processus d'oxydation.



**Fig. IV-17.** Cyclovoltammogrammes de  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  (1 mM) enregistré dans 0,1 M TBACl dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhydre dégazé à 298 K avec une vitesse de balayage de 0,1 V/s, en l'absence de  $\text{H}_2\text{O}$  (courbe noire, compensation de 535  $\Omega$  avec  $I=10 \mu\text{A}$ ) et en présence de  $\text{H}_2\text{O}$  (courbe rouge, compensation de 535  $\Omega$  avec  $I=10 \mu\text{A}$ ). Conditions : électrode de carbone vitreux de 1 mm ; Pt ; potentiels référencés vs Ag/AgCl (KCl 3 M). La flèche indique la direction du balayage initiale.

Les complexes  $[\mathbf{1}](\text{X})_2$  sont stables dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , octaédriques et silencieux en RPE bande X avec un  $S = 1$ . Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ces complexes dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  est paramagnétique ce qui est en accord avec un  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de spin  $S = 1$  (Fig. IV-18a). En revanche, nous retrouvons les signaux en RMN  $^1\text{H}$  de ces complexes lorsque DMSO- $d_6$  est utilisé (Fig. IV-18c). Nous montrons le spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  mais ceci est aussi le cas pour les autres complexes  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  et  $[\mathbf{1}](\text{X})_2$  avec  $\text{X} = \text{BF}_4$  et  $\text{BAr}^{\text{F}_4}$ . Ces signaux ne peuvent pas correspondre à  $\mathbf{1}$  car ils sont intenses et  $\mathbf{1}$  est très peu dans DMSO- $d_6$  et précipite (Fig. IV-18b). Ces observations suggèrent que dans le DMSO- $d_6$ ,  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  qui possède deux molécules d'eau, va les perdre, devient plan carré avec un  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de spin  $S = 0$  et donc diamagnétique. Généralement dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  dans le DMSO- $d_6$ , des signaux secondaires peu intenses qui ressemblent aux signaux principaux intenses du complexe. Ces signaux augmentent en intensité au cours du temps et dépendent fortement de la quantité d'eau dans le DMSO- $d_6$  (Fig. IV-18d). Nous avons réussi à obtenir un spectre RMN  $^1\text{H}$  propre à l'aide de l'utilisation d'une ampoule de DMSO- $d_6$  qui contient très peu d'eau et un enregistrement rapide du spectre (Fig. IV-18c). La solution orange limpide passe à une solution très peu colorée avec un précipité vert (complexe  $\mathbf{1}$ ) et après 1 jour, les signaux secondaires augmentent en intensité (Fig. IV-18d). Les signaux du  $t\text{Bu}$  de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  diminuent en intensité au profit d'un autre  $t\text{Bu}$  (Fig. IV-18d). Les signaux secondaires augmentent d'autant plus en intensité avec l'utilisation d'un DMSO- $d_6$  non-anhydre et semblent correspondre à un complexe similaire à  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$

mais sans proton sur la position para du phényl. Ces observations suggèrent que  $[1](OTf)_2$  réagit avec l'eau se réduit en **1**, mais lors de cette réduction, un autre complexe est aussi formé. Ceci a été confirmé par spectroscopie UV-Vis qui montre la réduction de  $2,8 \times 10^{-5}$  M de  $[1](OTf)_2$  (406 nm et 478 nm) en **1** (879 nm) dans  $CH_3CN$  en présence de 2 M de  $H_2O$  après 2 jours (Fig. IV-18e). Le signal du complexe formé **1** n'est pas très intense car il est très peu soluble dans  $CH_3CN$  et précipite.

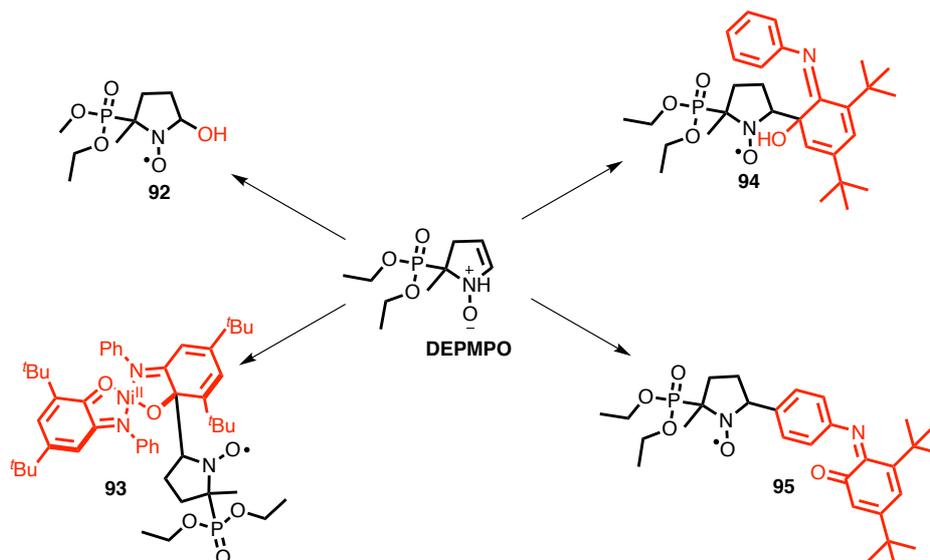


**Fig. IV-18.** **a)** RMN  $^1H$  de  $[1](OTf)_2$  ( $CD_2Cl_2$ , 300 MHz). ; **b)** RMN  $^1H$  du complexe **1** ( $DMSO-d_6$ , 300 MHz). ; **c)** RMN  $^1H$  du complexe  $[1](OTf)_2$  ( $DMSO-d_6$ , 300 MHz). ; **d)** Zoom de la RMN  $^1H$  du complexe  $[1](OTf)_2$  ( $DMSO-d_6$ , 300 MHz). ; **e)** Spectre UV-Vis de  $[1](OTf)_2$  ( $2,8 \times 10^{-5}$  M) dans  $CH_3CN$  en présence de 2 M de  $H_2O$  à température ambiante .

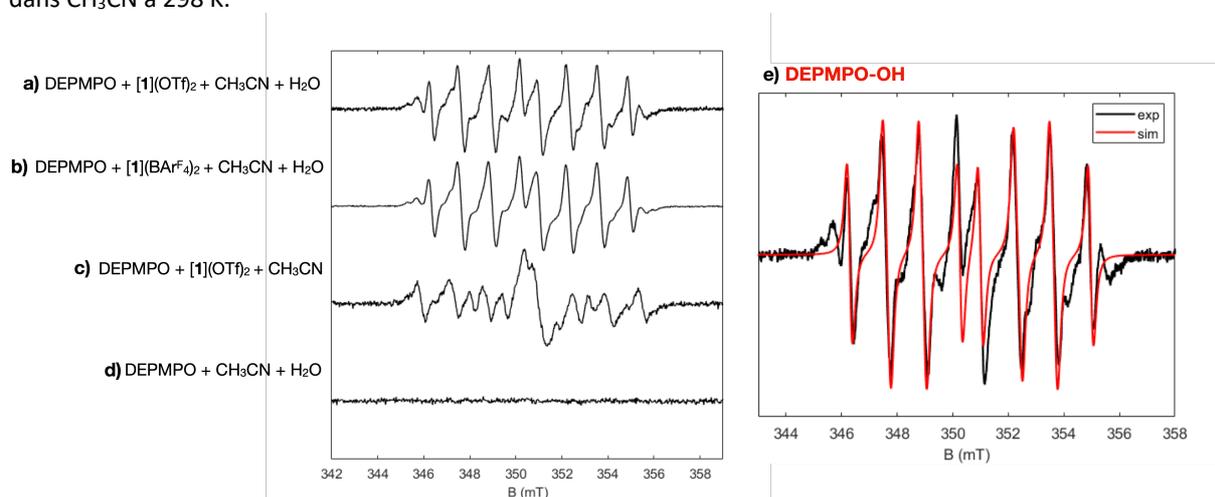
### IV.3.2.3. Étude du mécanisme de l'oxydation de l'eau par piégeage de spin (RPE) et par ESI-MS

Les nitrones avec un proton en position  $\beta$  de l'azote sont utilisées pour le piégeage de spin car elles génèrent des produits d'addition stables pour tous les types de radicaux. Elles sont utilisées surtout pour le piégeage de radicaux carbonés ou oxygénés comme  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Les nitrones sont des molécules zwitterioniques silencieuses en RPE qui deviennent radicalaires (et donc actives en RPE) après le piégeage. Les produits d'addition par une nitronne, peuvent produire des spectres RPE identiques. C'est pour ceci que nous avons choisi une nitronne  $\beta$ -phosphorylée, le 5-(diéthoxyphosphoryl)-5-méthyl-1-pyrroline-*N*-oxide (DEPMPO, Schéma IV-6) car les produits d'addition présentent un spectre avec un fort couplage hyperfin avec le noyau  $^{31}\text{P}$ , qui dépend de la structure du radical piégé. Le DEPMPO est aussi un bon piège pour le radical  $\text{HO}^\bullet$  et le superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  qui ont une durée de vie très courte car il produit des adduits suffisamment stables pour permettre leur détection.<sup>53</sup> De plus, la décomposition de l'adduit DEPMPO- $\text{O}_2^{\bullet-}$  ne génère pas l'adduit DEPMPO-OH,<sup>54</sup> ce qui nous permettrait d'identifier sans ambiguïté le radical piégé. Il faut être prudent dans l'interprétation du spectre de l'adduit car la formation de l'adduit DEPMPO-OH ne signifie pas forcément que des radicaux OH ont été piégés car cette formation peut provenir de l'addition nucléophile de l'eau.<sup>53</sup>

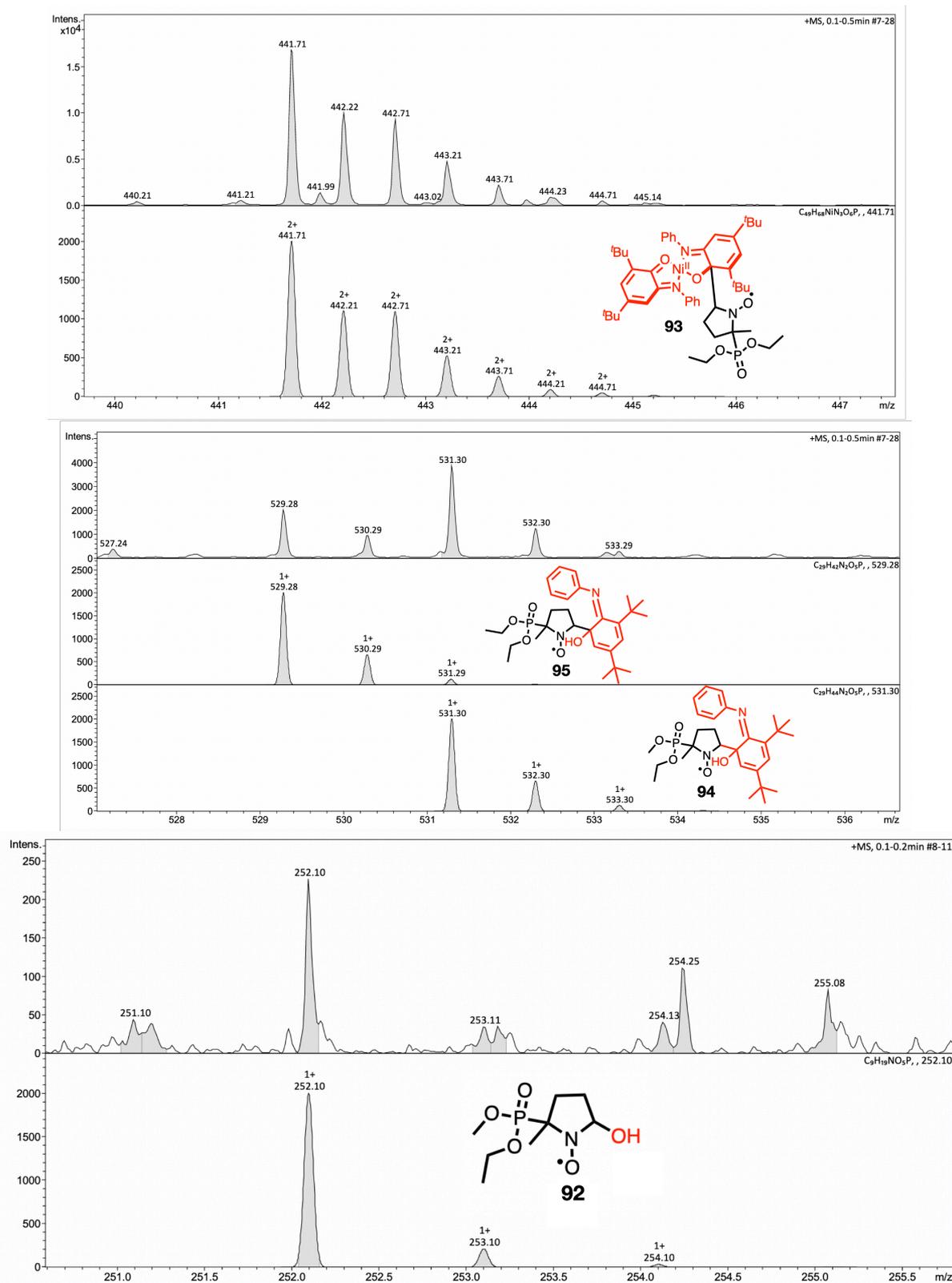
Afin de détecter les radicaux formés durant l'oxydation de l'eau par  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  et  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$ , le piègeur de spin DEPMPO (synthétisé par Yannick Port-Lougarre) a été utilisé. Pour cela, deux solutions de 1 mM de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  et  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  avec 10 mM de DEPMPO et 2 M de  $\text{H}_2\text{O}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  ont été préparées séparément et sondées par RPE et par spectrométrie ESI-MS à 298 K. Les spectres RPE de cette réaction sont représentés dans la Fig. IV-19. Nous pouvons observer la formation de l'adduit DEPMPO-OH (**92**, Schéma IV-6) en présence de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  et  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  (Fig. IV-19a et 19b). Le spectre RPE de  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  en présence de DEPMPO/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CH}_3\text{CN}$  a été simulé et montre un hyperfin de  $a_{\text{N}} = 1,43$  mT,  $a_{\text{H}} = 1,58$  mT,  $a_{\text{P}} = 5,22$  mT avec un  $g_{\text{iso}} = 2,0055$  qui correspond au DEPMPO-OH (Fig. IV-19e). Ces valeurs sont cohérentes avec les résultats rapportés dans la littérature.<sup>55</sup> La formation de l'adduit DEPMPO-OH n'a pas eu lieu sans la présence du complexe  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$  (Fig. IV-19d). Le signal du DEPMPO-OH n'est pas détecté sans la présence de l'eau (Fig. IV-19c). La génération de l'adduit DEPMPO-OH nécessite à la fois la présence du complexe et de  $\text{H}_2\text{O}$ , ce qui confirme la génération des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  durant la réaction de l'oxydation de l'eau par ces complexes. La formation des radicaux superoxydes n'a pas été détecté. Le signal de l'adduit DEPMPO-OH n'est pas le seul signal présent sur le spectre RPE dans la Fig. IV-19a et 19b, il y a aussi trois autres molécules formées qui correspondent au piégeage d'une position à base de carbone. Même en l'absence d'eau, le DEPMPO réagit avec les complexes pour donner ces trois molécules. Ces dernières ont été identifiées par spectrométrie ES-MS (Fig. IV-20) et correspondent aux molécules **93** et **94** et **95** (Schéma IV-6). La molécule **95** montre que le DEPMPO a réagi sur la position para du phényle, ce qui signifie confirme le fait que cette position est réactive et confirme les observations en RMN  $^1\text{H}$  dans la Fig. IV-18d. Il n'est pas étonnant que  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  se comporte comme  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ , car en présence de  $\text{H}_2\text{O}$  il possède aussi des potentiels inversés.



**Schéma IV-6.** Structure du DEPMPPO et les produits piégés durant l'oxydation de l'eau par  $[1](OTf)_2$  et  $[1](BARF_4)_2$  dans  $CH_3CN$  à 298 K.



**Fig. IV-19.** Spectres RPE à 298 K de **a)** 1 mM de  $[1](OTf)_2$  en présence de 50 mM de DEPMPPO et 15%  $H_2O$  dans 1 mL  $CH_3CN$ . ; **b)** 1 mM de  $[1](BARF_4)_2$  en présence de 50 mM de DEPMPPO et 15%  $H_2O$  dans 1 mL  $CH_3CN$ . ; **c)** 1 mM de  $[1](OTf)_2$  en présence de 50 mM de DEPMPPO dans 1 mL  $CH_3CN$ . ; **d)** 50 mM de DEPMPPO en présence de  $H_2O$  dans 1 mL  $CH_3CN$ . ; **e)** Simulation du spectre RPE de  $[1](OTf)_2$  en présence de DEPMPPO/ $H_2O$  dans  $CH_3CN$ . Paramètres : puissance micro-ondes : 10 mW, Amplitude de modulation : 2 G, Fréquence de modulation : 100 KHz.



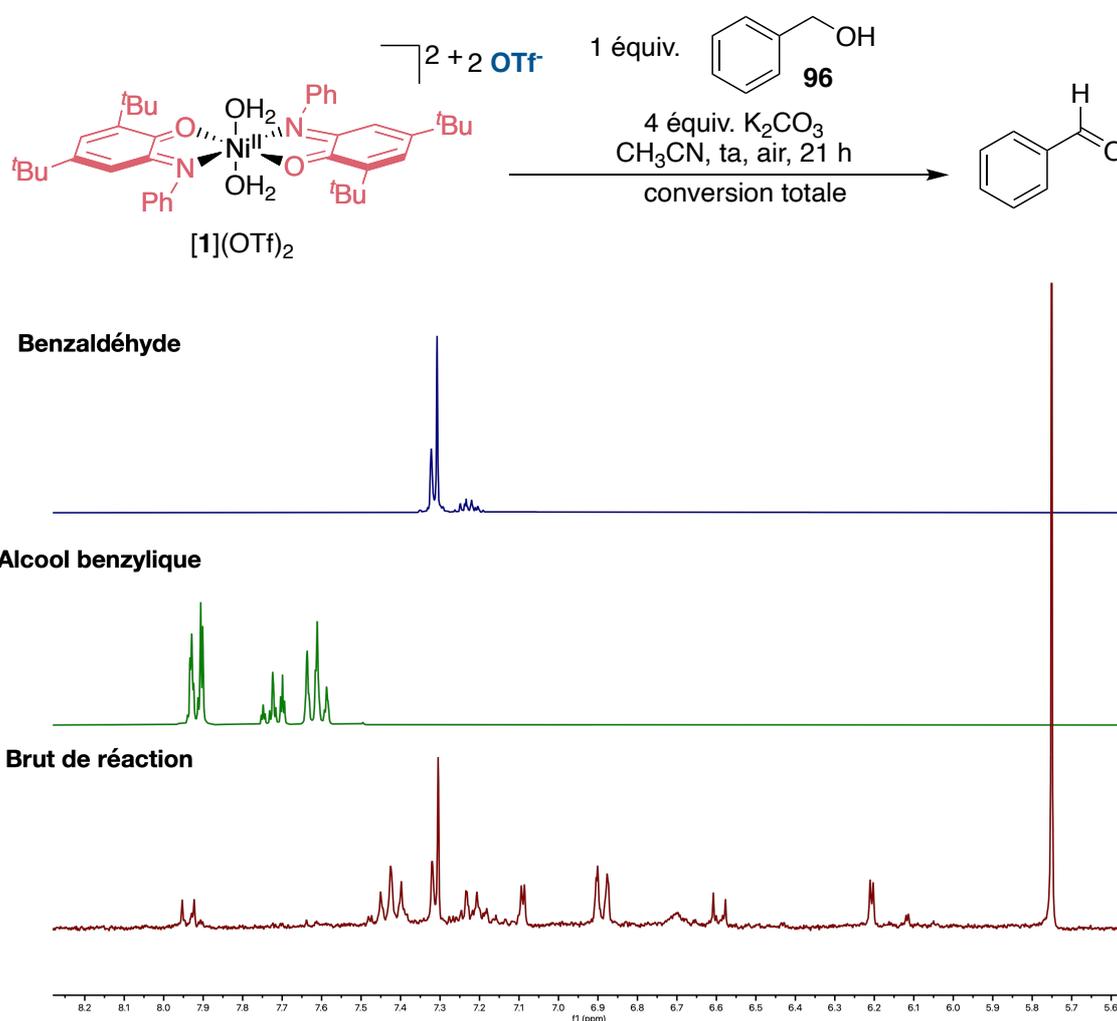
**Fig. IV-20.** Spectres ESI-MS de la réaction de  $[1](OTf)_2$  avec DEPMPPO/H<sub>2</sub>O dans CH<sub>3</sub>CN. Ce spectre est le même dans le cas où  $[1](BAR^F_4)_2$  est utilisé.

Nous concluons de ces études que les complexes doublement oxydés  $[1](OTf)_2$ ,  $[1](BF_4)_2$  et  $[1](BAR^F_4)_2$  qui possèdent deux molécules OH<sub>2</sub> précoordinées au Ni, et  $[Ni^{II}Cl_2(BQ)_2]$  qui ne possède pas de

molécules d'eau, oxydent l'eau. L'oxydation procède *via* la génération de radicaux OH<sup>•</sup>. Des études complémentaires sont nécessaires pour comprendre le mécanisme d'oxydation de l'eau.

#### IV.3.2.4. Oxydation de l'alcool benzylique et l'alcool 4-méthoxybenzylique

Nous avons par la suite sondé la réactivité de ces complexes doublements oxydés vis-à-vis de la réaction de l'oxydation de l'alcool benzylique (**96**, 2 V vs Ag/AgCl<sup>56,57</sup>) qui nécessite deux équivalents redox.<sup>58</sup> La réaction de 1 équiv. de **[1](OTf)<sub>2</sub>** avec 1 équiv. de **96** en présence de 4 équiv. de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans CH<sub>3</sub>CN sous air à température ambiante pendant 16 h. La conversion de l'alcool benzylique en benzaldéhyde semble être quantitative (Fig. IV-21). Nous retrouvons sur le spectre RMN <sup>1</sup>H du brut de réaction (Fig. IV-21c), les signaux de **[1](OTf)<sub>2</sub>**, signifiant qu'il n'a pas complètement réagi et confirmant ainsi l'inversion des potentiels. Ceci a aussi été confirmé par spectroscopie UV-Vis. Nous retrouvons la même chose avec de l'alcool 4-méthoxybenzylique qui s'oxyde vers 1,52 V vs Ag/AgCl pour donner 4-méthoxybenzaldéhyde.<sup>52</sup>



**Fig. IV-21.** Spectres RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) du benzaldéhyde, alcool benzylique et le brut de réaction de 1 équiv. de **[1](OTf)<sub>2</sub>** avec 1 équiv. de **96** en présence de 4 équiv. de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans CH<sub>3</sub>CN sous air à température ambiante pendant 16 h.

### IV.3.3. Conclusion et perspectives

La spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , le piégeage de  $\text{HO}^\bullet$  par DEPMPO (RPE) et les études électrochimiques semblent indiquer que les complexes doublement oxydés  $[\mathbf{1}](\text{OTf})_2$ ,  $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\mathbf{1}](\text{BAR}^{\text{F}_4})_2$  et  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{BQ})_2]$  sont capables d'oxyder l'eau dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ , mais aussi l'alcool benzylique en benzaldéhyde et l'alcool 4-méthoxybenzylique en 4-méthoxybenzaldéhyde qui sont des espèces qui s'oxydent difficilement. L'oxydation de l'eau et des alcools sont des processus qui nécessitent un ou plusieurs transfert(s) électronique(s). Ceci est intéressant car ces complexes possèdent des potentiels inversés dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et probablement dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Cette inversion devrait faciliter les transferts multiélectroniques. Cependant, des études supplémentaires sont nécessaires pour aboutir à une conclusion sur le mécanisme de l'oxydation et le nombre d'électrons transférés car dans le  $\text{CH}_3\text{CN}$ , l'effet d'appariement des ions n'est plus valable mais les calculs DFT (Chapitre III) indiquent qu'en présence d'eau,  $[\mathbf{1}](\text{X})_2$  possède les potentiels inversés. L'oxydation des alcools et de l'eau ont été effectuées dans des conditions stœchiométriques mais peuvent être rendues catalytiques en utilisant les sels de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2]\text{X}$  en tant qu'oxydant sacrificiel.

Il serait intéressant de voir d'étudier la réaction d'oxydation de l'eau à partir de  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BINap}-\text{BQ}_2)](\text{BF}_4)_2$  qui possède aussi deux molécules mais qui sont en position *cis* et de voir l'effet de positionnement des molécules d'eau sur le surpotentiel de l'oxydation. Il serait aussi intéressant d'effectuer la réaction de l'oxydation de l'eau dans THF afin de voir l'effet de l'appariement des ions sur cette réaction. Les potentiels des complexes seront très probablement inversés en présence des molécules d'eau même dans THF mais l'intérêt serait de voir si l'inversion des potentiels permettrait l'accumulation de quatre équivalents oxydant en présence des  $\text{Cl}^-$  *via* la génération d'un intermédiaire très réducteur.

### IV.4. Références

- (1) Nomrowski, J.; Wenger, O. S. Exploiting Potential Inversion for Photoinduced Multielectron Transfer and Accumulation of Redox Equivalents in a Molecular Heptad. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (16), 5343–5346. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02443>.
- (2) Broggi, J.; Terme, T.; Vanelle, P. Organic Electron Donors as Powerful Single-Electron Transfer Reducing Agents in Organic Synthesis. 31.
- (3) Pramanik, M. M. D.; Yuan, F.; Yan, D.-M.; Xiao, W.-J.; Chen, J.-R. Visible-Light-Driven Radical Multicomponent Reaction of 2-Vinylanilines, Sulfonyl Chlorides, and Sulfur Ylides for Synthesis of Indolines. *Org. Lett.* **2020**, *22* (7), 2639–2644. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c00602>.
- (4) Sheykhani, M.; Khani, S.; Abbasnia, M.; Shaabanzadeh, S.; Joafshan, M. An Approach to C–N Activation: Coupling of Arenesulfonyl Hydrazides and Arenesulfonyl Chlorides with Tert-Amines via a Metal-, Oxidant- and Halogen-Free Anodic Oxidation. *Green Chem.* **2017**, *19* (24), 5940–5948. <https://doi.org/10.1039/C7GC03141F>.
- (5) Pac, C.; Ihama, M.; Yasuda, M.; Miyauchi, Y.; Sakurai, H. Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(2+)-Mediated Photoreduction of Olefins with 1-Benzyl-1,4-Dihydronicotinamide: A Mechanistic Probe for Electron-Transfer Reactions of NAD(P)H-Model Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (21), 6495–6497. <https://doi.org/10.1021/ja00411a040>.
- (6) Colleville, A. P.; Horan, R. A. J.; Tomkinson, N. C. O. Aryldiazonium Tetrafluoroborate Salts as Green and Efficient Coupling Partners for the Suzuki–Miyaura Reaction: From Optimisation to Mole Scale. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18* (9), 1128–1136. <https://doi.org/10.1021/op5002353>.
- (7) Jacquet, J.; Chaumont, P.; Gontard, G.; Orio, M.; Vezin, H.; Blanchard, S.; Desage-El Murr, M.; Fensterbank, L. C–N Bond Formation from a Masked High-Valent Copper Complex Stabilized by Redox Non-Innocent Ligands. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (36), 10712–10716. <https://doi.org/10.1002/anie.201605132>.
- (8) Chen, X.; Chen, T.; Zhou, Y.; Au, C.-T.; Han, L.-B.; Yin, S.-F. Efficient Synthesis of Propargylamines from Terminal Alkynes, Dichloromethane and Tertiary Amines over Silver Catalysts. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (2), 247–250. <https://doi.org/10.1039/C3OB41878B>.

- (9) King, J. F.; Gill, M. S.; Ciubotaru, P. Benzenesulfonyl Chloride with Primary and Secondary Amines in Aqueous Media — Unexpected High Conversions to Sulfonamides at High PH. *Can. J. Chem.* **2005**, *83* (9), 1525–1535. <https://doi.org/10.1139/v05-154>.
- (10) Sheykhani, M.; Khani, S.; Abbasnia, M.; Shaabanzadeh, S.; Joafshan, M. An Approach to C–N Activation: Coupling of Arenesulfonyl Hydrazides and Arenesulfonyl Chlorides with Tert-Amines via a Metal-, Oxidant- and Halogen-Free Anodic Oxidation. *Green Chem.* **2017**, *19* (24), 5940–5948. <https://doi.org/10.1039/C7GC03141F>.
- (11) Ji, J.; Liu, Z.; Liu, P.; Sun, P. Synthesis of Sulfonamides via Copper-Catalyzed Oxidative C–N Bond Cleavage of Tertiary Amines. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14* (29), 7018–7023. <https://doi.org/10.1039/C6OB01208F>.
- (12) Roth, H.; Romero, N.; Nicewicz, D. Experimental and Calculated Electrochemical Potentials of Common Organic Molecules for Applications to Single-Electron Redox Chemistry. *Synlett* **2015**, *27* (05), 714–723. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1561297>.
- (13) Koy, M.; Bellotti, P.; Katzenburg, F.; Daniliuc, C. G.; Glorius, F. Synthesis of All-Carbon Quaternary Centers by Palladium-Catalyzed Olefin Dicarbofunctionalization. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59* (6), 2375–2379. <https://doi.org/10.1002/anie.201911012>.
- (14) Chang, F.; Kim, H.; Lee, B.; Park, S.; Park, J. Highly Efficient Solvent-Free Catalytic Hydrogenation of Solid Alkenes and Nitro-Aromatics Using Pd Nanoparticles Entrapped in Aluminum Oxy-Hydroxide. *Tetrahedron Letters* **2010**, *51* (32), 4250–4252. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.06.024>.
- (15) Peng, H.; Li, T.; Tian, D.; Yang, H.; Xu, G.; Tang, W. Metal-Free Reduction of Unsaturated Carbonyls, Quinones, and Pyridinium Salts with Tetrahydroxydiboron/Water. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19* (19), 4327–4337. <https://doi.org/10.1039/D1OB00300C>.
- (16) Yuly, J. L.; Zhang, P.; Lubner, C. E.; Peters, J. W.; Beratan, D. N. Universal Free-Energy Landscape Produces Efficient and Reversible Electron Bifurcation. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2020**, *117* (35), 21045–21051. <https://doi.org/10.1073/pnas.2010815117>.
- (17) Wang, W.; Zhao, N.; Geng, Y.; Cui, S.-B.; Hauser, J.; Decurtins, S.; Liu, S.-X. A Highly Sensitive TTF-Functionalised Probe for the Determination of Physiological Thiols and Its Application in Tumor Cells. *RSC Adv.* **2014**, *4* (62), 32639–32642. <https://doi.org/10.1039/C4RA06455K>.
- (18) Chun, H.; Verani, C. N.; Chaudhuri, P.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. Molecular and Electronic Structure of Octahedral O-Aminophenolato and o-Iminobenzosemiquinonato Complexes of V(V), Cr(III), Fe(III), and Co(III). Experimental Determination of Oxidation Levels of Ligands and Metal Ions. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (17), 4157–4166. <https://doi.org/10.1021/ic010106a>.
- (19) Mazumder, Md. M. R.; Burton, A.; Richburg, C. S.; Saha, S.; Cronin, B.; Duin, E.; Farnum, B. H. Controlling One-Electron vs Two-Electron Pathways in the Multi-Electron Redox Cycle of Nickel Diethyldithiocarbamate. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (17), 13388–13399. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01699>.
- (20) Lange, C. W.; Pierpont, C. G. Nickel Complexes Containing Catecholate, Benzoquinone and Semiquinone Radical Ligands. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, *263* (1), 219–224. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(97\)05649-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(97)05649-1).
- (21) Poddel'sky, A. I.; Cherkasov, V. K.; Abakumov, G. A. Transition Metal Complexes with Bulky 4,6-Di-Tert-Butyl-N-Aryl(Alkyl)-o-Iminobenzoquinonato Ligands: Structure, EPR and Magnetism. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253* (3), 291–324. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.02.004>.
- (22) Piskunov, A. V.; Pashanova, K. I.; Bogomyakov, A. S.; Smolyaninov, I. V.; Fukin, G. K. Nickel(II) Derivatives Based on o-Iminobenzoquinone-Type Ligands: Structural Modifications, Magnetism and Electrochemical Peculiarities. *Polyhedron* **2020**, *186*, 114610. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114610>.
- (23) Chaudhuri, P.; Verani, C. N.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. Electronic Structure of Bis(o-Iminobenzosemiquinonato)Metal Complexes (Cu, Ni, Pd). The Art of Establishing Physical Oxidation States in Transition-Metal Complexes Containing Radical Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (10), 2213–2223. <https://doi.org/10.1021/ja003831d>.
- (24) Ye, S.; Sarkar, B.; Lissner, F.; Schleid, T.; van Slageren, J.; Fiedler, J.; Kaim, W. Three-Spin System with a Twist: A Bis(Semiquinonato)Copper Complex with a Nonplanar Configuration at the Copper(II) Center. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (14), 2103–2106. <https://doi.org/10.1002/anie.200462339>.
- (25) Mukherjee, A.; Mukherjee, R. Bidentate Coordination Behaviour of a Potentially Tridentate Ligand. A Mononuclear Four-Coordinate Ni(II) Complex Supported by Two o-Iminobenzosemiquinonato Units. *INDIAN J CHEM* **2011**, *7*.

- (26) Patra, A. K.; Mukherjee, R. Bivalent, Trivalent, and Tetravalent Nickel Complexes with a Common Tridentate Deprotonated Pyridine Bis-Amide Ligand. Molecular Structures of Nickel(II) and Nickel(IV) and Redox Activity. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (7), 1388–1393. <https://doi.org/10.1021/ic980672e>.
- (27) *Molecular and Electronic Structure of Four- and Five-Coordinate Cobalt Complexes Containing Two o-Phenylenediamine- or Two o-Aminophenol-Type Ligands at Various Oxidation Levels: An Experimental, Density Functional, and Correlated ab initio Study.* <https://doi.org/10.1002/chem.200400850>.
- (28) *Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d8 and d10 Transition Metal Complexes | Chemical Reviews.* <https://pubs-acsc-org.scd-rproxy.u-strasbg.fr/doi/10.1021/acs.chemrev.5b00074> (accessed 2022-10-27).
- (29) *Vapochromism in Organometallic and Coordination Complexes: Chemical Sensors for Volatile Organic Compounds | Chemical Reviews.* <https://pubs-acsc-org.scd-rproxy.u-strasbg.fr/doi/10.1021/cr300396p> (accessed 2022-10-27).
- (30) Aliprandi, A.; Genovese, D.; Mauro, M.; De Cola, L. Recent Advances in Phosphorescent Pt(II) Complexes Featuring Metallophilic Interactions: Properties and Applications. *Chem. Lett.* **2015**, *44* (9), 1152–1169. <https://doi.org/10.1246/cl.150592>.
- (31) Sun, Q.; Mosquera-Vazquez, S.; Suffren, Y.; Hankache, J.; Amstutz, N.; Lawson Daku, L. M.; Vauthey, E.; Hauser, A. On the Role of Ligand-Field States for the Photophysical Properties of Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *282–283*, 87–99. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.07.004>.
- (32) Wegeberg, C.; Wenger, O. S. Luminescent First-Row Transition Metal Complexes. *JACS Au* **2021**, *1* (11), 1860–1876. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00353>.
- (33) Santana, M. D.; García-Bueno, R.; García, G.; Pérez, J.; García, L.; Monge, M.; Laguna, A. Luminescence of Five-Coordinated Nickel(II) Complexes with Substituted-8-Hydroxyquinolines and Macrocyclic Ligands. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (7), 1797–1806. <https://doi.org/10.1039/B917994A>.
- (34) Zhang, Q.-Q.; Zhang, Z.-H.; Qu, B.-H.; Chen, Q.; He, M.-Y. Synthesis, Supramolecular Assemblies and Luminescence of Nickel(II) Complexes Based on a Series of N-(2-Pyridylmethyl) Amino Acid Derivatives. *Inorganica Chimica Acta* **2014**, *418*, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.04.006>.
- (35) Eastwood, D.; Gouterman, M. Porphyrins: XVIII. Luminescence of (Co), (Ni), Pd, Pt Complexes. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1970**, *35* (3), 359–375. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(70\)90179-7](https://doi.org/10.1016/0022-2852(70)90179-7).
- (36) Poirier, S.; Lynn, H.; Reber, C.; Tailleux, E.; Marchivie, M.; Guionneau, P.; Probert, M. R. Variation of M···H–C Interactions in Square-Planar Complexes of Nickel(II), Palladium(II), and Platinum(II) Probed by Luminescence Spectroscopy and X-Ray Diffraction at Variable Pressure. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (13), 7713–7723. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00724>.
- (37) Lochenie, C.; Wagner, K. G.; Karg, M.; Weber, B. Modulation of the Ligand-Based Fluorescence of 3d Metal Complexes upon Spin State Change. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (30), 7925–7935. <https://doi.org/10.1039/C5TC00837A>.
- (38) Wong, Y.-S.; Tang, M.-C.; Ng, M.; Yam, V. W.-W. Toward the Design of Phosphorescent Emitters of Cyclometalated Earth-Abundant Nickel(II) and Their Supramolecular Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (16), 7638–7646. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c02172>.
- (39) Chai, L.-Q.; Liu, G.; Zhang, Y.-L.; Huang, J.-J.; Tong, J.-F. Synthesis, Crystal Structure, Fluorescence, Electrochemical Property, and SOD-like Activity of an Unexpected Nickel(II) Complex with a Quinazoline-Type Ligand. *Journal of Coordination Chemistry* **2013**, *66* (22), 3926–3938. <https://doi.org/10.1080/00958972.2013.857016>.
- (40) Engeser, M.; Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Sacchi, D. A Fluorescent Molecular Thermometer Based on the Nickel(II) High-Spin/Low-Spin Interconversion. *Chem. Commun.* **1999**, No. 13, 1191–1192. <https://doi.org/10.1039/A901931F>.
- (41) Kurz, H.; Schötz, K.; Papadopoulos, I.; Heinemann, F. W.; Maid, H.; Guldi, D. M.; Köhler, A.; Hörner, G.; Weber, B. A Fluorescence-Detected Coordination-Induced Spin State Switch. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (9), 3466–3480. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c12568>.
- (42) Reinman, S.; Mathis, P. Influence of Temperature on Photosystem II Electron Transfer Reactions. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1981**, *635* (2), 249–258. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(81\)90024-4](https://doi.org/10.1016/0005-2728(81)90024-4).
- (43) Matheu, R.; Garrido-Barros, P.; Gil-Sepulcre, M.; Ertem, M. Z.; Sala, X.; Gimbert-Suriñach, C.; Llobet, A. The Development of Molecular Water Oxidation Catalysts. *Nat Rev Chem* **2019**, *3* (5), 331–341. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0096-0>.

- (44) Najafpour, M. M.; Moghaddam, A. N.; Allakhverdiev, S. I.; Govindjee. Biological Water Oxidation: Lessons from Nature. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2012**, *1817* (8), 1110–1121. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2012.04.002>.
- (45) Kondo, M.; Tatewaki, H.; Masaoka, S. Design of Molecular Water Oxidation Catalysts with Earth-Abundant Metal Ions. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (12), 6790–6831. <https://doi.org/10.1039/D0CS01442G>.
- (46) Siahrostami, S.; Li, G.-L.; Viswanathan, V.; Nørskov, J. K. One- or Two-Electron Water Oxidation, Hydroxyl Radical, or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Evolution. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (6), 1157–1160. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02924>.
- (47) Shaffer, D. W.; Xie, Y.; Concepcion, J. J. O–O Bond Formation in Ruthenium-Catalyzed Water Oxidation: Single-Site Nucleophilic Attack vs. O–O Radical Coupling. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (20), 6170–6193. <https://doi.org/10.1039/C7CS00542C>.
- (48) Nosaka, Y.; Nosaka, A. *Understanding Hydroxyl Radical (•OH) Generation Processes in Photocatalysis*. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00174>.
- (49) Shi, X.; Back, S.; Gill, T. M.; Siahrostami, S.; Zheng, X. Electrochemical Synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by Two-Electron Water Oxidation Reaction. *Chem* **2021**, *7* (1), 38–63. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.09.013>.
- (50) 1-Chap-These-Broere-VdVlugt-Ni-Au
- (51) Khenkin, A. M.; Neumann, R. Nitrosonium Salts, NO<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (X = B(3,5-DiCF<sub>3</sub>Ph)<sub>4</sub><sup>-</sup> or PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>), as Electrophilic Catalysts for Alkene Activation in Arene Alkylation and Dimerization Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (36), 11876–11877. <https://doi.org/10.1021/ja8051377>.
- (52) Reid, L. M.; Li, T.; Cao, Y.; Berlinguette, C. P. Organic Chemistry at Anodes and Photoanodes. *Sustainable Energy Fuels* **2018**, *2* (9), 1905–1927. <https://doi.org/10.1039/C8SE00175H>.
- (53) Bertrand, P. *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy: Applications*; Springer International Publishing: Cham, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-39668-8>.
- (54) Liu, K. J.; Miyake, M.; Panz, T.; Swartz, H. Evaluation of DEPMPO as a Spin Trapping Agent in Biological Systems. *Free Radical Biology and Medicine* **1999**, *26* (5), 714–721. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00251-2](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00251-2).
- (55) He, W.; Liu, Y.; Wamer, W. G.; Yin, J.-J. Electron Spin Resonance Spectroscopy for the Study of Nanomaterial-Mediated Generation of Reactive Oxygen Species. *Journal of Food and Drug Analysis* **2014**, *22* (1), 49–63. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2014.01.004>.
- (56) Weinberg, N. L.; Weinberg, H. R. Electrochemical Oxidation of Organic Compounds. *Chem. Rev.* **1968**, *68* (4), 449–523. <https://doi.org/10.1021/cr60254a003>.
- (57) Mayeda, E. A.; Miller, L. L.; Wolf, J. F. Electrooxidation of Benzylic Ethers, Esters, Alcohols, and Phenyl Epoxides. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (19), 6812–6816. <https://doi.org/10.1021/ja00774a039>.
- (58) Wang, D.; Wang, P.; Wang, S.; Chen, Y.-H.; Zhang, H.; Lei, A. Direct Electrochemical Oxidation of Alcohols with Hydrogen Evolution in Continuous-Flow Reactor. *Nat Commun* **2019**, *10* (1), 2796. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10928-0>.



## **V. Conclusion générale**

## V.1. Bioinspiration

La nature exploite le processus de bifurcation électronique pour réaliser une réaction endergonique en la couplant avec une réaction exergonique à l'aide d'un donneur à 2 e<sup>-</sup> (flavine ou quinone) qui possède des potentiels inversés. Durant cette réaction, le donneur envoie 1 e<sup>-</sup> à un accepteur 1 à haut potentiel et 1 e<sup>-</sup> à un accepteur 2 à bas potentiel. La réaction globale est une réaction exergonique, par conséquent, la BE est devenue le 3<sup>ème</sup> mécanisme de conservation de l'énergie en biologie. La BE semble être liée à l'origine de la vie et possède un profil énergétique proche de celui de la photosynthèse. Ce mécanisme a été découvert en 1975 par Mitchell et depuis, douze flavoenzymes bifurquantes ont été découvertes. Toutes les flavines et quinones ne peuvent pas bifurquer les électrons car elles n'ont pas toutes le même ordre des potentiels qui dépend de l'environnement de ces dernières. Seulement celles ayant des potentiels inversés sont capables d'effectuer la réaction de BE. Aucun système de bifurcation électronique artificiel n'a été reporté jusqu'à présent dû au manque d'étude sur l'ordre des potentiels dans les donneurs électroniques. Il existe deux types d'ordre des potentiels pour les processus à deux e<sup>-</sup> ( $D \rightarrow [D]^+ \rightarrow [D]^{2+}$ ) : ordre normal des potentiels et inversion des potentiels. Dans la majorité des processus à deux électrons, les potentiels sont ordonnés ce qui fait que le 1<sup>er</sup> TE est plus facile que le 2<sup>ème</sup> résultant en un intermédiaire  $[D]^+$  stable (2 vagues à 1 e<sup>-</sup> sur la CV). Dans ce cas, ce dernier est moins réducteur que le donneur de départ D. Dans le cas d'une inversion des potentiels, le 1<sup>er</sup> TE est plus difficile que le 2<sup>ème</sup> résultant en un intermédiaire  $[D]^+$  instable et un transfert à 2 e<sup>-</sup> (vague à 2 e<sup>-</sup> sur la CV). Dans ce cas, ce dernier est plus réducteur que le donneur de départ D. Lors d'une compression des potentiels, les deux vagues sur la CV sont très proches et une vague à 2 e<sup>-</sup> est observée mais le 1<sup>er</sup> TE peut soit être plus facile que le 2<sup>ème</sup> soit se faire au même potentiel que le 2<sup>ème</sup>. L'inversion des potentiels a été reportée dans des molécules organiques et des complexes organométalliques. Cependant, l'étude de l'ordre des potentiels reste au niveau du contrôle de ce dernier à l'aide de la voltammétrie cyclique dans la plupart des études. Pour cela, nous avons choisi d'étudier l'ordre des potentiels et son influence sur la réactivité à l'aide de trois molécules Ni(SQ)<sub>2</sub> (**1**), Ni(BINap-SQ<sub>2</sub>) (**2**) et dibenzo[1,2]dithiine (**3**). Les complexes **1** et **2** possèdent un métal 3d, le nickel, et deux ligands de type *o*-iminosemiquinonate redox-actifs qui sont réminescents des quinones bifurquantes dans la nature. Dibenzo[1,2]dithiine (**3**) a été choisi car cette molécule possède un grand degré d'inversion  $\Delta E = 1,3$  V, ce qui permettrait de générer un donneur 1,3 V plus réducteur que D. De plus, la réaction de BE procède par transferts de H<sup>+</sup> dont le rôle est inconnu et **3** permet aussi de transférer 2 H<sup>+</sup>. L'étude de **3** pourrait donc aider à élucider le rôle des protons (Chapitre I).

## V.2. Contrôle de l'ordre des potentiels dans Ni(SQ)<sub>2</sub> et Ni(BINap-SQ<sub>2</sub>)

Dans un 1<sup>er</sup> temps, nous avons pu contrôler l'ordre des potentiels de **1** et **2** par voie électrochimique en jouant sur leurs contre-ions. Le complexe **1** possède un ordre normal des potentiels en présence de HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub><sup>-</sup> et BAR<sup>F<sub>4</sub></sup><sup>-</sup>, une compression en présence de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et BAR<sup>F<sub>5</sub></sup><sup>-</sup> et des potentiels inversés en présence de OTf<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>. Ce contrôle de l'ordre des potentiels nous a permis de caractériser l'intermédiaire  $[1]X$  pour la 1<sup>ère</sup> fois par spectroscopie UV-Vis et RPE grâce à sa stabilisation en présence de BAR<sup>F<sub>4</sub></sup><sup>-</sup>. Le contrôle de l'ordre des potentiels a aussi été confirmé par spectroscopie UV-Vis et RPE, en faisant un mélange équimolaire de la forme réduite **1** et doublement oxydé  $[1](X)_2$  qui génère la forme intermédiaire  $[1]X$ . La concentration de  $[1]X$  à l'équilibre, permet d'indiquer l'ordre des potentiels de **1** en présence d'un anion donné. Les études sur le contrôle de l'ordre des potentiels à l'aide des mélanges équimolaire nous a permis de fabriquer un commutateur moléculaire électrochimique capable d'alternier *in situ* entre un ordre normal des potentiels (en présence de BAR<sup>F<sub>4</sub></sup><sup>-</sup>) et une inversion des potentiels (en présence de Cl<sup>-</sup>) (Chapitre II). Le contrôle de l'ordre des potentiels *in situ* permet de contrôler la force réductrice de l'intermédiaire  $[1]X$ . Nous avons exploité ce système dans la recherche d'un accepteur 2 adéquat en vue du développement d'un système capable d'effectuer de la BE artificielle. En effet, le diméthylfumarate ne se réduit ni en présence de **1** ni en

présence d'un mélange équimolaire **1** + [**1**](OTf)<sub>2</sub> qui permet de générer [**1**]OTf *in situ* et est plus réducteur que **1**. Après l'ajout de 2 équiv. de TBACl, **1** a été oxydé à 2 e<sup>-</sup> en [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] et les signaux en RMN <sup>1</sup>H du diméthylfumarate ont disparu suggérant ainsi sa réduction. Ici, la modulation du contre-ion *in situ* a permis de générer [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] qui est plus réducteur que [**1**]OTf et qui a probablement permis la réduction du diméthylfumarate (Chapitre IV).

Nous avons ensuite synthétisé et étudié un nouveau complexe (**2**) qui possède des potentiels inversés. Les propriétés électrochimiques de **2** ont été sondés par CV en présence de TBABAr<sup>F</sup><sub>4</sub>, TBAPF<sub>6</sub>, TBABF<sub>4</sub> et TBACl (Chapitre II). Contrairement à **1**, **2** possède une vague biélectronique quel que soit le contre-ion utilisé dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La vague biélectronique peut être due à une compression ou une inversion des potentiels. Les potentiels de **2** sont probablement inversés en présence de TBACl. Afin de confirmer l'ordre des potentiels, il faudra le faire réagir avec un accepteur chimique à 1 e<sup>-</sup> ([Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]X) ou faire des mélanges équimolaires de **2** + [**2**](X)<sub>2</sub> en présence des différents contre-ions, comme dans le cas de **1** (Chapitre II). Le complexe **2** possède en revanche un ordre normal des potentiels en présence de NaBAR<sup>F</sup><sub>4</sub> dans THF. Ceci peut être expliqué par le fait que l'effet de l'appariement des ions est plus prononcé dans THF que CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *i.e.*, plus faible en présence de BAR<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup>, comme expliqué dans la section I.2. La forme doublement oxydée de ce complexe ([Ni<sup>II</sup>(BINap-BQ<sub>2</sub>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) semble aussi oxyder l'eau et il serait intéressant de comparer l'efficacité de ce dernier aux complexes doublement oxydés [**1**](X)<sub>2</sub>. Il serait aussi intéressant d'étudier l'effet de l'ordre des potentiels de **2** sur sa réactivité vis-à-vis de la catalyse énantiosélective.

### V.3. Étude de l'influence de l'ordre des potentiels de Ni(SQ)<sub>2</sub> sur sa réactivité et de l'exploitation de l'inversion des potentiels dans les transferts multiélectroniques

L'influence de l'ordre des potentiels sur la réactivité de **1** a été étudiée dans le Chapitre III. Nous avons utilisé d'abord un accepteur monoélectronique simple qui est le sel de ferrocénium [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]X (avec X = OTf, Cl, BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>, BAR<sup>F</sup><sub>5</sub>, PF<sub>6</sub> et HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>). Les réactions de **1** en présence 2 équiv. de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]X ont été suivies par spectroscopie UV-Vis. Les titrages spectrophotométriques de **1** en présence de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]Cl et [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]OTf indiquent un inversion des potentiels, en présence de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]BAR<sup>F</sup><sub>4</sub> et [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub> un ordre normal des potentiels et en présence de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]BAR<sup>F</sup><sub>5</sub> et [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, une compression des potentiels. Nous avons ensuite voulu voir l'effet de l'ordre des potentiels sur le transfert de radicaux CF<sub>3</sub> sur **1** à l'aide du réactif Umemoto (A.X<sup>-</sup> avec X = OTf, BF<sub>4</sub>, Br, Cl, PF<sub>6</sub> et BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>), dans le but de former un complexe de nickel à haute valence (Ni<sup>III</sup> ou Ni<sup>IV</sup>), qui sont des espèces rares. La réaction de **1** avec le réactif Umemoto devrait générer des radicaux CF<sub>3</sub> et pourrait ensuite conduire à la formation d'une liaison Ni-CF<sub>3</sub> qui grâce au fort caractère σ-donneur du ligand CF<sub>3</sub>, devrait permettre de stabiliser un état de nickel haute valence. La réaction de **1** avec A.X<sup>-</sup> (X = OTf, BF<sub>4</sub>, Br, Cl) nécessite 2 équivalent d'oxydant et résulte en la formation des complexes doublements oxydés [**1**](OTf)<sub>2</sub>, [**1**](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Ni<sup>II</sup>Br<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] et [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] respectivement. Dans le cas où A.BAR<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup> est utilisé, une réactivité totalement différente émerge due à la stabilisation de l'intermédiaire [**1**]BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>, grâce à l'ordre normal des potentiels. Cet intermédiaire réagit ensuite avec les radicaux CF<sub>3</sub> générés suite au transfert à 1 e<sup>-</sup> de **1** vers A.BAR<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup> par sphère interne pour former [Ni<sup>III</sup>(CF<sub>3</sub>)(BQ)<sub>2</sub>]BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>. Ce dernier n'est pas stable et va ensuite former un mélange racémique (Δ/Λ)-*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> qui est le produit majoritaire de cette réaction. En présence de A.PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, **1** a la même réactivité qu'en présence de A.BAR<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup>. Le complexe **1** transfère un seul électron à A.PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et nous supposons la formation des Ni<sup>III</sup> car nous retrouvons le même profil du suivi UV-Vis qu'en présence de A.BAR<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup> qui a été étudié en détail. Ces résultats confirment d'autant plus la compression des potentiels du complexe **1** en présence de PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Contrairement à la réaction de **1** en présence de A.PF<sub>6</sub><sup>-</sup> où 1 seul électron est transféré, **1** transfère 2 e<sup>-</sup> à 2 équivalents de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>. Ceci peut être expliqué par le fait que **1** possède une compression en présence de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et que c'est plus difficile pour l'intermédiaire [**1**]PF<sub>6</sub><sup>-</sup> de réduire A.PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (E<sub>p</sub> = 0,03 V

vs Ag/AgCl dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub>) que de réduire [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> ( $E^\circ([Fe^{III}Cp_2]PF_6/[Fe^{II}Cp_2]) = 0,49$  V vs Ag/AgCl dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub><sup>1</sup>).

Nous avons ensuite étudié l'effet de l'ordre des potentiels sur l'oxydation des sels d'aryltrifluoroborates de potassium (**80** et **81**) et il semblerait que le complexe **1** est seulement capable d'oxyder ces sels dans des conditions où les potentiels sont ordonnés, *i.e.*, en présence de A.BAr<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup> (Chapitre III). Ceci suggère que l'oxydation de ces sels a lieu grâce à la génération de [Ni<sup>III</sup>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>]BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>. Cette réaction n'a pas lieu lorsque les potentiels sont inversés en présence de A.X<sup>-</sup> (X = OTf, BF<sub>4</sub>, Cl) car les complexes doublement oxydés [**1**](OTf)<sub>2</sub>, [**1**](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] sont générés et ne sont pas suffisamment oxydants pour réagir avec les sels d'aryltrifluoroborates de potassium qui s'oxydent difficilement. Nous observons donc une différence de réactivité en fonction de l'ordre des potentiels de **1**. Lorsque les potentiels sont inversés, l'oxydation de **80** et **81** n'a pas lieu et lorsqu'ils sont ordonnés, l'oxydation a lieu grâce à la génération du complexe de nickel de haute valence [Ni<sup>III</sup>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>]BAr<sup>F</sup><sub>4</sub> qui est suffisamment oxydant pour réaliser cette transformation. De plus, nous avons montré ici le rôle d'un nickel de haute valence dans une transformation catalytique, ce qui est rare dans la littérature car ces derniers sont difficiles à isoler.<sup>34</sup>

L'exploitation de l'inversion des potentiels de **1** a été étudiée dans le Chapitre IV. La spectroscopie RMN <sup>1</sup>H, le piégeage de HO<sup>•</sup> par DEPMPO (RPE) et les études électrochimiques semblent indiquer que les complexes doublement oxydés [**1**](OTf)<sub>2</sub>, [**1**](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [**1**](BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub> et [Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(BQ)<sub>2</sub>] sont capables d'oxyder l'eau dans CH<sub>3</sub>CN. Mais aussi, l'alcool benzylique en benzaldéhyde et l'alcool 4-méthoxybenzylique en 4-méthoxybenzaldéhyde qui sont des espèces qui s'oxydent difficilement. L'oxydation de l'eau et des alcools sont des processus qui nécessitent un ou plusieurs transfert(s) électronique(s). Ces réactions ont été effectuées dans des conditions stœchiométriques mais peuvent être rendues catalytiques en utilisant les sels de [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]X en tant qu'oxydant sacrificiel.

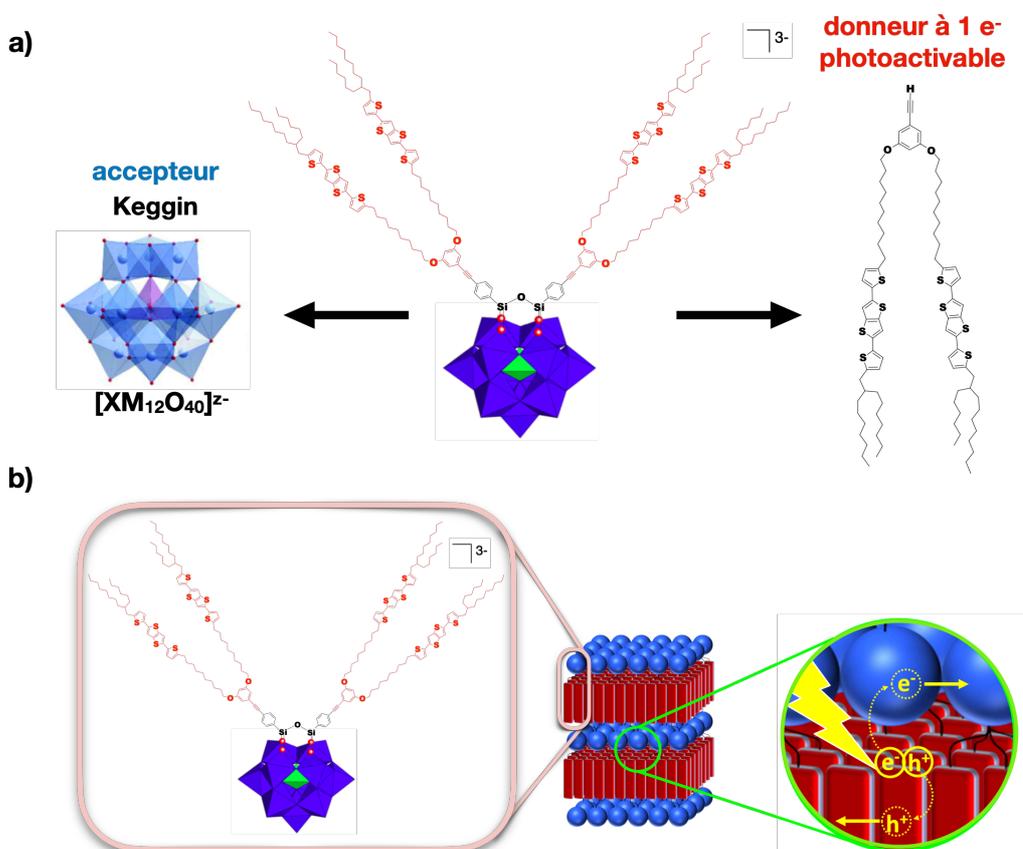
Des calculs DFT (section III.4.) ont permis de remonter à l'origine de la différence de réactivité observée. Le complexe **1** sans contre-ions possède un ordre normal des potentiels mais la coordination de OH<sub>2</sub>/Cl induit une inversion des potentiels due à la diminution de la valeur de E<sup>o</sup><sub>2</sub>. Les potentiels sont plus inversés en présence de ligands chlorures qu'en présence de ligands OH<sub>2</sub>. Les anions BAr<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>-</sup>, BAr<sup>F</sup><sub>5</sub><sup>-</sup>, HexCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub><sup>-</sup> et PF<sub>6</sub><sup>-</sup> qui sont des anions encombrants et non-coordinants jouent un rôle de protection du complexe vis-à-vis de la coordination de OH<sub>2</sub> et, par conséquent, la valeur de E<sup>o</sup><sub>2</sub> ne diminue pas et le complexe garde un ordre normal. Pour l'inversion des potentiels, il y a aussi l'effet de l'appariement des ions et la réorganisation structurale qui rentre en jeu (Chapitre III).

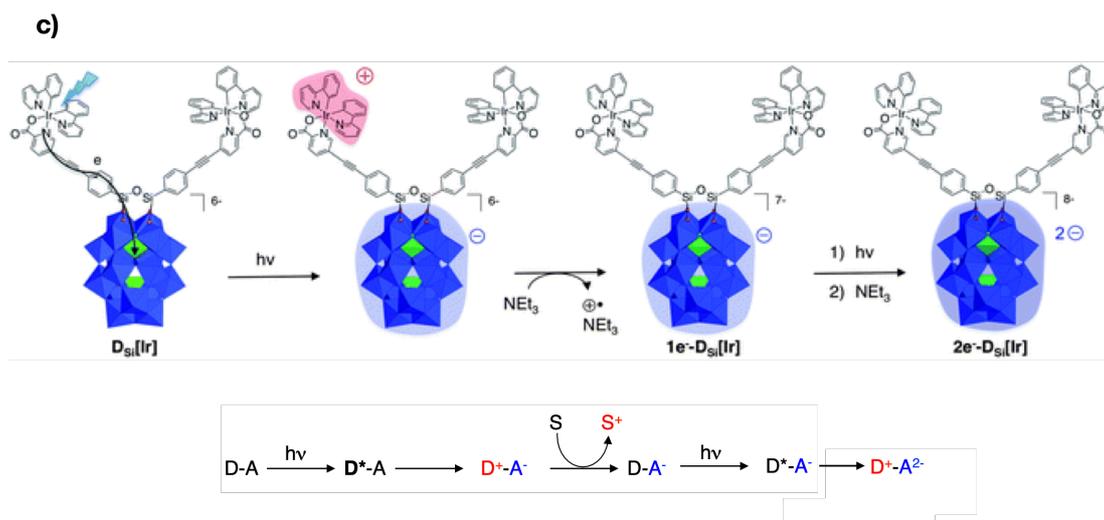
#### V.4. Intérêt de l'ingénierie d'une molécule émissive ayant des potentiels inversés

La propriété d'inversion des potentiels devrait faciliter l'accumulation des charges. L'ingénierie de molécules ayant à la fois des potentiels inversés et des propriétés luminescentes n'a jamais été investiguée auparavant et encore moins le contrôle de l'ordre des potentiels dans une molécule émissive. Comme expliqué dans le Chapitre I, section I.1., les flavines peuvent avoir soit un ordre normal des potentiels comme dans le cas des flavodoxines, soit des potentiels inversés comme dans le cas des flavines bifurquantes. À notre connaissance, ni le contrôle de l'ordre des potentiels et/ou l'inversion des potentiels dans les flavines en dehors ou dans les milieux biologiques (voir le contrôle de l'ordre des potentiels et les molécules ayants des potentiels inversés dans le Chapitre I, section I.2.) ne sont décrits. Il est connu que les flavines dans/en dehors du milieu biologique possèdent des propriétés de luminescence,<sup>2-5</sup> cependant l'association des propriétés d'inversion des potentiels et de luminescence n'ont pas été étudiées. Nous avons trouvé un seul exemple d'étude où la flavine (flavoenzyme bifurquante Nfn-1), possédant des potentiels inversés, est photoexcitée afin de sonder

l'intermédiaire instable généré par spectroscopie d'absorption transitoire.<sup>6,7</sup> D'autre part, il est bien connu que, dans certaines conditions, la riboflavine peut se réduire directement à  $2 e^-/2 H^+$  en hydroquinonoïde.<sup>8-10</sup> Megerle *et al.* ont étudié en détail les étapes impliquées dans la photo-oxydation de l'alcool 4-méthoxybenzyle en aldéhyde par le tétraacétate de riboflavine comme catalyseur. Cette oxydation a lieu à l'aide d'un transfert à  $2 e^-$ .<sup>11</sup> La question de savoir si ce transfert électronique se fait grâce à des potentiels inversés ou des potentiels compressés n'a pas été discuté. Il existe probablement des molécules photoexcitables publiées qui possèdent des potentiels inversés mais cela n'est pas écrit de manière explicite.

Il existe des molécules qui ont un ordre normal des potentiels comme les polyoxométallates (POMs), qui permettent l'accumulation photoinduite de plusieurs électrons qui est un processus difficile. Dans l'objectif d'accumuler plusieurs équivalents redox, une étude par G. Izzet décrit la synthèse du 1<sup>er</sup> hybride mésogène donneur-accepteur à base de polyoxométallate (accepteur multiélectronique) et d'un bras organique bis(thiophène)thiénothiophène (donneur photoexcitable) (Fig. V-1).<sup>12</sup> Des études photophysiques montrent que dans l'hybride, la fluorescence du bras organique donneur est considérablement atténuée, ce qui est attribué à la formation d'un état de séparation de charge intramoléculaire (Fig. V-1b). Comme montré dans cette étude, le donneur photoexcitable peut seulement s'oxyder à  $1 e^-$  uniquement ( $0.3 V$  vs  $Fc^{+/0}$ ), et l'accepteur (POM) possède respectivement trois vagues monoélectroniques à  $-0.86 V$ ,  $-1.37 V$  and  $-2.02 V$  vs  $Fc^{+/0}$ . Les POMs sont connus pour être des réservoirs d'électrons. Cependant, ils possèdent un ordre normal des potentiels, *i.e.*, ils acceptent plus facilement le 1<sup>er</sup> électron que le 2<sup>ème</sup> que le 3<sup>ème</sup> etc. Une autre étude de G. Izzet, montre la photo-accumulation des charges pour la 1<sup>ère</sup> fois sur un polyoxotungstate en présence d'un donneur électronique sacrificiel qui permet de piéger de manière irréversible l'état à séparation des charges, régénérer l'état initial du photosensibilisateur D et rendre possible un 2<sup>ème</sup> processus photoinduit (Fig. IV-1c).<sup>13</sup>

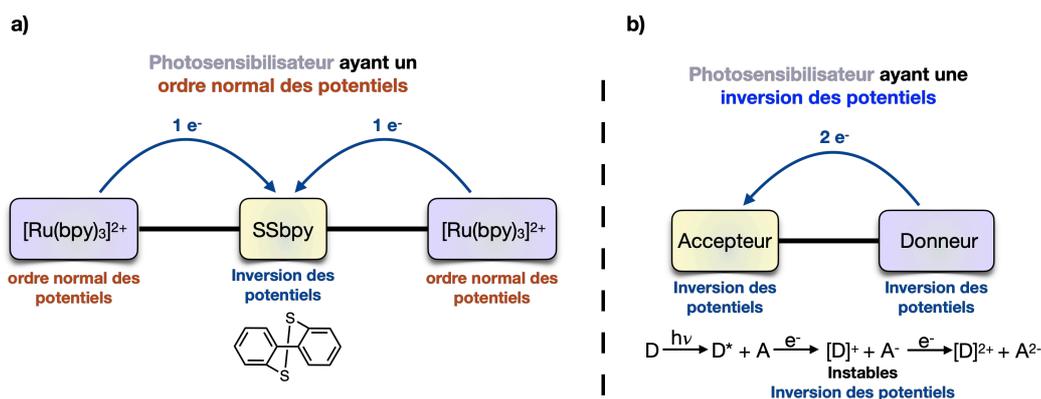




**Fig. V-1.** a) Système donneur-accepteur à base d'un POM de type Keggin. ; b) Séparation des charges dans le système donneur-accepteur, initié par un transfert électronique photoinduit. ; c) Photo-accumulation des charges dans un système donneur-accepteur à base d'un polyoxotungstène. Schéma provient de la référence.<sup>13</sup> D : donneur, A : accepteur, S : donneur sacrificiel.

Le groupe de Wenger a utilisé pour la première fois un accepteur électronique ayant des potentiels inversés afin de faciliter l'accumulation de 2 e<sup>-</sup>, cette inversion facilite plus l'accumulation des électrons comparée à l'hybride décrit précédemment (voir le système de Wenger dans le chapitre III.1.1., Schéma III-2). Les auteurs utilisent deux photosensibilisateurs à base de [Ru(bpy)]<sup>2+</sup> qui possèdent un ordre normal des potentiels et un accepteur à base de dibenzo[1,2]dithiine (**3**) qui possède des potentiels inversés. Après photoexcitation, chaque [Ru(bpy)]<sup>2+</sup> transfère 1 e<sup>-</sup> uniquement à PhSSPh, qui, accepte les 2 e<sup>-</sup> en raison de son inversion des potentiels (Fig. V-2a).<sup>14</sup> Dans les deux systèmes décrits, le donneur photoexcitable possède un ordre normal des potentiels et ne permet que le transfert d'un seul électron. Par conséquent, il faut mettre plusieurs donneurs pour accumuler plus d'un électron. Sinon, il faut utiliser des donneurs sacrificiels et les problèmes liés à l'utilisation de ces derniers sont expliqués par Wenger.<sup>14</sup> L'utilisation d'un donneur photoexcitable avec des potentiels inversés pourrait, au regard des études présentées dans ce manuscrit, faciliter ce processus.

L'intérêt d'un système donneur photoexcitable-accepteur (avec des potentiels redox adéquats) qui ont tous les deux des potentiels inversés serait qu'après photoexcitation, le donneur céderait 1 e<sup>-</sup> à un accepteur ce qui résulterait en la formation de [D]<sup>+</sup> et de A<sup>-</sup> qui sont instables en raison de leur inversion des potentiels. Par conséquent, le donneur sera forcé à céder son 2<sup>ème</sup> électron et l'accepteur sera forcé à se réduire (Fig. V-2b). Ceci permettrait facilement l'accumulation des charges et serait la prochaine étape au système proposé par Wenger. La raison pour laquelle ce genre de système n'existe pas est qu'il n'y a pas de molécules reportées possédant à la fois des potentiels inversés et qui sont photoexcitables en dehors du cadre de la biologie. De plus, la transposition des flavoenzymes dans un système donneur-accepteur serait compliquée voire impossible. Le système proposé par Wenger est le premier dans la littérature utilisant une molécule avec des potentiels inversés dans un système donneur-accepteur qui permet l'accumulation des charges. De plus, la conception d'un donneur photoexcitable qui possède des potentiels inversés est intéressante d'un point de vue énergétique. En effet, à l'état excité le donneur D\* est plus réducteur que l'état fondamentale D, mais aussi que le donneur oxydé [D]<sup>+</sup> grâce à l'inversion des potentiels. Ceci permettra donc de générer deux espèces plus réductrices (D\* et [D]<sup>+</sup>) contrairement à une molécule non-photoexcitable ayant un ordre normal des potentiels (Fig. V-2b).



**Fig. V-2.** a) Représentation schématique de l'accumulation des charges dans un système donneur-accepteur proposé par Wenger.<sup>14</sup> ; b) Suggestion d'un système donneur-accepteur ayant tous les deux des potentiels inversés qui faciliterait l'accumulation de plusieurs équivalents redox. D : donneur électronique et A : accepteur électronique.

## V.5. Intérêt de l'association photoexcitation et inversion des potentiels dans le cadre de la bifurcation électronique

Comme expliqué dans la partie IV.1., il est compliqué de développer un système artificiel de bifurcation électronique à l'aide d'accepteurs et de donneurs qui sont libres en solution. De plus, même s'il est possible sur un plan théorique de développer un tel système, il faudra mettre l'accepteur 2 en large excès et ceci ne permettrait de réduire que de petites quantités de l'accepteur 2. La photoexcitation permettrait de jouer sur un paramètre de plus par rapport au système où le donneur et les deux accepteurs sont libres en solution (section IV.1.), qui est la distance. La photoexcitation permettrait de contrôler les distances entre le donneur et les deux accepteurs comme dans le système Nfn-1 et rendrait cette réaction de BE au moins stœchiométrique. Elle permettrait également de sonder la réaction de BE par spectroscopie d'absorption transitoire ce qui est intéressant car même s'il y a recombinaison des charges (court-circuit), la réduction des accepteurs sera quand même sondée par cette technique. Le contrôle des distances permettrait aussi de conserver les potentiels redox des accepteurs car les systèmes donneur-accepteur sont découplés électroniquement, ce qui permettrait d'éviter les problèmes décrits dans la section IV.1. Le système donneur-accepteur que nous proposons possèdera un donneur photoexcitable qui possède des potentiels inversés (Fig. V-3). Un accepteur 2 se réduisant à  $1 e^-$  devrait se situer à une distance plus proche du donneur, que l'accepteur 1 qui se réduit à  $1 e^-$  pour que ce système fonctionne. Nous pourrions aussi jouer sur la force motrice  $\Delta G^\circ$  pour ralentir le TE de l'intermédiaire vers l'accepteur 1 (court-circuit) en choisissant un accepteur qui se réduit très facilement. Cependant, pour que ceci ait lieu, il faudrait un donneur avec des potentiels très inversés pour ralentir ce TE et le situer dans la région inverse de Marcus.

Le complexe  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>, peut possiblement être fonctionnalisé sur la position para du phényle donc pourrait potentiellement être lié à des accepteurs par des réactions de couplages. Comme le montre la CV de  $(\Delta/\Lambda)$ -*mer*-[Ni<sup>III</sup>(SQ)(BQ)<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)<sub>2</sub>, c'est un oxydant donc ne pourra pas effectuer une réaction de BE. Il faudra le réduire à  $2 e^-$  et étudier les propriétés de luminescence du complexe doublement réduit. D'après la CV de ce complexe (Fig. IV-13 et IV-14) le ferrocène ([Fe<sup>II</sup>Cp<sub>2</sub>]) serait adéquat pour cette réduction à  $2 e^-$ . Vu qu'il serait impossible de mettre des ligands coordinants sur ce complexe, il serait impossible d'avoir un grand degré d'inversion pour jouer sur la force motrice  $\Delta G^\circ$  et situer le 2<sup>ème</sup> TE dans région inverse de Marcus. Si le complexe doublement réduit est photoexcitable, il faudra donc jouer sur la distance plutôt que sur la force motrice afin de bifurquer les électrons.

### Bifurcation électronique photoinduite

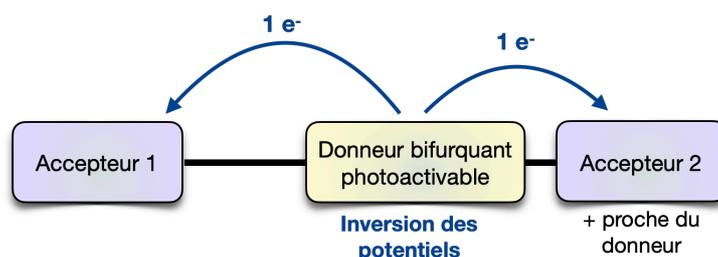


Fig. V-3. Suggestion d'un système de BE à l'aide d'un donneur photoexcitable ayant des potentiels inversés.

## V.6. Vers la synthèse d'un système donneur-accepteur (nanohoop) ayant des potentiels inversés

Les systèmes donneur-accepteur ont été largement étudiés et appliqués dans les cellules solaires organiques,<sup>15,16</sup> la photosynthèse artificielle<sup>17</sup> et les sondes fluorescentes.<sup>18</sup> En raison de la structure incurvée des nanohoop (un système donneur-accepteur),<sup>19-23</sup> les oligoparaphénylènes ne subissent aucun  $\pi$ - $\pi$  stacking intermoléculaire (Fig. V-4).<sup>24</sup> Ceci permettrait d'éviter les problèmes rencontrés dans la section IV.1. Nous avons choisi la molécule **3** (Fig. V-4) qui possède un degré élevé d'inversion en tant qu'accepteur électronique pour le nanohoop.<sup>25</sup> Nous avons synthétisé une dithiine protégée (travail réalisé avec Eléanna Nikolopoulou) selon le protocole de Wenger<sup>14</sup> et nous envisageons de lier à un cycloparaphénylène à l'aide des réactions de couplage croisées afin de synthétiser un nanohoop qui permettrait d'effectuer des transferts multiélectroniques.

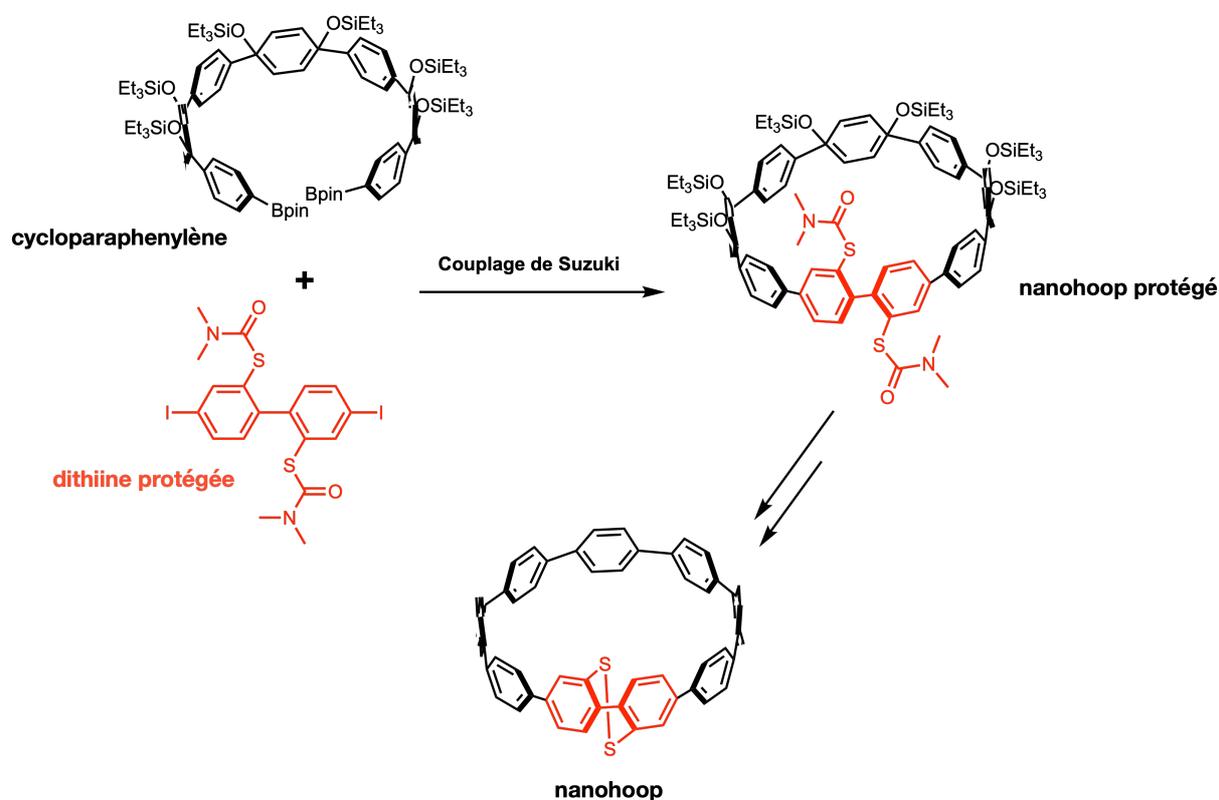


Fig. V-4. Stratégie de synthèse d'un système accepteur-donneur (un nanohoop) composé d'une dithiine et d'un cycloparaphénylène.

## V.7. Références

- (1) Wang, W.; Zhao, N.; Geng, Y.; Cui, S.-B.; Hauser, J.; Decurtins, S.; Liu, S.-X. A Highly Sensitive TTF-Functionalised Probe for the Determination of Physiological Thiols and Its Application in Tumor Cells. *RSC Adv.* **2014**, *4* (62), 32639–32642. <https://doi.org/10.1039/C4RA06455K>.
- (2) Iyer, S. N.; Behary, N.; Nierstrasz, V.; Guan, J.; Chen, G. Study of Photoluminescence Property on Cellulosic Fabric Using Multifunctional Biomaterials Riboflavin and Its Derivative Flavin Mononucleotide. *Sci Rep* **2019**, *9* (1), 8696. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45021-5>.
- (3) Byrom, P.; Turnbull, J. H. Excited States of Flavine Coenzymes-Tv. Kinetics of the Photoreduction of Lumiflavine by Methionine. *Photochemistry and Photobiology* **1968**, *8* (4), 243–254. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1968.tb05868.x>.
- (4) Bowd, A.; Byrom, P.; Hudson, J. B.; Turnbull, J. H. Excited States of Flavines – V. the Quenching of Flavine Luminescence by Indoles. *Photochemistry and Photobiology* **1970**, *11* (6), 445–456. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1970.tb06016.x>.
- (5) Ghisla, S.; Massey, V.; Lhoste, J.-M.; Mayhew, S. G. Fluorescence and Optical Characteristics of Reduced Flavines and Flavoproteins. *Biochemistry* **1974**, *13* (3), 589–597. <https://doi.org/10.1021/bi00700a029>.
- (6) Hoben, J. P.; Lubner, C. E.; Ratzloff, M. W.; Schut, G. J.; Nguyen, D. M. N.; Hempel, K. W.; Adams, M. W. W.; King, P. W.; Miller, A.-F. Equilibrium and Ultrafast Kinetic Studies Manipulating Electron Transfer: A Short-Lived Flavin Semiquinone Is Not Sufficient for Electron Bifurcation. *Journal of Biological Chemistry* **2017**, *292* (34), 14039–14049. <https://doi.org/10.1074/jbc.M117.794214>.
- (7) Lubner, C. E.; Jennings, D. P.; Mulder, D. W.; Schut, G. J.; Zadvornyy, O. A.; Hoben, J. P.; Tokmina-Lukaszewska, M.; Berry, L.; Nguyen, D. M.; Lipscomb, G. L.; Bothner, B.; Jones, A. K.; Miller, A.-F.; King, P. W.; Adams, M. W. W.; Peters, J. W. Mechanistic Insights into Energy Conservation by Flavin-Based Electron Bifurcation. *Nat Chem Biol* **2017**, *13* (6), 655–659. <https://doi.org/10.1038/nchembio.2348>.
- (8) Cable, M.; Smith, E. T. Identifying the N=2 Reaction Mechanism of FAD through Voltammetric Simulations. *Analytica Chimica Acta* **2005**, *537* (1), 299–306. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.01.039>.
- (9) Astuti, Y.; Topoglidis, E.; Briscoe, P. B.; Fantuzzi, A.; Gilardi, G.; Durrant, J. R. Proton-Coupled Electron Transfer of Flavodoxin Immobilized on Nanostructured Tin Dioxide Electrodes: Thermodynamics versus Kinetics Control of Protein Redox Function. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (25), 8001–8009. <https://doi.org/10.1021/ja0496470>.
- (10) Chen, W.; Chen, J.-J.; Lu, R.; Qian, C.; Li, W.-W.; Yu, H.-Q. Redox Reaction Characteristics of Riboflavin: A Fluorescence Spectroelectrochemical Analysis and Density Functional Theory Calculation. *Bioelectrochemistry* **2014**, *98*, 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2014.03.010>.
- (11) Megerle, U.; Wenninger, M.; Kutta, R.-J.; Lechner, R.; König, B.; Dick, B.; Riedle, E. Unraveling the Flavin-Catalyzed Photooxidation of Benzylic Alcohol with Transient Absorption Spectroscopy from Sub-Pico- to Microseconds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (19), 8869–8880. <https://doi.org/10.1039/C1CP20190E>.
- (12) Zhu, X.; Hessin, C.; Salamé, A.; Sosa-Vargas, L.; Kreher, D.; Adachi, C.; Proust, A.; Mialane, P.; Marrot, J.; Bouchet, A.; Sliwa, M.; Méry, S.; Heinrich, B.; Mathevet, F.; Izzet, G. Photoactive Organic/Inorganic Hybrid Materials with Nanosegregated Donor–Acceptor Arrays. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (15), 8419–8424. <https://doi.org/10.1002/anie.202014319>.
- (13) Matt, B.; Fize, J.; Moussa, J.; Amouri, H.; Pereira, A.; Artero, V.; Izzet, G.; Proust, A. Charge Photo-Accumulation and Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light at an Iridium(III)-Photosensitized Polyoxotungstate. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (5), 1504–1508. <https://doi.org/10.1039/C3EE40352A>.
- (14) Nomrowski, J.; Wenger, O. S. Exploiting Potential Inversion for Photoinduced Multielectron Transfer and Accumulation of Redox Equivalents in a Molecular Heptad. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (16), 5343–5346. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02443>.
- (15) Wu, Y.; Zhu, W. Organic Sensitizers from D– $\pi$ –A to D–A– $\pi$ –A: Effect of the Internal Electron-Withdrawing Units on Molecular Absorption, Energy Levels and Photovoltaic Performances. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (5), 2039–2058. <https://doi.org/10.1039/C2CS35346F>.
- (16) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. Small Molecular Weight Organic Thin-Film Photodetectors and Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93* (7), 3693–3723. <https://doi.org/10.1063/1.1534621>.
- (17) Wasielewski, M. R. Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Systems for Artificial Photosynthesis. *Chem. Rev.* **1992**, *92* (3), 435–461. <https://doi.org/10.1021/cr00011a005>.
- (18) Sapsford, K. E.; Berti, L.; Medintz, I. L. Materials for Fluorescence Resonance Energy Transfer Analysis: Beyond Traditional Donor–Acceptor Combinations. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (28), 4562–4589. <https://doi.org/10.1002/anie.200503873>.

- (19) Xia, J.; Bacon, J. W.; Jasti, R. Gram-Scale Synthesis and Crystal Structures of [8]- and [10]CPP, and the Solid-State Structure of C60@[10]CPP. *Chem. Sci.* **2012**, *3* (10), 3018–3021. <https://doi.org/10.1039/C2SC20719B>.
- (20) Kuwabara, T.; Orii, J.; Segawa, Y.; Itami, K. Curved Oligophenylenes as Donors in Shape-Persistent Donor–Acceptor Macrocycles with Solvatofluorochromic Properties. *Angewandte Chemie* **2015**, *127* (33), 9782–9785. <https://doi.org/10.1002/ange.201503397>.
- (21) Lovell, T. C.; Garrison, Z. R.; Jasti, R. Synthesis, Characterization, and Computational Investigation of Bright Orange-Emitting Benzothiadiazole [10]Cycloparaphenylene. *Angewandte Chemie* **2020**, *132* (34), 14469–14473. <https://doi.org/10.1002/ange.202006350>.
- (22) Qiu, Z.-L.; Tang, C.; Wang, X.-R.; Ju, Y.-Y.; Chu, K.-S.; Deng, Z.-Y.; Hou, H.; Liu, Y.-M.; Tan, Y.-Z. Tetra-Benzothiadiazole-Based [12]Cycloparaphenylene with Bright Emission and Its Supramolecular Assembly. *Angewandte Chemie* **2020**, *132* (47), 21054–21058. <https://doi.org/10.1002/ange.202008505>.
- (23) Hermann, M.; Wassy, D.; Esser, B. Conjugated Nanohoops Incorporating Donor, Acceptor, Hetero- or Polycyclic Aromatics. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (29), 15743–15766. <https://doi.org/10.1002/anie.202007024>.
- (24) Omachi, H.; Segawa, Y.; Itami, K. Synthesis of Cycloparaphenylenes and Related Carbon Nanorings: A Step toward the Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (8), 1378–1389. <https://doi.org/10.1021/ar300055x>.
- (25) Nomrowski, J.; Wenger, O. S. Exploiting Potential Inversion for Photoinduced Multielectron Transfer and Accumulation of Redox Equivalents in a Molecular Heptad. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (16), 5343–5346.





# SYSTÈMES BIOINSPIRÉS REDOX- ACTIFS POUR LE TRANSFERT ÉLECTRONIQUE ET LES DÉFIS SYNTHÉTIQUES



La nature détient une astuce récemment découverte qui lui permet d'effectuer des transformations chimiques exigeantes telles que la réduction et la valorisation du dioxyde de carbone et du diazote, des réactions d'enjeu environnemental. Ces transformations ont lieu grâce à la propriété d'inversion des potentiels redox que possèdent certaines molécules organiques telles que les quinones et les flavines, situées dans des enzymes. Cette propriété leur permet de faciliter le second transfert électronique par rapport au premier et leur permet de générer des espèces assez réductrices capables de réaliser ces transformations chimiques difficiles. Cependant, les quinones et flavines ne possédant pas cette propriété d'inversion des potentiels ne sont pas capables d'effectuer ce type de transformation. L'ordre des potentiels redox (inversion ou non) dépend de l'interaction de la molécule organique avec son environnement dans l'enzyme. Nos travaux visent à reproduire ces processus naturels à l'aide d'un système simplifié contenant un métal éco-compatible et des ligands bio-inspirés, possédant cette propriété d'inversion en vue d'applications en catalyse et afin d'effectuer des réactions chimiques compliquées avec des systèmes plus simples que ceux utilisés par la nature. Nos résultats montrent qu'à l'instar du processus naturel l'environnement du complexe influence fortement l'ordre des potentiels redox des complexes ainsi que la réactivité du complexe et permet de moduler le nombre d'électrons transférés. Nous exploitons aussi l'inversion des potentiels dans les transferts multiélectroniques.

Mots-clés : Ordre des potentiels redox, inversion des potentiels, bifurcation électronique, transfert multiélectronique.

Nature has a recently discovered trick that allows it to perform demanding chemical transformations such as the reduction of carbon dioxide and dinitrogen, reactions of environmental concern. These transformations take place thanks to the property of redox potential inversion that certain organic molecules such as quinones and flavines possess, located in enzymes. This property allows them to facilitate the second electronic transfer compared to the first one and allows them to generate reducing species capable of carrying out these difficult chemical transformations. However, quinones and flavines that do not possess the property of potential inversion are not able to carry out this type of transformation. The order of the redox potentials (inversion or not) depends on the interaction of the organic molecule with its environment in the enzyme. Our work aims at reproducing these natural processes with a simplified system containing an eco-compatible metal and bio-inspired ligands, possessing this property of potential inversion for applications in catalysis and in order to perform complicated chemical reactions with simpler systems than those used in nature. Our results show that, as in the natural process, the environment of the complex strongly influences the order of the redox potentials of the complexes as well as the reactivity of the complex and allows to modulate the number of electrons transferred. We also exploit potential inversion in reaction that require multi-electron transfers.

Keywords: Order of redox potentials, potential inversion, electron bifurcation, multi-electron transfer.