



HAL
open science

Complexes dinucléaires Ruthénium-cyanamides : composés modèles pour l'étude de la communication électronique à longue distance

Muriel Fabre

► **To cite this version:**

Muriel Fabre. Complexes dinucléaires Ruthénium-cyanamides : composés modèles pour l'étude de la communication électronique à longue distance. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT: . tel-00171709

HAL Id: tel-00171709

<https://theses.hal.science/tel-00171709>

Submitted on 12 Sep 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Paul Sabatier-Toulouse III

Ecole doctorale de Chimie

THESE

présentée

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : Chimie Moléculaire

par

Muriel FABRE

Complexes dinucléaires Ruthénium-cyanamides : composés modèles pour l'étude de la communication électronique à longue distance

Soutenue le 30 juin 2006 devant le jury :

Michel Etienne, Professeur, Toulouse III.....Président

Raymond Ziessel, Directeur de recherche CNRS, Strasbourg.....Rapporteur

Régis Réau, Professeur, Rennes I.....Rapporteur

Alain Igau, Directeur de recherche CNRS, Toulouse.....Examineur

Jacques Bonvoisin, Chargé de recherche CNRS, Toulouse.....Directeur de thèse

Jean-Pierre Launay, Professeur, Toulouse III - IUF.....Directeur de thèse

*Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales – CNRS UPR 8011,
29 rue Jeanne Marvig, BP94347 – 31055 Toulouse Cedex*

Remerciements

Mes premiers mots seront pour mes deux directeurs de thèse. Merci à Jacques Bonvoisin, qui m'a donné un défi à relever en me proposant ce sujet de thèse pour lequel je me suis passionnée, et qui aura fait preuve d'une constante bonne humeur tout au long de ma thèse. Il en aura fallu beaucoup pour me supporter au jour le jour avec mon bavardage, mes doutes et mon obstination. Je garderai également le souvenir de quelques rocks endiablés et de quelques plongées en mer Méditerranée. Merci à Jean-Pierre Launay qui a toujours fait preuve d'une grande disponibilité pour répondre à toutes mes questions malgré ses nombreuses responsabilités et qui m'a initiée au planeur (je n'oublierai jamais mon premier vol et surtout le fameux « huit paresseux » dont le nom est bien trompeur...)

Je tiens à remercier également les membres du jury, Michel Etienne, Alain Igau, Régis Réau et Raymond Ziessel, d'avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie Alexandra Fateeva qui a travaillé sur ce sujet au cours de son DEA.

Je remercie tous les membres du groupe Nanosciences pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de ces trois ans. Je pense plus particulièrement à Christophe Coudret pour ses précieux conseils en synthèse et ses contrepétories en tout genre, André Gourdon, toujours d'une redoutable efficacité derrière ses airs de routard, Gwénaél Rapenne, qui m'a bien aidée à dénicher des enseignements dans la jungle qu'est l'université au cours de mon monitorat, Christine Viala pour tout le temps qu'elle a passé à enregistrer mes spectres RMN et à réapprovisionner les stocks de la salle café, Mohamed Hliwa et Stéphane Ami qui m'ont beaucoup aidé dans la réalisation des calculs DFT. Je n'oublie pas tous les autres, qui contribuent également à l'esprit de convivialité qui règne dans ce groupe : Christian Joachim, Geneviève Fouillaron, Isabelle Labau, Thierry Ondarçuhu, Erik Dujardin, Tomaso Zambelli, Xavier Bouju... Je garderai en mémoire les pauses café et leurs traditionnels mots croisés, les pots, les Séminaires de Glisse Avancée...

Mais l'ambiance ne serait pas telle qu'elle est sans tous les étudiants, thésards, postdocs et autres membres du laboratoire : Ivan Duchemin (qui m'a aussi donné des cours de programmation !), Alexandre Carella, Cédric Hortholary, Guillaume Vivès, Ambar Armas, Cécile Barthes, Cécile Garcia mais aussi Aiping, Slatjana, Carlos, Miguel, Thierry, Damien, Sylvain, Gorka, Franck, Gonzalo, Navdeep et tous ceux que j'oublie nécessairement.

Je tiens à remercier également Yannick Coppel qui a réalisé certains spectres RMN, Joël Jaud qui a résolu mes structures RX, Philippes Salles et Sylvain Bertaina qui ont effectué les mesures magnétiques, Alain Mari qui a enregistré les spectres RPE, Fabienne Alary et Jean-Louis Heully qui m'ont également aidée pour mes calculs DFT au cours de quelques discussions et toutes les personnes du CEMES qui m'ont apporté leurs aides diverses au cours de ces trois ans.

Enfin, il convient de remercier mes parents, toute ma famille et ma future belle-famille pour le soutien qu'ils m'ont témoigné.

Et comment ne pas remercier Guillaume qui a su me remonter le moral, apaiser mon stress et me redonner confiance au quotidien.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Présentation et objectifs	
A- L'électronique moléculaire	
1) Pourquoi l'électronique moléculaire ?	3
2) Comment caractériser l'efficacité d'un fil moléculaire ?	
a) Nanojonction coplanaire métal-molécule-métal	4
b) Nanojonction verticale pointe-molécule-surface	5
c) Centre rédox greffé à une électrode via un ligand pont	5
d) Composés à valence mixte	6
e) Une nouvelle approche ? Composés homovalents paramagnétiques	6
B- Couplage électronique dans les complexes dinucléaires à valence mixte	
1) Courbes d'énergie potentielle des composés à valence mixte	
a) Classe I	7
b) Classe II	8
c) Classe III	11
2) Influence de la distance R_{MM} entre les deux sites métalliques	11
3) Le superéchange	12
a) Superéchange de type électron	13
b) Superéchange de type trou	13
c) Un modèle simple de superéchange	14
4) Détermination expérimentale du paramètre de couplage électronique V_{ab}.	
a) Formule de Hush	15
b) Obtention du spectre d'absorption de l'espèce à valence mixte	16
c) Déconvolution du spectre UV-Vis-proche IR de l'espèce à valence mixte	17
d) Détermination de la constante de comproportionation K_C	17
C- Couplage magnétique dans les complexes dinucléaires homovalents paramagnétiques	
1) Aspects théoriques	
a) Modèle phénoménologique de Heisenberg-Dirac-Van Vleck	18
b) Interprétation orbitale de l'interaction d'échange	19
c) Modèle du transfert de charge	20
d) Rôle du superéchange dans l'interaction antiferromagnétique	21
e) Quelle relation entre J et V_{ab} ?	21
2) Influence de la distance R_{MM} entre les deux sites métalliques	22
3) Détermination expérimentale du paramètre de couplage magnétique J	
a) Par des mesures de susceptibilité magnétique	23
b) Par RPE	24

D- Motivations

- 1) Objectifs 24
- 2) Quels complexes choisir ? 25

Chapitre II : Ligands phénylcyanamides

A- Synthèse

- 1) Synthèse des ligands monocyanamides
 - a) Synthèse du 4-iodophénylcyanamide 33
 - b) Synthèse des ligands monocyanamides dérivés 34
- 2) Synthèse des ligands dicyanamides
 - a) Synthèse du 1,4-dicyanamidobenzène 34
 - b) Synthèse du 4,4'-dicyanamidobiphenyle 35
 - c) Synthèse des ligands dicyanamides plus longs 35
- 3) Synthèse des ligands phénylcyanamides sous leur forme déprotonée anionique 36
- 4) Synthèse des dérivés de l'anthracène 36

B- Caractérisations

- 1) RMN 38
- 2) IR 39
- 3) Electrochimie 40
- 4) Spectroscopie UV-Vis 42
- 5) Etude spectroélectrochimique de $[\text{AsPh}_4]_2[\text{dicyd}]$.
 - a) Spectroélectrochimie UV-Vis 43
 - b) Spectroélectrochimie IR 44

Chapitre III : Complexes mononucléaires et dinucléaires de la série $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})]$

A- Synthèses

- 1) Stratégie de synthèse 49
- 2) Synthèse des complexes mononucléaires
 - a) Synthèse du complexe précurseur $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\text{Cl}]$ 50
 - b) Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{Ipcyd})]$ 50
 - c) Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{epcyd})]$ 51
- 3) Synthèse des complexes dinucléaires
 - a) Essais préliminaires 52
 - b) Synthèse du complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\}_2(\mu\text{-bcyda})]$ 56
 - c) Synthèse du complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ 56

B- Caractérisations

- 1) RMN 57

2) IR	59
3) Structures RX des complexes [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] (13) et [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (14)	60
4) Electrochimie	
a) Etude des complexes mononucléaires	63
b) Etude des complexes dinucléaires	64
5) Spectroscopie UV-Vis-Proche IR	66
a) Etude des complexes mononucléaires	67
b) Etude des complexes dinucléaires	67
C- Etude spectroélectrochimique des complexes dinucléaires	68
Chapitre IV : Série [Ru(tpy)(thd)] - Complexes mononucléaires	
A- Synthèse et propriétés physicochimiques des complexes mononucléaires de Ruthénium (II)	
1) Synthèse	
a) Synthèse du complexe précurseur [Ru(tpy)(thd)Cl]	73
b) Synthèse du complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]	74
c) Synthèse du complexe [Ru(tpy)(thd)(epcyd)]	75
2) Caractérisation	
a) RMN	77
b) Electrochimie	79
c) Spectroscopie UV-Vis-PIR	80
d) Spectroélectrochimie IR	81
B- Synthèse et caractérisation du complexe [Ru^{III}(tpy)(thd)(Ipcyd)][PF₆]	
1) Oxydation chimique du complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]	82
2) RPE	85
3) Mesures de susceptibilité magnétique	86
C- Calculs DFT sur le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]	
1) Considérations géométriques	88
2) Détermination du site d'oxydation	
a) Calculs sur le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]	90
b) Calculs sur le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] ⁺	92
Chapitre V : Rôle du ligand pontant 1,4-dicyanamidobenzène dans le complexe [{Ru(tpy)(thd)}₂(μ-dicyd)][PF₆]	
A- Etude expérimentale	
1) Synthèse de [{Ru(tpy)(thd)} ₂ (μ-dicyd)][PF ₆]	98
2) Caractérisation de [{Ru(tpy)(thd)} ₂ (μ-dicyd)][PF ₆]	
a) Electrochimie	98
b) RPE	103
c) Mesures de susceptibilité magnétique	104

d) Spectroscopie UV-Vis-Proche IR	105
3) Caractérisation du complexe totalement réduit [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})$]	
a) Spectroélectrochimie UV-Vis-Proche IR	107
b) Spectroélectrochimie IR	108
4) Caractérisation de l'espèce dioxydée [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})\]^{2+}$	
a) Synthèse de [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})\][\text{PF}_6]_2$	109
b) Spectroélectrochimie UV-Vis-PIR	110
c) Spectroélectrochimie IR	111
d) RPE	112
e) RMN	112
f) Structure RX	113
5) Caractérisation de l'espèce oxydée trois fois [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})\]^{3+}$	
a) Spectroélectrochimie UV-Vis-PIR	117
b) Spectroélectrochimie IR	118
c) RPE	118
6) Caractérisation de l'espèce oxydée quatre fois [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})\]^{4+}$	
a) Spectroélectrochimie UV-Vis-PIR	119
b) Spectroélectrochimie IR	120
B- Etude théorique	
1) Considérations géométriques	121
2) Détermination du site d'oxydation	123
a) Calculs sur le complexe neutre 22	124
b) Calculs sur l'espèce monooxydée 22⁺	125
c) Calculs sur l'espèce dioxydée 22²⁺	127
Chapitre VI : Interactions électroniques et magnétiques dans des complexes dinucléaires de la série [Ru(tpy)(thd)]	
A- Synthèses	
1) Synthèse du complexe [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dcbp})$]	134
2) Synthèse du complexe [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpa})$]	136
3) Synthèse du complexe [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpda})$]	138
4) Synthèse du complexe [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpea})$]	139
B- Caractérisation	
1) RMN	139
2) Electrochimie	142
3) Spectroscopie UV-Vis-PIR	144
C- Etude des formes à valence mixte Ru^{II}-Ru^{III} : détermination du paramètre de couplage électronique V_{ab}	
1) Voltamétrie différentielle pulsée : détermination de la constante de comproportionation K _C .	147

2) Spectroélectrochimie	149
3) Déconvolution du spectre de l'espèce à valence mixte	151
4) Paramètre de couplage électronique V_{ab}	152
<i>D- Etude des formes homovalentes paramagnétiques Ru^{III}-Ru^{III} : détermination du paramètre de couplage magnétique J</i>	
1) Oxydation chimique	155
2) Etude RPE	
a) Oxydation électrochimique	157
b) Spectres RPE	158
c) Mesure de J	159
<i>E- Comparaison des lois de décroissance des paramètres J et V_{ab}</i>	163
Conclusion générale	167
Experimental part	169
Abréviations	199
Annexe I : Réactions de couplage	201
Annexe II : Structures RX	204
Annexe III : Calculs DFT – Représentation des orbitales	210
Annexe IV : Représentation des molécules	219

Introduction

L'électronique est un secteur en constante évolution et toujours à la recherche de la miniaturisation. L'électronique moléculaire, une alternative aux techniques actuelles, devrait permettre d'en repousser les limites et suscite un intérêt croissant depuis une trentaine d'années. Dans ce domaine, un enjeu important est de contrôler le transfert d'électron d'une extrémité à l'autre d'une molécule, l'électron pouvant être vu comme l'ultime source d'information à cette échelle.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude de la communication électronique à longue distance. Nous avons choisi pour composés modèles des complexes dinucléaires ruthénium-cyanamides de différentes tailles, susceptibles de présenter à la fois des interactions électroniques sous leur forme à valence mixte, et magnétiques sous leur forme homovalente paramagnétique, ceci afin d'évaluer une corrélation entre ces interactions.

Dans un premier chapitre, après avoir fait un point sur le domaine de l'électronique moléculaire et, plus précisément, comment caractériser l'efficacité d'un fil moléculaire, nous rappellerons les outils théoriques et expérimentaux dont nous disposons pour évaluer les couplages électronique et magnétique dans des complexes dinucléaires. Nous préciserons ensuite les objectifs de ce travail et le choix des molécules étudiées.

Les deux chapitres suivants ont déjà fait l'objet d'une publication [1], ils peuvent être vus comme une étude préliminaire aux travaux qui seront présentés ensuite :

- Le Chapitre II sera consacré à la synthèse et l'étude physicochimique des ligands de type phénylcyanamide qui interviennent dans les complexes mononucléaires et dinucléaires de ce travail.

- Le Chapitre III décrit la synthèse et l'étude d'une première famille de complexes dinucléaires du type $[\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu-L)]$ (où tpy = 2,2'-6',2''-terpyridine, acac⁻ = acétylacétonate et L est un ligand pontant symétrique de type phénylcyanamide).

Les trois derniers chapitres sont consacrés à l'étude de complexes mononucléaires et dinucléaires d'une deuxième série de complexes mieux adaptés pour atteindre les objectifs que nous nous sommes fixés :

- Le Chapitre IV présente la synthèse et la caractérisation des complexes mononucléaires $[Ru^{II}(tpy)(thd)(L')]$ (où thd⁻ = 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate et L' est un ligand de

type phénylcyanamide) qui serviront de synthons pour former les complexes dinucléaires de cette série. En particulier, le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})]$ (où $\text{Ipcyd}^- = 4\text{-iodophénylcyanamide}$), sera pris comme modèle pour tester des réactions d'oxydation chimique et pour des calculs DFT.

- L'étude expérimentale et théorique du complexe dinucléaire le plus court de cette série ($[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]$, où $\text{dicyd} = 1,4\text{-dicyanamidobenzène}$), sera décrite au Chapitre V. Nous verrons que ce complexe présente des propriétés très différentes des autres complexes dinucléaires de cette famille, la question de la « non-innocence » du ligand pontant sera évoquée. Ce travail a fait l'objet d'une publication en cours de soumission [2].

- Enfin, dans un dernier chapitre, nous présenterons la synthèse de quatre complexes plus longs du type $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-L})]$ (où L est un ligand pontant symétrique de type phénylcyanamide). L'évaluation des paramètres de couplages électronique et magnétique dans ces différents complexes (sous leur forme à valence mixte et homovalente paramagnétique respectivement) permettra de déterminer les lois de décroissance de ces deux paramètres avec la distance métal-métal et de les comparer.

-
- [1] Fabre, M.A., Jaud, J. and Bonvoisin, J.J. "Synthesis of novel mononuclear and dinuclear ruthenium(II) complexes with terpyridine and acetylacetonate ancillary ligands and cyanamide derivative ligands", *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, (7), 2384-2394.
- [2] Fabre, M., Jaud, J., Hliwa, M., Launay, J.-P. and Bonvoisin, J. "On the Role of the Bridging Dicyanamidobenzene Ligand in a new Binuclear Ruthenium Complex: $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]$ with $\text{tpy} = 2,2':6',2''\text{-terpyridine}$, $\text{thdH} = 2,2,6,6\text{-tetramethyl-3,5-heptanedione}$ ", *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, Submitted.

Chapitre I : Présentation et objectifs

A- L'électronique moléculaire

1) Pourquoi l'électronique moléculaire ?

Jusqu'où ira la course à la miniaturisation des circuits électroniques ? Cette miniaturisation se fait actuellement par l'approche « Top-Down », qui vise à améliorer les technologies actuelles, basées sur la lithographie du silicium, pour rendre les composants électroniques toujours plus petits. En 1965, Gordon Moore, l'un des fondateurs d'Intel, prévoyait que « le nombre de composants par puce électronique doublerait tous les deux ans » [1]. Si cette règle, maintenant connue sous le nom de loi de Moore, a été plus ou moins suivie pendant une quarantaine d'années (on atteint actuellement 500 millions de transistors par puce, avec une taille de composant de l'ordre de 65 nm, cf. Figure I-1), on en aperçoit déjà les limites, principalement dues à des effets quantiques et des difficultés de dissipation thermique.

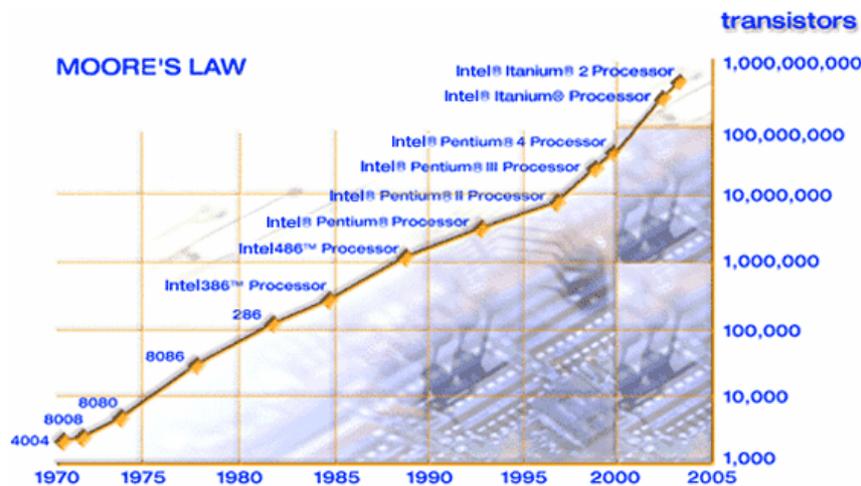


Figure I-1 : Loi de Moore [2].

Une alternative aux technologies actuelles, l'électronique moléculaire, a été proposée au milieu des années 1970 par Aviram et Ratner [3]. L'électronique moléculaire vise à développer un traitement de l'information dans lequel les fonctions élémentaires seraient assurées par des entités moléculaires. De nombreux travaux ont vu le jour dans ce domaine au cours des vingt dernières années, se traduisant par plusieurs succès dans la quête de composants moléculaires, tels que des interrupteurs [4], des transistors [5], des diodes [6] et des amplificateurs [7] moléculaires.

Deux approches sont possibles (cf. Figure I-2):

- l'électronique moléculaire hybride, où les composants moléculaires sont reliés par des connections métalliques.
- l'électronique monomoléculaire, où une seule molécule géante joue le rôle du circuit électronique.

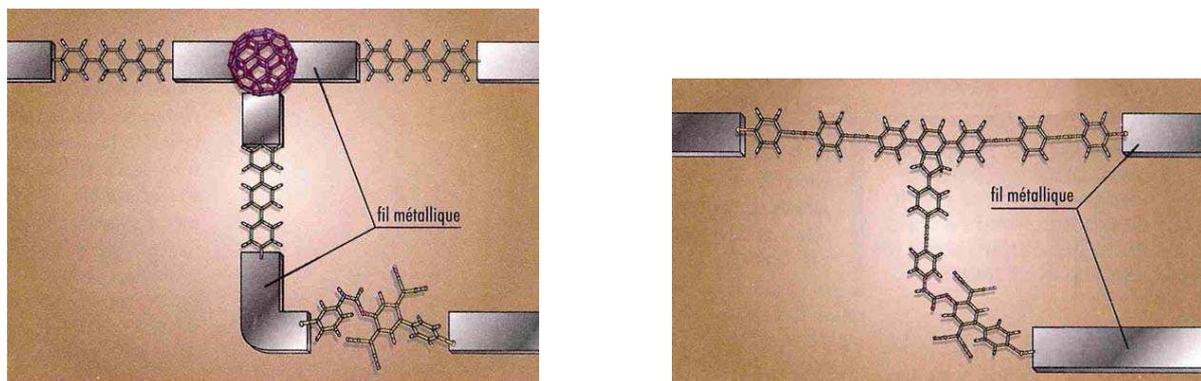


Figure I-2 : *Electronique moléculaire hybride (à gauche) et électronique monomoléculaire (à droite) [8].*

Cela représente évidemment un formidable défi pour les chimistes. Un point essentiel pour réaliser ce défi est la synthèse de molécules capables d'assurer efficacement le passage du courant entre ces composants moléculaires, ou fils moléculaires.

2) Comment caractériser l'efficacité d'un fil moléculaire ?

Un fil moléculaire peut-être défini comme une molécule capable d'assurer un transfert d'électrons ou de trous d'un bout à l'autre de la molécule. L'un des enjeux importants est donc de comprendre et de maîtriser comment l'électron, ultime source d'information à cette échelle, passe à travers la molécule. On peut envisager différentes façons d'évaluer l'efficacité d'une molécule pour le transfert d'électron.

a) Nanojonction coplanaire métal-molécule-métal

Une première idée consiste à placer la molécule entre deux électrodes, réalisant ainsi une nanojonction métal-molécule-métal (cf. Figure I-3), comme cela a été fait pour des nanotubes de carbone [9].

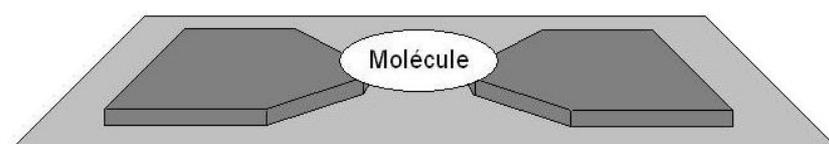


Figure I-3 : *Nanojonction métal-molécule-métal.*

L'avantage de ce dispositif est qu'il permet d'étudier directement les propriétés d'une molécule unique, en mesurant la conductance de la nanojonction. Cela reste cependant difficile à réaliser expérimentalement, le dépôt de la molécule entre deux électrodes et la réalisation de nanojonctions suffisamment petites sont encore des étapes délicates.

b) Nanojonction verticale pointe-molécule-surface

Une alternative, plus simple à mettre en œuvre, est la microscopie à effet tunnel (STM) : dans ce cas, la nanojonction n'est plus coplanaire mais verticale (cf. Figure I-4), on étudie le courant tunnel entre une pointe et une surface métallique à travers la molécule, comme cela a pu être réalisé sur la molécule de C_{60} [10] et sur des landers (molécules constituées d'un plateau conjugué et de « pieds » en contact avec la surface) [11].

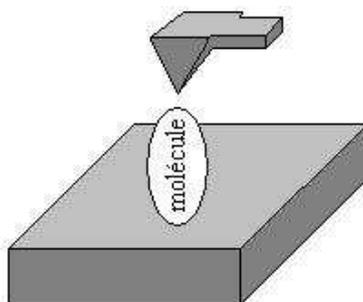


Figure I-4 : Nanojonction STM.

c) Centre rédox greffé à une électrode via un ligand pont

Une autre technique est l'étude du transfert électronique hétérogène entre une espèce rédox en solution et une électrode métallique, reliées par une molécule pont (cf. Figure I-5). Dans ce cas, le centre rédox joue en quelque sorte le rôle d'une deuxième électrode. Les espèces actives (longues molécules conjuguées portant un site rédox) sont greffées sur une électrode d'or et incorporées dans des monocouches autoassemblées d'alcanethiols inertes.

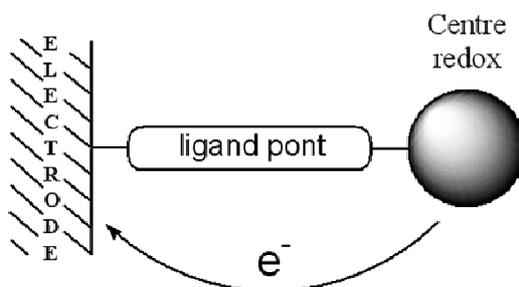


Figure I-5 : Centre rédox greffé à une électrode via un ligand pont.

Des techniques de cinétique électrochimique ont été développées notamment par Creager [12] pour étudier ces systèmes, et reprises récemment dans le groupe Nanosciences [13]. Cette méthode permet de mesurer des constantes de vitesse sur des distances allant jusqu'à 4 nm.

d) Composés à valence mixte

Enfin, une dernière alternative, celle que nous avons choisie pour ce travail, consiste à substituer l'électrode dans le cas précédent par un deuxième centre rédox à un degré d'oxydation différent. On forme ainsi un composé à valence mixte, où la molécule à étudier joue le rôle de ligand pontant entre les deux sites rédox (cf. Figure I-6). Il y a un électron excédentaire qui peut passer ou non d'un site à l'autre à travers la molécule pont. Nous nous intéresserons ici à des composés symétriques où les centres rédox sont des ions métalliques, donc à des complexes dinucléaires à valence mixte. Nous étudierons plus précisément des complexes du ruthénium $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$. L'ion Ru^{II} est d^6 et joue le rôle de donneur d'électron. L'ion Ru^{III} est d^5 et joue le rôle d'accepteur d'électron.

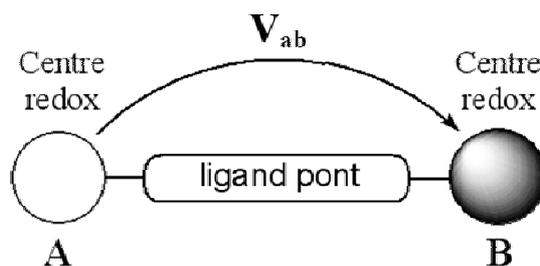


Figure I-6 : Transfert d'électron dans un complexe dinucléaire à valence mixte

La communication électronique entre les deux sites métalliques **A** et **B** via le ligand pontant peut alors être caractérisée par la détermination d'un paramètre de couplage électronique, V_{ab} . De nombreux travaux [14-16] ont été réalisés sur ces systèmes. L'avantage de cette technique est sa relative simplicité expérimentale, on n'étudie plus dans ce cas une molécule unique mais une assemblée de molécules en solution. Elle est cependant limitée à des systèmes relativement peu étendus, avec une distance métal-métal n'excédant pas 25 Å.

e) Une nouvelle approche ? Composés homovalents paramagnétiques

Nous envisageons dans ce travail une nouvelle approche qui consiste à étudier des complexes dinucléaires non pas sous une forme à valence mixte mais sous une forme homovalente paramagnétique (cf. Figure I-7). Dans ce cas, la mesure d'un paramètre de couplage magnétique J entre les deux centres porteurs de spin devrait permettre de

caractériser l'efficacité du fil moléculaire. Les mesures magnétiques étant a priori plus sensibles, cette technique pourrait être utilisable pour des systèmes plus longs. L'établissement d'une corrélation entre le paramètre de couplage électronique V_{ab} dans les systèmes à valence mixte et le paramètre de couplage magnétique J dans les systèmes homovalents paramagnétiques devrait ainsi permettre de repousser les limites de caractérisation de la communication électronique à des systèmes plus étendus.

Nous considérerons des complexes $Ru^{III}-Ru^{III}$ où les deux ions métalliques sont d^5 et possèdent donc chacun un électron célibataire.

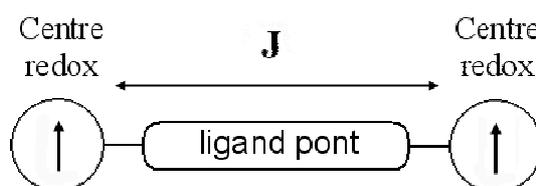


Figure I-7 : Interaction magnétique dans un complexe dinucléaire homovalent paramagnétique, les deux centres métalliques portant un spin $S=1/2$.

B- Couplage électronique dans les complexes dinucléaires à valence mixte

1) Courbes d'énergie potentielle des composés à valence mixte

Les travaux de Marcus [17-19] et Hush [20] dans les années 1960 ont permis de modéliser les phénomènes de transfert d'électron intramoléculaire dans les complexes à valence mixte. Ces réactions peuvent être décrites par des courbes d'énergie potentielle en fonction d'une coordonnée de réaction Q liée aux modifications des sphères de coordination internes et externes entre le site réduit et le site oxydé.

On distingue trois types de composés selon la classification de Robin et Day [21].

a) Classe I

Dans ce premier cas limite, le couplage électronique entre les deux sites métalliques **A** et **B** est négligeable : $V_{ab} = 0$. On peut construire deux courbes d'énergie potentielle paraboliques correspondant aux deux structures électroniques limites $Ru^{II}-Ru^{III}$ et $Ru^{III}-Ru^{II}$ (cf. Figure I-8, avec $M = Ru^{II}$ et $M^+ = Ru^{III}$). L'électron célibataire est très localisé sur l'un des deux sites métalliques et le composé à valence mixte présente les mêmes propriétés que celles observées pour les complexes mononucléaires M et M^+ isolés.

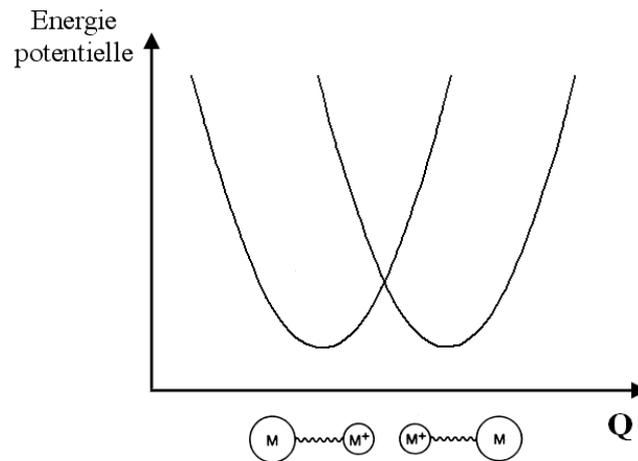


Figure I-8 : Courbes d'énergie potentielle pour un complexe à valence mixte symétrique classe I.

b) Classe II

Dans ce cas intermédiaire, auquel nous nous intéresserons plus particulièrement ici, l'interaction électronique entre les deux sites métalliques **A** et **B** est relativement faible devant l'énergie de réorganisation λ définie Figure I-9 ($V_{ab} < \lambda/2$). L'introduction de ce couplage électronique conduit à un mélange des fonctions d'onde et à un croisement évité des courbes d'énergie potentielle, aboutissant ainsi à deux nouvelles courbes d'énergie. La courbe d'énergie fondamentale présente deux minima qui sont au même niveau (puisque nous considérons ici des systèmes symétriques) et stabilisés d'une énergie V_{ab}^2/λ par le couplage électronique.

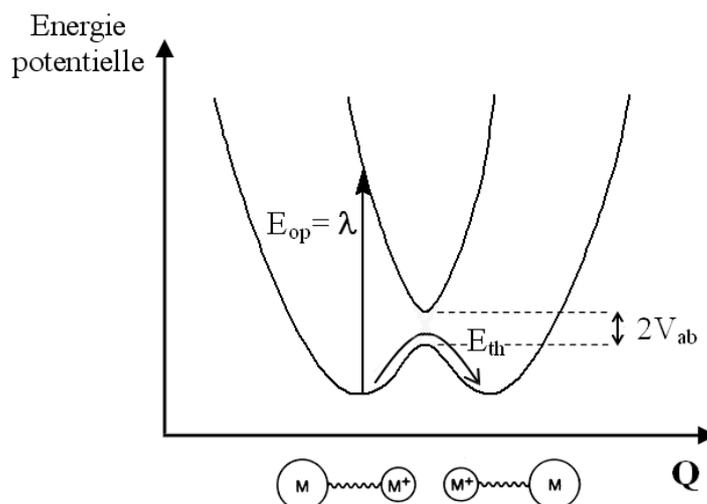


Figure I-9 : Courbes d'énergie potentielle pour un complexe à valence mixte symétrique classe II.

Dans ce type de systèmes, l'électron est partiellement délocalisé entre les deux sites métalliques.

On peut envisager deux voies de transfert d'électron intramoléculaire [14] : par voie thermique et par voie optique (cf. Figure I-10).

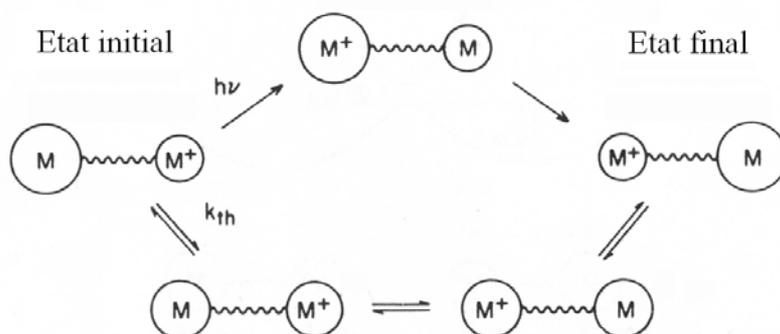


Figure I-10 : Processus de transfert d'électron par voie thermique et par voie optique dans un complexe dinucléaire à valence mixte symétrique.

- transfert d'électron par voie thermique

Le système se déplace horizontalement de gauche à droite le long de la courbe d'énergie fondamentale et passe au dessus de la barrière d'activation centrale E_{th} (cf. Figure I-9). Dans ce cas, un réarrangement des sphères de coordination internes et externes précède le transfert d'électron (voie du bas sur la Figure I-10). Le processus d'activation consiste à atteindre la zone de croisement qui correspond à un complexe activé où les géométries des deux centres métalliques sont identiques et intermédiaires entre les géométries d'équilibre de M et M^+ . La probabilité que le transfert électronique ait lieu dans cette zone de croisement s'exprime par un coefficient de transfert électronique κ_{el} en fonction de ν_{el} , la fréquence du mouvement électronique, et de ν_n , la fréquence de vibration nucléaire [22]:

$$\kappa_{el} = \frac{2 \left[1 - \exp\left(-\frac{\nu_{el}}{2\nu_n}\right) \right]}{2 - \exp\left(-\frac{\nu_{el}}{2\nu_n}\right)} \quad (I-1)$$

La fréquence ν_{el} est proportionnelle au carré du paramètre de couplage électronique V_{ab} et inversement proportionnelle à la racine carrée du paramètre de réorganisation λ :

$$\nu_{el} = \alpha \frac{V_{ab}^2}{\sqrt{\lambda}} \quad \text{où} \quad \alpha = 2 \times 10^3 \times \left(\frac{\pi^3 h c^3}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I-2)$$

ν_{el} est obtenue en s^{-1} , $\alpha = 2,3 \times 10^{10} \text{ cm}^{3/2} \cdot s^{-1}$ à 25°C avec V_{ab} et λ en cm^{-1} .

On distingue deux cas limites :

- quand $v_{\text{él}} \gg v_n$, on a $\kappa_{\text{él}} \approx 1$ transfert adiabatique
- quand $v_{\text{él}} \ll v_n$, on a $\kappa_{\text{él}} \approx \frac{V_{\text{él}}}{V_n} \propto V_{ab}^2$ transfert non adiabatique

- transfert d'électron photo-induit ou transfert intervalence

Dans ce cas, le transfert d'électron précède le réarrangement des sphères de coordination (voie du haut sur la Figure I-10). L'absorption d'un photon d'énergie $h\nu = E_{\text{op}} = \lambda$ fait passer le système verticalement de la courbe d'énergie inférieure à la courbe supérieure. Le système se retrouve dans un état excité où le métal M est dans la géométrie d'équilibre de M^+ et réciproquement. Cette absorption située dans le proche infrarouge est caractéristique du complexe à valence mixte et constitue la bande intervalence dans le spectre UV-Vis-proche IR.

Le paramètre λ est lié à l'énergie de réorganisation des sites métalliques après oxydation ou réduction. C'est la somme de deux contributions [14, 16] :

$$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out} \quad (\text{I-3})$$

- λ_{in} correspond à l'énergie de réorganisation de la sphère interne qui prend donc en compte les changements des longueurs de liaison métal-ligand :

$$\lambda_{in} = n \frac{k_{II} + k_{III}}{2} (d_{II} - d_{III})^2 \quad (\text{I-4})$$

où n est le nombre de liaisons susceptibles de changer (6 pour un site Ru octaédrique), k_{II} et k_{III} sont les constantes de force pour les états d'oxydation II et III et d_{II} et d_{III} sont les distances métal-ligand à l'équilibre.

- λ_{out} correspond à l'énergie de réorganisation de la sphère externe et va donc dépendre des caractéristiques du solvant :

$$\lambda_{out} = \frac{\Delta e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_S} \right) \left(\frac{1}{2a_{II}} + \frac{1}{2a_{III}} - \frac{1}{R_{MM}} \right) \quad (\text{I-5})$$

où Δe est la charge transférée (1e pour une transition intervalence), a_{II} et a_{III} sont les rayons des deux sites rédox, R_{MM} est la distance métal-métal, ϵ_S est la constante diélectrique statique du solvant et n est l'indice de réfraction du milieu.

Ce dernier terme montre bien que la position de la transition intervalence ($E_{\text{op}} = \lambda$) est sensible à la nature du solvant.

c) Classe III

Dans cet autre cas limite, le couplage électronique entre les deux sites métalliques est très fort devant l'énergie de réorganisation λ ($V_{ab} \geq \lambda/2$). La courbe d'énergie potentielle fondamentale ne possède plus qu'un seul minimum, il n'y a plus de barrière thermique au transfert d'électron (cf. Figure I-11).

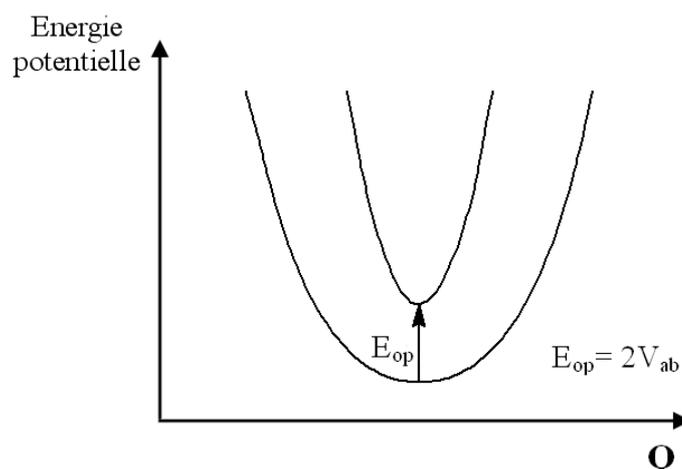


Figure I-11 : Courbes d'énergie potentielle pour un complexe à valence mixte symétrique classe III.

L'électron est totalement délocalisé sur les deux sites métalliques qui sont donc indiscernables, le complexe $[M - M]^+$ a des propriétés totalement différentes de celles des complexes mononucléaires M et M^+ isolés. On peut noter que la transition intervalence a lieu à l'énergie $h\nu = E_{op} = 2V_{ab}$, indépendante du solvant.

2) Influence de la distance R_{MM} entre les deux sites métalliques

Un fil moléculaire est supposé transmettre un signal sur de longues distances. Il sera donc important de connaître la dépendance du paramètre de couplage électronique V_{ab} avec la distance entre les deux centres rédox. Des études expérimentales [16] ont été réalisées sur des familles de complexes dinucléaires dont le ligand pontant est constitué d'une répétition de une, deux, trois ou plus sous-unités élémentaires (cf. Figure I-12). Ces études ont mis en évidence une décroissance exponentielle du paramètre V_{ab} en fonction de la distance R_{MM} entre les deux sites métalliques :

$$V_{ab} = V_{ab}^{\circ} \exp(-\gamma R_{MM}) \quad (\text{I-6})$$

V_{ab}° correspond à la limite de V_{ab} quand R_{MM} tend vers 0 et γ est le coefficient de décroissance.

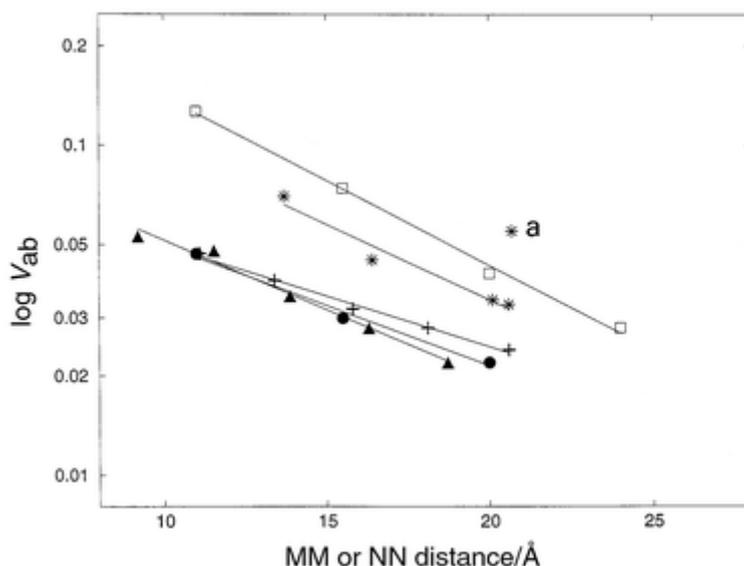


Figure I-12 : Loi de décroissance de l'interaction électronique en fonction de la distance métal-métal pour différentes familles de composés. V_{ab} est exprimé en eV (échelle logarithmique) [16].

- + Série 1 : $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{py}-)]$, py = pyridine, espaceur polyène
- Série 2 : $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tpy}-)]$, tpy = 2,2':6',2''-terpyridine, espaceur polyphénylène
- Série 3 : $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{dpb}-)]$, dpb=1,3-dipyridylbenzene, espaceur polyphénylène
- * Série 4 : $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{pp}-)]$, bpy = 2,2'-bipyridine, pp=2-phénylpyridine, espaceur polyène ou diéthynyl-aryle (a : espaceur diéthynylantracène)
- ▲ Série 5 : $[(\text{Cp})\text{Fe}(\text{Cp}-)]$, Cp = anion cyclopentadiénylène, espaceur polyène

Dans l'optique de synthétiser de bons fils moléculaires, c'est à dire capables de véhiculer l'information sur de grandes distances, les critères sont donc un fort couplage électronique V_{ab}^0 et un coefficient de décroissance γ faible.

On remarque que malgré la diversité des structures étudiées, le coefficient de décroissance varie peu, avec des valeurs comprises entre $0,07 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,12 \text{ \AA}^{-1}$.

3) Le superéchange

Le superéchange permet d'expliquer des propriétés observées dans les complexes à valence mixte en mettant en évidence le rôle primordial que joue le ligand pont dans l'interaction électronique entre les deux sites métalliques. Dans ce modèle, la particule est transférée entre les deux orbitales dégénérées du donneur et de l'accepteur grâce à la présence des orbitales (vides ou occupées) du ligand pontant [23]. On considère que la durée de résidence de la particule sur le pont est nulle, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de relaxation nucléaire du ligand pont.

a) Superéchange de type électron

Dans le cas d'un ligand pontant π -accepteur, la LUMO π^* du pont est relativement basse en énergie et interagit avec les orbitales $d\pi$ du métal (cf. Figure I-13). Le mécanisme dominant le couplage métal-métal est le superéchange par transfert d'électron : un électron est transféré entre les deux orbitales dégénérées du donneur (M) et de l'accepteur (M^+) via la LUMO du pont central. Le système passe par un état intermédiaire virtuel $[M^+-L^-M^+]$ (virtuel au sens où sa durée de vie est nulle).

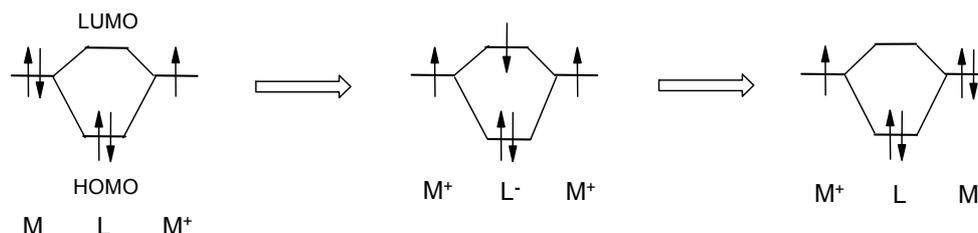


Figure I-13 : Mécanisme de superéchange par transfert d'électron dans des complexes dinucléaires à valence mixte symétriques $[M-L-M]^+$.

b) Superéchange de type trou

Dans le cas d'un ligand pontant π -donneur, c'est la HOMO π du pont, relativement haute en énergie, qui interagit avec les orbitales $d\pi$ du métal (cf. Figure I-14). Le mécanisme dominant le couplage métal-métal est alors le superéchange par transfert de trou : un trou est transféré entre les deux orbitales dégénérées du donneur (M) et de l'accepteur (M^+) via la HOMO du pont central. Le système passe par un état intermédiaire virtuel $[M-L^+-M]$.

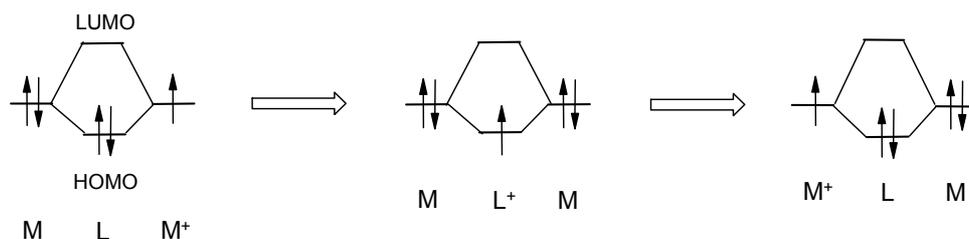


Figure I-14 : Mécanisme de superéchange par transfert de trou dans des complexes dinucléaires à valence mixte symétriques $[M-L-M]^+$.

On comprend grâce à ce modèle que l'interaction électronique entre les deux centres métalliques sera d'autant plus forte que les orbitales du ligand et des deux métaux seront proches en énergie.

c) Un modèle simple de superéchange

Un modèle perturbatif simple, développé à l'origine par McConnell [24], permet de retrouver la décroissance exponentielle de V_{ab} avec la distance métal-métal et de relier les paramètres V_{ab}° et γ aux caractéristiques du pont. On fait une approximation tight-binding : le pont est découpé en n sous-unités équivalentes et répétitives, on ne considère qu'un seul niveau d'énergie par sous-unité et deux niveaux dégénérés sur les deux sites métalliques et l'on ne prend en compte que les interactions entre plus proches voisins (cf. Figure I-15).

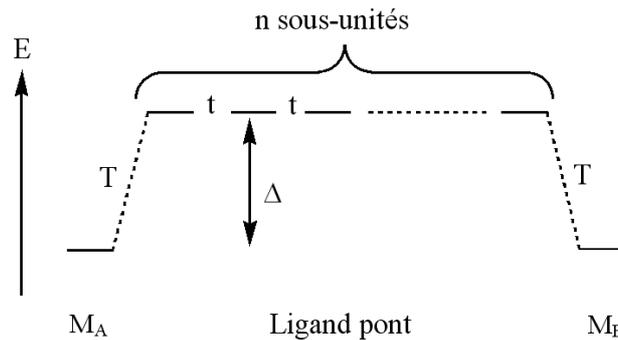


Figure I-15: Représentation schématique d'un complexe dinucléaire symétrique dans le modèle tight-binding proposé par McConnell.

Ce modèle fait intervenir trois paramètres :

- Δ est la différence d'énergie entre les sites métalliques et les sous-unités du pont
- t est le couplage entre deux sous-unités adjacentes du pont
- T est le couplage entre un site métallique et la première (ou la dernière) sous-unité du pont

Si on fait l'hypothèse que t est faible devant $|\Delta|$ ($t \ll |\Delta|$), le couplage électronique V_{ab} peut s'écrire :

$$V_{ab} = \left| \frac{T \times t^{n-1} \times T}{\Delta^n} \right| = \frac{T^2}{t} \times \exp\left(n \ln \left| \frac{t}{\Delta} \right| \right) \quad (\text{I-7})$$

Si on introduit alors une longueur effective, notée r , pour chaque sous-unité du pont :

$$V_{ab} = V_{ab}^{\circ} \exp(-\gamma nr) \quad \text{avec} \quad V_{ab}^{\circ} = \frac{T^2}{t} \quad \text{et} \quad \gamma = -\frac{1}{r} \ln \left| \frac{t}{\Delta} \right| \quad (\text{I-8})$$

Le produit nr représente la longueur totale du pont entre les deux centres métalliques, on retrouve bien la décroissance exponentielle du couplage électronique avec la distance métal-métal observée expérimentalement (relation (I-6) avec $R_{MM} = nr$).

Cette relation permet de mettre en évidence deux critères pour améliorer l'efficacité du fil moléculaire (c'est-à-dire augmenter le couplage électronique V_{ab}° et diminuer le coefficient de décroissance γ) :

- V_{ab}° est d'autant plus grand que le terme T/t est grand
- γ est d'autant plus faible que le terme $|t/\Delta|$ est grand. Cela se vérifie en particulier quand la différence d'énergie Δ entre les orbitales du pont et du métal est suffisamment faible.

Ce modèle simple, traité initialement dans une approche perturbative, a été repris de manière exacte par Joachim et al. [25, 26]. Ces travaux font apparaître un autre critère : l'atténuation avec la distance (γ) est d'autant plus faible que le terme T/t est faible (si T est trop grand, on privilégie un transfert de charge métal-ligand par rapport au transfert métal-métal à travers le pont). Or nous avons vu qu'une diminution de T/t entraîne aussi une diminution de V_{ab}° . Il semble donc difficile de gagner à la fois sur V_{ab}° et sur γ , la compétition entre ces deux paramètres étant inhérente à la structure de tout composé constitué de sous-unités répétitives.

4) Détermination expérimentale du paramètre de couplage électronique V_{ab} .

a) Formule de Hush

Nous avons vu que les spectres UV-Vis-proche IR des complexes dinucléaires à valence mixte classe II présentent une bande caractéristique dans le proche infrarouge, la bande intervalence. Le paramètre de couplage électronique V_{ab} peut être évalué à partir des caractéristiques de cette transition intervalence en utilisant la formule de Hush [27]:

$$V_{ab} = \frac{2,05 \times 10^{-2} \sqrt{\epsilon_{\max} \bar{\nu}_{\max} \Delta \bar{\nu}_{1/2}}}{R_{MM}} \quad (\text{I-9})$$

V_{ab} est obtenu en cm^{-1}

ϵ_{\max} : coefficient d'extinction molaire au maximum de la bande intervalence ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

$\bar{\nu}_{\max}$: énergie au maximum de la transition intervalence (cm^{-1})

$\Delta \bar{\nu}_{1/2}$: largeur à mi-hauteur de cette transition (cm^{-1})

R_{MM} : distance métal-métal à travers l'espace (\AA)

La théorie de Hush prévoit également une relation entre la largeur de bande à mi-hauteur et la position de la bande intervale :

$$\Delta \bar{\nu}_{1/2} = \sqrt{2310 \bar{\nu}_{\max}} \quad (\text{I-10})$$

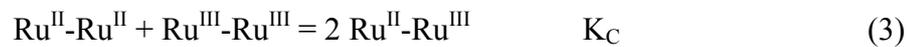
b) Obtention du spectre d'absorption de l'espèce à valence mixte

Il est difficile dans bien des cas d'isoler l'espèce à valence mixte pure ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ ici) et donc d'obtenir directement son spectre d'absorption. Cette espèce est en général générée par oxydation par électrolyse à potentiel constant de l'espèce totalement réduite $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}$. Deux processus successifs (1) et (2) ont lieu :



A la mi-oxydation, les trois espèces $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}$, $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ et $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ sont présentes en solution, le spectre d'absorption obtenu est la somme pondérée des spectres des différentes espèces en présence. Il va donc falloir corriger le spectre obtenu à la mi-oxydation pour obtenir celui de l'espèce à valence mixte.

Un équilibre de médiامتutation (comproportionation en anglais) s'établit entre les trois espèces $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}$, $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ et $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ (3):



La constante de comproportionation K_C relie les différentes concentrations des espèces en solution :

$$K_C = \frac{[\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}]^2}{[\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}}][\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{III}}]} \quad (\text{I-11})$$

A la mi-oxydation, les proportions des espèces en solution sont les suivantes :

$$P_{\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}} = \frac{\sqrt{K_C}}{2 + \sqrt{K_C}} \quad \text{et} \quad P_{\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}}} = P_{\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{III}}} = \frac{1}{2 + \sqrt{K_C}} \quad (\text{I-12})$$

On obtient le spectre du complexe à valence mixte en soustrayant au spectre obtenu à la mi-oxydation la contribution des espèces homovalentes :

$$\varepsilon_{\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}} = \frac{2 + \sqrt{K_C}}{\sqrt{K_C}} \varepsilon_{\text{mi-oxydation}} - \frac{1}{\sqrt{K_C}} (\varepsilon_{\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}}} + \varepsilon_{\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{III}}}) \quad (\text{I-13})$$

c) Déconvolution du spectre UV-Vis-proche IR de l'espèce à valence mixte

La transition intervalence se superpose très souvent avec des bandes de transfert de charge ligand-métal ou métal-ligand. Il faut alors effectuer une décomposition du spectre $\varepsilon/\bar{\nu} = f(\bar{\nu})$ en une somme de gaussiennes [28, 29] selon l'expression :

$$\frac{\varepsilon}{\bar{\nu}} = \sum_i \left[A_i \exp\left(-\ln 2 \frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_i}{\Delta_i}\right) \right] \quad (\text{I-14})$$

A_i , $\bar{\nu}_i$ et Δ_i sont respectivement l'amplitude, la position et la demie-largeur à mi-hauteur de la bande i . La courbe calculée est ajustée à la courbe expérimentale par la méthode des moindres carrés. Les caractéristiques de la transition intervalence sont alors : $\varepsilon_{\max} = A_i \times \bar{\nu}_i$ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\bar{\nu}_{\max} = \bar{\nu}_i$ (en cm^{-1}) et $\Delta\bar{\nu}_{1/2} = 2 \Delta_i$ (en cm^{-1}).

d) Détermination de la constante de comproportionation K_C

La constante de comproportionation est reliée à l'écart entre les potentiels d'oxydation des centres métalliques E°_1 et E°_2 selon l'expression :

$$K_C = \exp\left(\frac{(E^\circ_2 - E^\circ_1)F}{RT}\right) \quad (\text{I-15})$$

Lorsque l'écart entre les potentiels E°_1 et E°_2 est suffisamment grand, celui-ci peut être déterminé directement par voltamétrie cyclique : on distingue deux vagues successives correspondant aux deux processus successifs (1) et (2).

Quand cet écart est trop faible, les deux vagues d'oxydation en voltamétrie cyclique sont mal résolues. L'écart ($E^\circ_2 - E^\circ_1$) peut alors être déterminé par voltamétrie différentielle pulsée selon la méthode décrite par Richardson et Taube [30]. Une théorie simple permet de relier le signal obtenu aux différents paramètres expérimentaux et à E°_1 et E°_2 . La courbe calculée est affinée par la méthode des moindres carrés.

Remarque : Il est à noter ici qu'en l'absence de couplage électronique entre les deux sites métalliques, ces derniers sont indépendants et la proportion de l'espèce à valence mixte tend vers la limite statistique $P_{Ru^{II}-Ru^{III}} = 50\%$, ce qui correspond à une valeur de la constante de comproportionation $K_C = 4$ et une différence de potentiels $E^\circ_2 - E^\circ_1 = 36 \text{ mV}$ (à 25°C).

C- Couplage magnétique dans les complexes dinucléaires homovalents paramagnétiques

1) Aspects théoriques

a) Modèle phénoménologique de Heisenberg-Dirac-Van Vleck

On considère un complexe dinucléaire homovalent paramagnétique M_A-L-M_B . L'interaction magnétique entre deux ions métalliques **A** et **B** de spin $S_A = S_B = 1/2$ reliés par un ligand pontant est en général décrite par l'hamiltonien phénoménologique de Heisenberg, Dirac et Van Vleck:

$$H = -J \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B \quad (\text{I-16})$$

qui peut encore s'écrire :

$$H = -\frac{J}{2} [\vec{S}^2 - \vec{S}_A^2 - \vec{S}_B^2] \quad \text{avec } \vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B \quad (\text{I-17})$$

J est la constante d'échange ou constante de couplage magnétique.

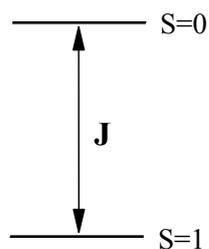
Les valeurs propres de cet hamiltonien sont :

$$E(S) = -\frac{J}{2} \left(S(S+1) - \frac{3}{2} \right) \quad (\text{I-18})$$

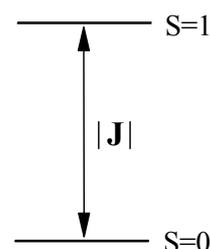
L'interaction d'échange a pour effet de créer deux états de spin : un état singulet ($S = 0$) et un état triplet ($S = 1$) d'énergie $E(S = 0) = 3J/4$ et $E(S = 1) = -J/4$ respectivement. On constate que la constante J correspond à la différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet :

$$J = E(S = 0) - E(S = 1) \quad (\text{I-19})$$

- Quand l'état fondamental est l'état singulet ($J < 0$), l'interaction est dite antiferromagnétique.
- Quand l'état fondamental est l'état triplet ($J > 0$), l'interaction est dite ferromagnétique.



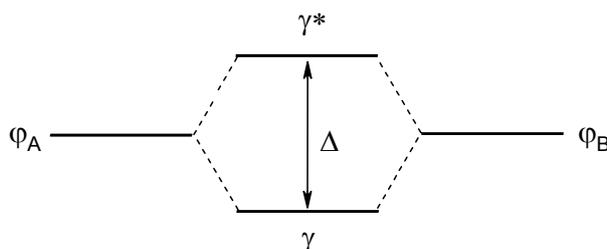
Couplage ferromagnétique



Couplage antiferromagnétique

b) Interprétation orbitale de l'interaction d'échange

L'une des théories les plus simples, développée par Kahn [31, 32], est basée sur l'utilisation de deux orbitales magnétiques φ_A et φ_B dans lesquelles se trouvent les deux électrons célibataires portés par les sites métalliques **A** et **B**. Ces orbitales ont un caractère métallique prépondérant mais sont aussi partiellement délocalisées sur les ligands. Elles peuvent interagir pour donner deux orbitales moléculaires liante et antiliante notées respectivement γ et γ^* :



On note S_{AB} l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales φ_A et φ_B ($S_{AB} = \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle$) et Δ la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires γ et γ^* .

La constante d'échange J peut être vue comme la somme de deux effets opposés dont l'importance relative détermine la nature du couplage magnétique:

$$J = J_F + J_{AF} \quad (\text{I-20})$$

- la contribution ferromagnétique J_F a pour origine le fait que les électrons célibataires ont tendance à aligner parallèlement leurs spins pour diminuer la répulsion électronique, elle est proportionnelle à l'intégrale biélectronique d'échange :

$$J_F = 2 \langle \varphi_A(1) \varphi_B(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_A(2) \varphi_B(1) \rangle \quad (\text{I-21})$$

où r_{12} est la distance entre les deux électrons.

- la contribution antiferromagnétique J_{AF} provient du fait que les électrons célibataires ont tendance à se placer dans l'orbitale moléculaire liante γ , leurs spins étant antiparallèles, et peut s'écrire :

$$J_{AF} = -2S_{AB} \Delta \quad (\text{I-22})$$

En première approximation, Δ étant proportionnel à S_{AB} , J_{AF} est proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales magnétiques.

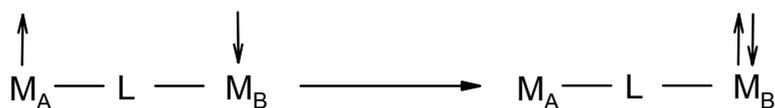
Pour des systèmes à pont étendu, seule la contribution J_{AF} sera importante, le terme J_F décroissant de façon inversement proportionnelle avec la distance métal-métal d'après la relation (I-21).

c) Modèle du transfert de charge

La contribution antiferromagnétique J_{AF} peut s'interpréter dans un modèle dynamique de transfert de charge [15, 33, 34] en utilisant les mêmes concepts que dans le modèle de Marcus et Hush pour les transitions intervalences à une différence près : il s'agit ici d'un système à deux sites et deux électrons.

On peut ainsi écrire quatre courbes d'énergie potentielle (cf. Figure I-16) décrivant les deux états homovalents singulet (**S**) et triplet (**T**) et les deux états singulets à valence mixte (**SVM**) où les deux électrons sont sur un même métal. Les courbes en pointillés sur la Figure I-16 représentent les différents états en l'absence d'interaction. Dans ce cas, les états **S** et **T** sont dégénérées (courbe centrale en pointillés).

On peut envisager un couplage électronique V'_{ab} entre un état homovalent et un état à valence mixte auquel correspond une transition électronique du type :



Cette transition ne peut avoir lieu que si les spins sont antiparallèles dans l'état homovalent de départ, donc dans l'état **S** uniquement. Cette interaction a pour effet de stabiliser l'état singulet homovalent (**S**) d'une énergie $|J_{AF}|$ par rapport à l'état triplet homovalent (**T**).

Ce modèle permet de relier J_{AF} à la constante de couplage électronique V'_{ab} (cf. Paragraphe I-C-1-e).

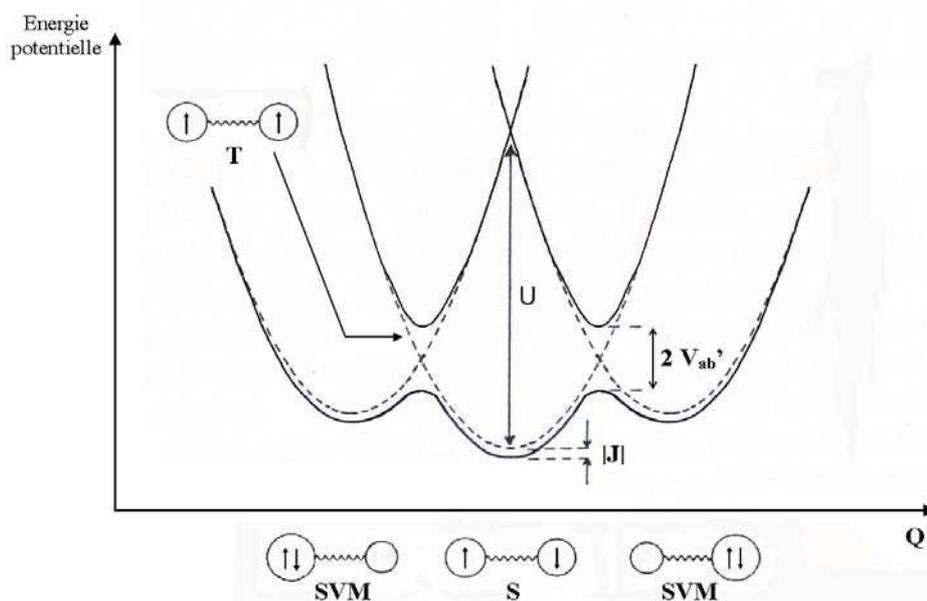


Figure I-16 : Courbes d'énergie potentielle pour un complexe dinucléaire homovalent dans le modèle du transfert de charge pour l'interaction antiferromagnétique.

d) Rôle du superéchange dans l'interaction antiferromagnétique

Comme dans le cas du couplage électronique dans les complexes à valence mixte, le ligand va jouer un rôle très important dans l'interaction antiferromagnétique d'échange dans les complexes homovalents paramagnétiques. C'est Kramers [35] qui proposa dès 1934 que les transitions de transfert de charge ligand-métal pouvaient être impliquées dans le mécanisme d'interaction antiferromagnétique, une idée reprise plus tard par Anderson [36, 37].



Dans l'état excité LMCT, les électrons non appariés ne peuvent être couplés que si leurs spins sont antiparallèles si bien que seul l'état fondamental du singulet est stabilisé par couplage avec cet état excité. Ce mécanisme d'échange relayé par le ligand est un mécanisme de superéchange, analogue au superéchange par transfert de trou évoqué précédemment pour le transfert d'électron dans les complexes à valence mixte.

Pour que l'interaction antiferromagnétique soit maximale, il faut donc que les orbitales magnétiques et la HOMO du ligand aient un bon recouvrement et soient suffisamment proches en énergie.

e) Quelle relation entre J et V_{ab} ?

Peut-on envisager une relation entre le couplage magnétique J, qui résulte d'une interaction à 2 électrons, et le couplage électronique V_{ab} , qui résulte d'une interaction à 1 électron ? Une expression donnée par Bertrand [33, 38] et reprise par Crutchley [15] relie J_{AF} à la constante de couplage électronique V'_{ab} dans le cadre d'un modèle de transfert de charge :

$$|J_{AF}| = 2 \times \frac{V'_{ab}{}^2}{U} \quad (\text{I-23})$$

U est la différence d'énergie entre les deux états **S** et **SVM** dans la géométrie d'équilibre du système homovalent (cf. Figure I-16). Cette relation est valable dans l'approximation $V'_{ab} \ll U$.

D'autres expressions approchées apparaissent dans la littérature [39, 40], elles s'accordent toutes sur le fait que le terme $|J_{AF}|$ est proportionnel à $V'_{ab}{}^2$.

$$|J_{AF}| \propto V'_{ab}{}^2 \quad (\text{I-24})$$

Il convient de bien noter ici la différence entre V_{ab} et V'_{ab} : V_{ab} est le paramètre de couplage électronique résultant d'une interaction à un électron dans les complexes à valence mixte ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$), V'_{ab} est le paramètre de couplage électronique résultant d'une interaction à deux électrons dans les complexes homovalents paramagnétiques ($\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$). Ces deux grandeurs ne sont donc a priori pas identiques et la distinction n'apparaît pas toujours clairement dans la littérature. Solomon et coll. [41] proposent néanmoins une relation entre ces deux grandeurs, dans le cadre d'un modèle de superéchange :

$$V'_{ab} = 2 V_{ab} \quad (\text{I-25})$$

en supposant notamment que l'énergie de la transition de transfert de charge ligand-métal LMCT est la même dans les deux formes $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ et $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$.

D'après les deux relations (I-24) et (I-25), il semble donc que $|J|$ soit proportionnel à V_{ab}^2 . Cela n'a cependant jamais été montré expérimentalement.

2) Influence de la distance R_{MM} entre les deux sites métalliques

Les couplages magnétiques intramoléculaires sont en général mesurés pour des composés présentant des distances métal-métal relativement faibles (inférieures à 10 Å), on trouve très peu d'études portant sur l'influence de la distance sur le paramètre J dans la littérature. Dans une revue de 1979, Coffman et Buettner ont proposé une relation empirique pour les valeurs maximales de J en fonction de la distance métal-métal :

$$|J_{\text{max}}| = 1,35 \times 10^7 \exp(-1,80 R_{\text{MM}}) \quad (\text{I-26})$$

avec J en cm^{-1} et R_{MM} en Å.

Cela correspondrait à une valeur très faible de $-0,2 \text{ cm}^{-1}$ pour une distance de 10 Å. En fait, dans la plupart des composés connus à l'époque, seules des orbitales σ étaient impliquées dans la propagation de l'interaction magnétique. Par exemple, dans les complexes de cuivre(II), les électrons célibataires occupent des orbitales $d_{x^2-y^2}$ qui ont un recouvrement avec le système σ mais pas avec le système π des ligands pontants.

En 1978, Hendrickson et coll. [42] ont mesuré une valeur de J de -9 cm^{-1} dans un complexe dinucléaire de cuivre(II) avec un pont benzidine ($R_{\text{MM}} = 12,2 \text{ Å}$), en avançant un rôle possible des orbitales π du pont dans l'interaction. En 1996, Ward, McCleverty et coll. [43] ont mesuré un couplage plus élevé dans des complexes dinucléaires du molybdène(I) possédant un pont 4,4'-bipyridine ($R_{\text{MM}} = 11,3 \text{ Å}$) ou 4,4'-bipyridyléthylène ($R_{\text{MM}} = 13,8 \text{ Å}$),

avec des valeurs de J de -33 et -18 cm^{-1} respectivement. Dans ces complexes, l'intervention du système π a été clairement démontrée. Ces deux exemples mettent donc en défaut la relation de Coffman et Buettner.

Plus récemment, Journaux et coll. [44] ont étudié l'influence de la distance métal-métal sur le paramètre J dans une famille de complexes dinucléaires où deux ions cuivre(II) sont pontés par deux ligands de type polyphénylènebis(oxamate) ($n = 1$ à 5 sous-unités p -phénylène, $R_{MM} = 8$ à 25 \AA). Des calculs DFT ont montré la forte participation du système π très délocalisé de ce type de ligands à l'interaction d'échange antiferromagnétique entre les deux ions métalliques et ont mis en évidence une loi de décroissance exponentielle du paramètre de couplage J avec la distance :

$$|J| = 1,47 \times 10^3 \exp(-0,35 R_{MM}) \quad (\text{I-27})$$

Une autre étude sur l'influence de la distance R_{MM} sur J a été effectuée par Ratner, Wasielewski et coll. [45] sur une famille de systèmes organiques radical-pont-radical dissymétriques, $(\text{PTZ}^{*+}\text{-Ph}_n\text{-PDI}^{\bullet-})$ - où PTZ = phénothiazine, PDI = perylène-3,4:9,10-bis(dicarboximide) et $n = 2$ -5. Les mesures expérimentales réalisées sont en accord avec les travaux de Journaux et coll. qui portaient sur la répétition du même motif phénylène, on retrouve le même coefficient de décroissance :

$$|J| = J_{\max} \exp(-0,37 R_{MM}) \quad (\text{I-28})$$

3) Détermination expérimentale du paramètre de couplage magnétique J

a) Par des mesures de susceptibilité magnétique

Le paramètre de couplage magnétique J peut être déterminé par des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température. Pour des complexes dinucléaires homovalents paramagnétiques isolés où deux spins $\frac{1}{2}$ sont en interaction magnétique intramoléculaire, la susceptibilité magnétique molaire χ_m varie avec la température selon l'expression de Bleaney et Bowers [46]:

$$\chi_m = \frac{2N g^2 \beta^2}{3k_B T} \times \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right)} \quad (\text{I-29})$$

où χ_m est exprimée en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, N est le nombre d'Avogadro, g est le facteur de Landé, β est le magnéton de Bohr et k_B est la constante de Boltzman.

La Figure I-17 illustre la variation de χ_m avec la température dans le cas d'une interaction antiferromagnétique pour différentes valeurs de J [47]. On remarque que la courbe passe par un maximum à une température d'autant plus faible que $|J|$ est faible. Pour des systèmes étendus où l'interaction antiferromagnétique est relativement faible, il faudra donc effectuer des mesures à très basse température, c'est-à-dire jusqu'à la température de l'hélium liquide.

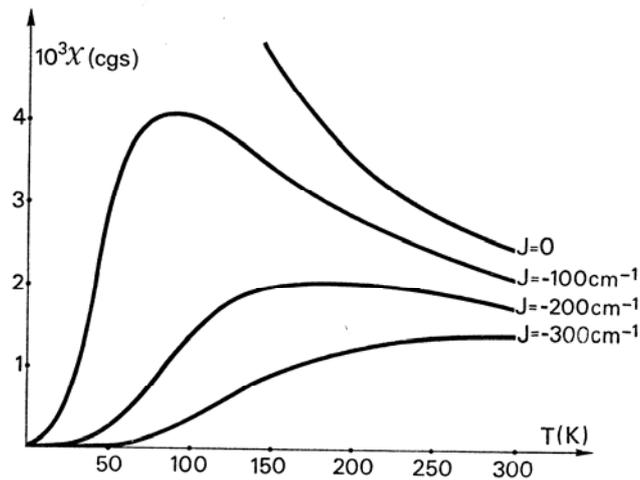


Figure I-17 : Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans le cas d'une interaction antiferromagnétique entre deux spins $\frac{1}{2}$ [47].

b) Par RPE

Il est également possible de mesurer le paramètre J en enregistrant des spectres RPE des complexes à différentes températures. Dans le cas de deux spins $\frac{1}{2}$ en interaction, on peut montrer que l'intensité totale du signal varie avec la température selon une expression analogue à celle de la susceptibilité magnétique [48, 49] :

$$I_{\text{totale}} = \frac{\text{cste}}{T} \times \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right)} \quad (\text{I-30})$$

L'intensité totale du signal est obtenue après une double intégration du signal de sortie du spectromètre RPE (qui est un signal dérivé) sur toute la largeur du signal.

D- Motivations

1) Objectifs

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de la communication électronique à longue distance pour l'électronique moléculaire. Notre objectif à long terme est d'établir une

corrélation entre le paramètre de couplage électronique V_{ab} et le paramètre de couplage magnétique J sur une famille de composés relativement peu étendus en faisant varier la longueur du ligand pontant. Cela devrait permettre ensuite d'utiliser le paramètre J pour caractériser la communication électronique dans des systèmes plus étendus, pour lesquels le paramètre V_{ab} n'est pas mesurable.

Pour cela, il faut d'abord synthétiser des complexes dinucléaires stables, susceptibles de présenter un fort couplage à la fois électronique (V_{ab}) sous la forme à valence mixte (Ru^{II} - Ru^{III}) et magnétique (J) sous la forme homovalente paramagnétique (Ru^{III} - Ru^{III}).

2) Quels complexes choisir ?

Parmi les complexes à valence mixte présentant un fort couplage électronique, on peut citer le complexe de Creutz et Taube $[\{Ru(NH_3)_5\}_2(\mu-pyz)]^{5+}$ (où pyz = pyrazine), qui est classe III et pour lequel $V_{ab} = 0,39$ eV pour $R_{MM} = 6,8$ Å [14, 50, 51].

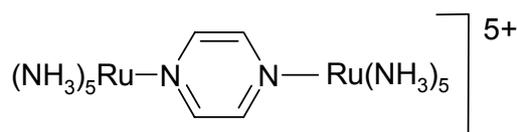


Figure I-18 : Complexe de Creutz et Taube $[\{Ru(NH_3)_5\}_2(\mu-pyz)]^{5+}$.

Cependant, le complexe oxydé $[\{Ru^{III}(NH_3)_5\}_2(\mu-pyz)]^{6+}$ ne présente qu'un faible couplage magnétique d'environ $J = -6$ cm⁻¹ [52].

Par ailleurs, des études réalisées par Meyer et coll. [53] sur des complexes dinucléaires du type $[\{Ru^{III}(bpy)_2Cl\}_2(\mu-L)]^{4+}$ (où L désigne des ligands π -accepteurs comme la pyrazine, la 4,4'-bipyridine ou le 1,2-bis(4-pyridyl)éthane) n'ont pas montré d'interactions magnétiques significatives même à très basse température. Partant de cette observation, Meyer a suggéré que l'interaction électronique rencontrée dans les complexes analogues à valence mixte se fait principalement par un mécanisme de superéchange par transfert d'électron, impliquant donc un mélange entre les orbitales $d\pi(Ru^{II})$ et $\pi^*(L)$. L'oxydation de ces systèmes en Ru^{III} - Ru^{III} entraîne une contraction et une stabilisation des orbitales $d\pi$ du ruthénium(III), augmentant ainsi la différence d'énergie entre les orbitales $d\pi(Ru^{III})$ et $\pi^*(L)$, d'où la très faible interaction d'échange magnétique observée.

Les ligands ponts de type π -accepteurs ne sont donc pas de bons vecteurs d'interaction magnétique pour des complexes dinucléaires Ru^{III} - Ru^{III} .

Cette constatation a conduit Crutchley et coll. [54, 55] à choisir des ligands pontants π -donneurs, avec un système π très délocalisé sur l'ensemble de la molécule, comme le dicyanamidobenzène et ses dérivés, dans des complexes du type $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-L})]^{4+}$.

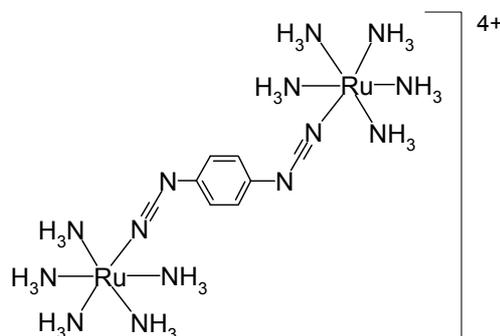


Figure I-19 : Complexe $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-dicyd})]^{4+}$

Ces complexes présentent des couplages électroniques relativement élevés de l'ordre de 0,10-0,12 eV sous leur forme à valence mixte ($[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-L})]^{3+}$) mais surtout des couplages magnétiques sans précédent sous leur forme homovalente paramagnétique, le paramètre J variant entre -120 et -800 cm^{-1} pour une distance $R_{\text{MM}} = 13,2 \text{ \AA}$ et certains complexes étant même diamagnétiques ($|J| > 800 \text{ cm}^{-1}$, cf. Tableau I-1). Cela a été expliqué par un fort mélange des orbitales $d\pi$ du Ru(III) avec la HOMO π du ligand pontant favorisant un mécanisme de superéchange par transfert de trou.

Tableau I-1 : Constantes de couplage électronique V_{ab} dans les formes à valence mixte ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$) et constantes de couplage magnétique J dans les formes homovalentes paramagnétiques ($\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$) pour quelques complexes dinucléaires étudiés par Crutchley et coll. [16, 54-58].

Complexe	V_{ab} (eV) (espèce $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$)	$ J $ (cm^{-1}) (espèce $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$)
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-dicyd})]^{n+}$	0.115	$200^{\text{a}}\text{-}800^{\text{b}}$
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-Me}_2\text{dicyd})]^{n+}$	0.113	$\geq 800^{\text{b,e}}$
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-Cl}_2\text{dicyd})]^{n+}$	0.116	192^{c}
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-Cl}_4\text{dicyd})]^{n+}$	0.096	124^{c}
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\}_2(\mu\text{-dicyd})]^{n+}$	0.120	$\geq 800^{\text{d,e}}$
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-dicyd})]^{n+}$	0.095	$\geq 800^{\text{b,e}}$
$[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-dicyd})]^{n+}$	0.57	pas de mesure de J

^acontre ion TsO^- ; ^bcontre ion ClO_4^- ; ^ccontre ion Cl^- ; ^dcontre ion PF_6^- ; ^ecomplexe diamagnétique jusqu'à 300 K.

Il semble donc que ces ligands de type dicyanamide soient des ligands de choix quant à leur aptitude à transmettre efficacement aussi bien l'interaction électronique dans les systèmes $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ que l'interaction magnétique dans les systèmes $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$.

D'autres complexes, dans lesquels les ligands ancillaires NH_3 sont remplacés par des polypyridines, ont également été étudiés par Crutchley et coll. [56-58] (cf. Tableau I-1). En particulier, le complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-dicyd})]^{3+}$ (Figure I-20) semble être un système complètement délocalisé (classe III) avec un couplage électronique très fort : $V_{\text{ab}} = 0,57 \text{ eV}$ [57]. Malheureusement, on ne dispose pas de mesure du paramètre J pour ce système pour des raisons de stabilité du complexe totalement oxydé $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$.

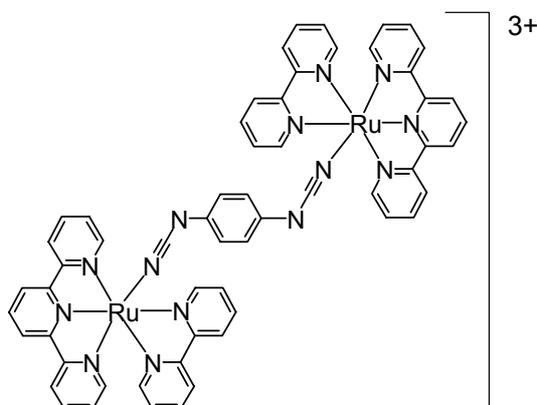


Figure I-20 : Complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-dicyd})]^{3+}$

Elodie Sondaz s'est donc inspirée de ce travail pour synthétiser une famille de complexes dinucléaires (Figure I-21) : le système $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})]$, qui présente le plus fort couplage électronique, a été choisi. Cependant, son travail de thèse [59, 60] a montré que dans cette famille de complexes, le ligand pontant est oxydé avant le métal, rendant donc impossible l'accès aux complexes $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ et $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$.

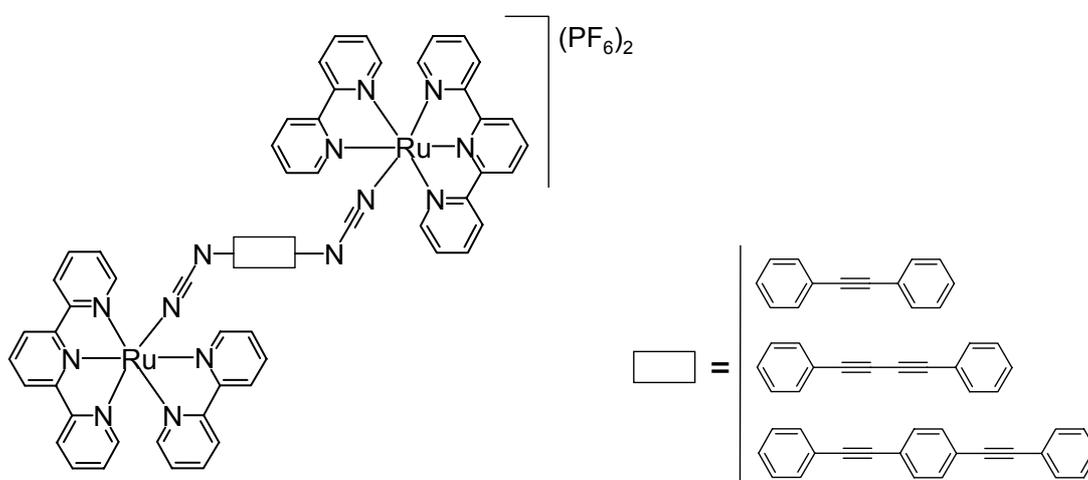


Figure I-21 : Complexes dinucléaires $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-L})][\text{PF}_6]_2$ (où L est un ligand de type dicyanamide) synthétisés par Elodie Sondaz.

Pour remédier à ce problème, le remplacement du ligand ancillaire bipyridine (π -accepteur) par un ligand acétylacétonate (donneur) a été envisagé afin d'abaisser le potentiel d'oxydation du métal. Cela s'est révélé très prometteur, il a été montré que cette fois, l'oxydation du Ru^{II} en Ru^{III} avait bien lieu avant l'oxydation du ligand cyanamide [59].

Le travail qui est présenté ici s'inscrit dans la continuité de cette étude. Nous avons envisagé dans un premier temps la synthèse d'une famille de complexes dinucléaires [$\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu-L)$] où L est un ligand pontant de type dicyanamide. Nous verrons par la suite la nécessité de modifier le ligand acétylacétonate en substituant ses groupements méthyles par des groupements *tert*-butyles, conduisant ainsi à une nouvelle série de complexes du type [$\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-L)$] (où thd⁻ = 2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionate).

Bibliographie du chapitre I

- [1] Moore, G. "Cramming more components into integrated circuits", *Electronics* **1965**, 38, (8).
- [2] www.intel.com/technology/silicon/mooreslaw/.
- [3] Aviram, A. and Ratner, M.A. "Molecular rectifiers", *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277-283.
- [4] Moresco, F., Meyer, G., Rieder, K.H., Tang, H., Gourdon, A. and Joachim, C. "Conformational Changes of Single Molecules Induced by Scanning Tunneling Microscopy Manipulation: A Route to Molecular Switching", *Phys. Rev. Letters* **2001**, 86, 672-675.
- [5] Ondarçuhu, T., Joachim, C. and Gerdes, S. "Co-planar carbon nanotube hybrid molecular transistors fabricated in parallel", *Europhys. Lett.* **2000**, 52, 178-184.
- [6] Metzger, R.M., Chen, B., Hopfner, U., Lakshmikantham, M.V., Vuillaume, D., Kawai, T., Wu, X., Tachibana, H., Hughes, T.V., Sakurai, H., Baldwin, J.W., Hosch, C., Cava, M.P., Brehmer, L. and Ashwell, G.J. "Unimolecular Electrical Rectification in Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide", *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, (43), 10455-10466.
- [7] Joachim, C. and Gimzewski, J.K. "An electromechanical amplifier using a single molecule", *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 265, 353-357.
- [8] Joachim, C., Launay, J.-P. and Compano, R. "Des molécules à calcul", *La Recherche* **2001**, (347), 26-32.
- [9] Rousset, V., Joachim, C., Rousset, B. and Fabre, N. "Fabrication of Co-planar Metal-Insulator-Metal Nanojunction with a gap lower than 10 nm", *J. Phys. III* **1995**, 5, 1983-1989.
- [10] Joachim, C. and Gimzewski, J. "Analysis of the low voltage I-V Characteristic of a single C₆₀ Molecule", *Europhys. Lett.* **1995**, 30, 409-414.
- [11] Langlais, V.J., Schlittler, R.R., Tang, H., Gourdon, A., Joachim, C. and Gimzewski, J.K. "Spatially Resolved Tunneling along a Molecular Wire", *Phys. Rev. Letters* **1999**, 83, (14), 2809-2812.
- [12] Creager, S., Yu, C.J., Bamdad, C., O'Connor, S., MacLean, T., Lam, E., Chong, Y., Olsen, G., Luo, J., Gozin, M. and Kayyem, J.F. "Electron Transfer at Electrodes through Conjugated "Molecular Wire" Bridges", *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1059-1064.
- [13] Hortholary, C., Minc, F., Coudret, C., Bonvoisin, J. and Launay, J.-P. "A new redox site as an alternative to ferrocene to study electron transfer in self-assembled monolayers", *Chem. Commun.* **2002**, (17), 1932-1933.
- [14] Creutz, C. "Mixed Valence Complexes of d^5 - d^6 Metal Centers", *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1-73.
- [15] Crutchley, R.J. "Intervalence charge transfer and electron exchange studies of dinuclear ruthenium complexes", *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 273-325.

- [16] Launay, J.-P. "Long-distance intervalence electron transfer", *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 386-397.
- [17] Marcus, R.A. "On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I", *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966-978.
- [18] Marcus, R.A. "On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. II. Applications to Data on the Rates of Isotopic Exchange Reactions", *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 867-871.
- [19] Marcus, R.A. "On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. III. Applications to Data on the Rates of Organic Redox Reactions", *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 872-877.
- [20] Hush, N.S. "Intervalence-Transfer Absorption. Part 2. Theoretical Considerations and Spectroscopic Data", *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391-444.
- [21] Robin, M.B. and Day, P. "Mixed valence chemistry. A survey and classification", *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247-422.
- [22] Sutin, N. "Theory of Electron Transfer Reactions: Insights and Hindsight", *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 441-498.
- [23] Kaim, W. and Kasack, V. "Stability rules for d^5/d^6 mixed-valent dimers. Effects from the donor/acceptor capability of the metal (ruthenium vs osmium) and from the occupancy of the mediating ligand orbital (LUMO vs HOMO)", *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, (23), 4696-4699.
- [24] McConnell, H.M. "Intramolecular Charge Transfer in Aromatic Free Radicals", *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 508-515.
- [25] Joachim, C. "Ligand-length dependence of the intramolecular electron transfer through-bond coupling parameter", *Chem. Phys.* **1987**, *116*, 339-349.
- [26] Joachim, C., Launay, J.-P. and Woitellier, S. "Distance dependence of the effective coupling parameters through conjugated ligands of the polyene type", *Chem. Phys.* **1990**, *147*, 131-141.
- [27] Hush, N.S. "Distance Dependence of Electron Transfer Rates", *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135-157.
- [28] Ribou, A.-C., Launay, J.-P., Takahashi, K., Nihira, T., Tarutani, S. and Spangler, C.W. "Intervalence Electron Transfer in Pentaammineruthenium Complexes of Dipyritylpolynes, Dipyritylthiophene, and Dipyritylfuran", *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, (7), 1325-1329.
- [29] Reimers, J.R. and Hush, N.S. "Electron transfer and energy transfer through bridged systems. 4. Intermetallic coupling and electronic spectra of the bis(pentaammineruthenium) complexes of α,ω -dipyrityl trans-polyenes in deuterium oxide", *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, (19), 3686-3697.
- [30] Richardson, D.E. and Taube, H. "Determination of $E_2^\circ - E_1^\circ$ in multistep charge transfer by stationary-electrode pulse and cyclic voltammetry: application to binuclear ruthenium amines", *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, (4), 1278-1285.
- [31] Kahn, O. "Dinuclear Complexes with Predictable Magnetic Properties", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 834-850.

- [32] Tinti, F. "Interaction à longue distance entre ions cuivre(II): systèmes binucléaires à pont étendu", Thèse, Université Paris-Sud, Orsay, 1987.
- [33] Bertrand, P. "The Physical Basis", in *Application of Electron Transfer Theories to Biological Systems*, ed., Berlin Heidelberg, 1991, 3-22.
- [34] Bonvoisin, J. "Des électrons localisés aux électrons délocalisés et réciproquement." HDR, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2003.
- [35] Kramers, H.A. "L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique", *Physica* **1934**, *1*, 182-192.
- [36] Anderson, P.W. "Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction", *Phys. Rev.* **1950**, *79*, (2), 350-356.
- [37] Anderson, P.W. "New Approach to the Theory of Superexchange Interactions", *Phys. Rev.* **1959**, *115*, (1), 2-13.
- [38] Bertrand, P. "Electron transfer between biological molecules coupled by an exchange interaction", *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *113*, 104-107.
- [39] Okamura, M.Y., Isaacson, R.A. and Feher, G. "Spectroscopic and kinetic properties of the transient intermediate acceptor in reaction centers of *Rhodospseudomonas sphaeroides*", *Biochim. Biophys. Acta* **1979**, *546*, 394-417.
- [40] Nelsen, S.F., Ismagilov, R.F. and Powell, D.R. " Effects of Bridge Redox State Levels on the Electron Transfer and Optical Properties of Intervalence Compounds with Hydrazine Charge-Bearing Units", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, (8), 1924-1925.
- [41] Brunold, T.C., Gamelin, D.R. and Solomon, E.I. "Excited-State Exchange Coupling in Bent Mn(III)-O-Mn(III) Complexes: Dominance of the π/σ Superexchange Pathway and Its Possible Contributions to the Reactivities of Binuclear Metalloproteins", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8511-8523.
- [42] Felthouse, T.R. and Hendrickson, D.N. "Magnetic exchange interactions in binuclear transition-metal complexes. 17. Benzidine and p-phenylenediamine, extended aromatic diamine bridging ligands in binuclear copper(II) 2,2',2"-triaminotriethylamine and vanadyl bis(hexafluoroacetylacetonate) complexes", *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, (9), 2636-2648.
- [43] Cargill Thompson, A.M.W., Gatteschi, D., McCleverty, J.A., Navas, J.A., Rentschler, E. and Ward, M.D. "Effects of Systematic Variation in Bridging Ligand Structure on the Electrochemical and Magnetic Properties of a Series of Dinuclear Molybdenum Complexes ", *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, (9), 2701-2703.
- [44] Pardo, E., Faus, J., Julve, M., Lloret, F., Munoz, M.C., Cano, J., Ottenwaelder, X., Journaux, Y., Carrasco, R., Blay, G., Fernandez, I. and Ruiz-Garcia, R. "Long-Range Magnetic Coupling through Extended Conjugated Aromatic Bridges in Dinuclear Copper(II) Metallacyclophanes", *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, (36), 10770-10771.
- [45] Weiss, E.A., Ahrens, M.J., Sinks, L.E., Gusev, A.V., Ratner, M.A. and Wasielewski, M.R. "Making a Molecular Wire: Charge and Spin Transport through para-Phenylene Oligomers", *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, (17), 5577-5584.
- [46] Kahn, O. *Molecular Magnetism*. Wiley-VCH ed., 1993.
- [47] Kahn, O. *Structure électronique des éléments de transition*, Presses Universitaires de France ed., 1977, p. 171.

- [48] Bencini, A. and Gatteschi, D. in *EPR of Exchange Coupled Systems*, ed., 1990, 58.
- [49] Iwamura, H., Koga, N. and Matsuda, K. "Studies of the electronic structure of polyradicals by means of their magnetic properties", *Pure & Appl. Chem.* **1998**, *70*, (10), 1953-1960.
- [50] Creutz, C. and Taube, H. "A Direct approach to measuring the Franck-Condon barrier to electron transfer between metal ions", *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, (14), 3988-3989.
- [51] Creutz, C. and Taube, H. "Binuclear complexes of ruthenium ammines", *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, (4), 1086-1094.
- [52] Fürholz, U., Bürgi, H.B., Wagner, F.E., Stebler, A., Ammeter, J.H., Krausz, E., Clark, R.J.H., Stead, M.J. and Ludi, A. "The Creutz-Taube complex revisited", *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, (1), 121-123.
- [53] Johnson, E.C., Callahan, R.W., Eckberg, R.P., Hatfield, W.E. and Meyer, T.J. "Ligand-bridged complexes of ruthenium(III). Magnetic properties of ligand-bridged, dimeric and pyrazine-bridged, polymeric complexes", *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, (3), 618-623.
- [54] Aquino, M.A.S., Lee, F.L., Gabe, E.J., Bensimon, C., Greedan, J.E. and Crutchley, R.J. "Superexchange metal-metal coupling in dinuclear pentaammineruthenium complexes incorporating a 1,4-dicyanamidobenzene dianion bridging ligand", *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, (13), 5130-5140.
- [55] Naklicki, M.L., Evans, C.E.B. and Crutchley, R.J. "Metal-metal coupling elements of mixed-valence pentaammineruthenium dimers: The hole-transfer superexchange case", *J. Mol. Struct.* **1997**, *405*, (1), 87-92.
- [56] Rezvani, A.R., Bensimon, C., Crompton, B., Reber, C., Greedan, J.E., Kondratiev, V.V. and Crutchley, R.J. "Inner Coordination Sphere Control of Metal-Metal Superexchange in Ruthenium Dimers", *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, (15), 3322-3329.
- [57] Rezvani, A.R., Evans, C.E.B. and Crutchley, R.J. "Strong Metal-Metal Coupling in a Dinuclear Terpyridinebipyridineruthenium Mixed-Valence Complex Incorporating the Bridging Ligand 1,4-Dicyanamidobenzene Dianion", *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, (18), 4600-4604.
- [58] Evans, C.E.B., Yap, G.P.A. and Crutchley, R.J. "Comparison of Hole-Transfer Superexchange in Dinuclear Mixed-Valence Ruthenium Complexes", *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, (24), 6161-6167.
- [59] Sondaz, E. "Synthèses et caractérisations de complexes Ruthénium-cyanamides: composés modèles pour l'étude de la communication électronique", Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2001.
- [60] Sondaz, E., Gourdon, A., Launay, J.-P. and Bonvoisin, J. "(Bipyridine)(terpyridine)(4-iodophenylcyanamide)ruthenium(II) complex: crystallography, electronic absorption spectroscopy, cyclic voltammetry and EPR measurements", *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316*, 79-88.

Chapitre II : Ligands phénylcyanamides

Dans ce deuxième chapitre, nous abordons la synthèse et l'étude des ligands monocyanamides et dicyanamides intervenant dans les complexes mononucléaires et dinucléaires étudiés dans les chapitres suivants. Il sera en effet intéressant de comparer les propriétés des ligands libres à celles des ligands coordonnés afin de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques des complexes.

A- Synthèse

Les ligands libres de type monocyanamide et dicyanamide ont d'abord été synthétisés sous leur forme protonée neutre.

1) Synthèse des ligands monocyanamides

a) Synthèse du 4-iodophénylcyanamide

Le 4-iodophénylcyanamide (IpcydH, 1H) est synthétisé en deux étapes à partir de la 4-iodoaniline (cf. Schéma II-1) selon un protocole décrit dans la littérature [1].

- Dans la première étape, deux solutions de chlorure de benzoyle et de 4-iodoaniline dans l'acétone sont additionnées successivement goutte à goutte à une solution de thiocyanate d'ammonium dans l'acétone au reflux. Le dérivé thiourée **A**, intermédiaire de synthèse, est obtenu avec un rendement de 78%.

- Au cours de la deuxième étape, le dérivé thiourée **A** est hydrolysé dans de la soude à reflux puis désulfuré à 65°C par addition d'acétate de plomb conduisant ainsi à Ipcyd⁻. Le précipité noir de sulfure de plomb formé est éliminé par filtration puis Ipcyd⁻ est protoné à 0°C par ajout d'acide acétique. Le 4-iodophénylcyanamide (IpcydH, 1H), insoluble dans l'eau, est obtenu sous la forme d'un précipité floconneux blanc avec un rendement de 81%.

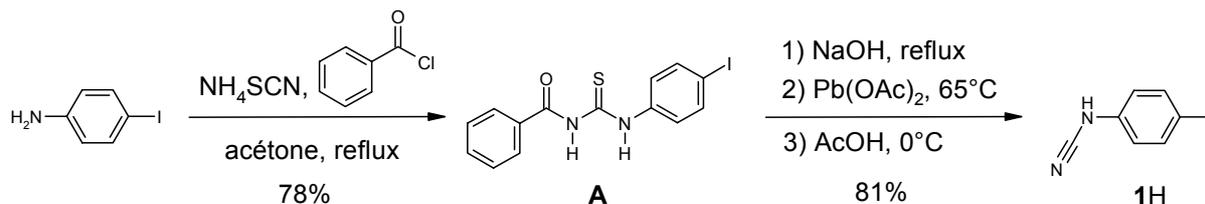


Schéma II-1 : Synthèse du ligand IpcydH (1H).

b) Synthèse des ligands monocyanamides dérivés

Pour les autres ligands de type monocyanamide, la stratégie de synthèse utilisée (cf. Schéma II-2) est la même que pour les complexes mononucléaires possédant ces mêmes ligands sous leur forme anionique déprotonée et sera discutée au Paragraphe III-A-2-c).

Le 4-(3-hydroxy-3-méthylbutynyl)phénylcyanamide (hmbpcydH, **2H**) est formé par un couplage croisé de type Sonogashira [2] entre le 4-iodophénylcyanamide (IpcydH, **1H**) et le 2-méthylbut-3-yn-2-ol dans des conditions classiques : catalyseurs au palladium ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) et au cuivre (CuI) en présence d'une amine, la pipéridine. Dans ces conditions basiques, le produit brut est obtenu sous la forme déprotonée hmbpcyd⁻ mais il est reprotoné lors de la purification par chromatographie sur colonne de silice.

Le 4-éthynylphénylcyanamide (epcydH, **3H**) est ensuite obtenu par déprotection de hmbpcydH (**2H**) par le tertibutanolate de potassium dans le DMF suivie d'un traitement à l'acide acétique pour reprotoner epcyd⁻ formé en milieu basique.

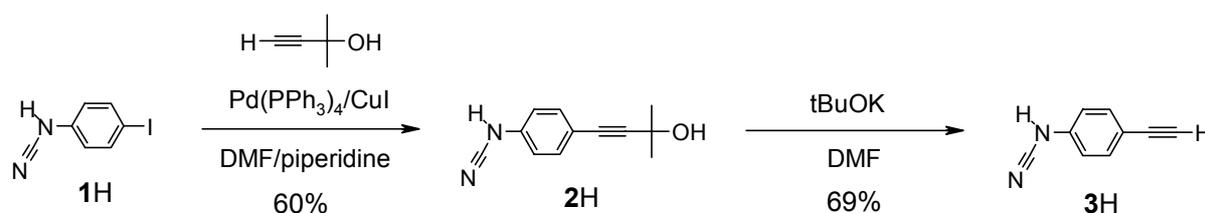


Schéma II-2 : Synthèse des ligands libres monocyanamides **2H** et **3H** sous leur forme protonée.

2) Synthèse des ligands dicyanamides

a) Synthèse du 1,4-dicyanamidobenzène

Le ligand libre 1,4-dicyanamidobenzène (dicydH₂, **4H₂**) est synthétisé à partir de la 1,4-phénylènediamine selon un mode opératoire décrit par Crutchley et coll. [3] analogue à celui de la synthèse du 4-iodophénylcyanamide (cf. Schéma II-3).

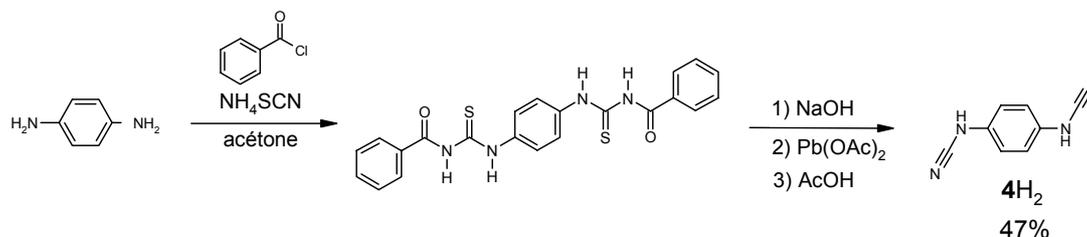


Schéma II-3 : Synthèse de dicydH₂ (**4H₂**).

b) Synthèse du 4,4'-dicyanamidobiphenyle

Le ligand 4,4'-dicyanamidobiphenyle (dcbpH₂, **5H₂**) est synthétisé à partir de la benzidine selon un protocole décrit dans la littérature [4] similaire à celui de la synthèse du ligand 4-iodophénylcyanamide (cf. Schéma II-4).

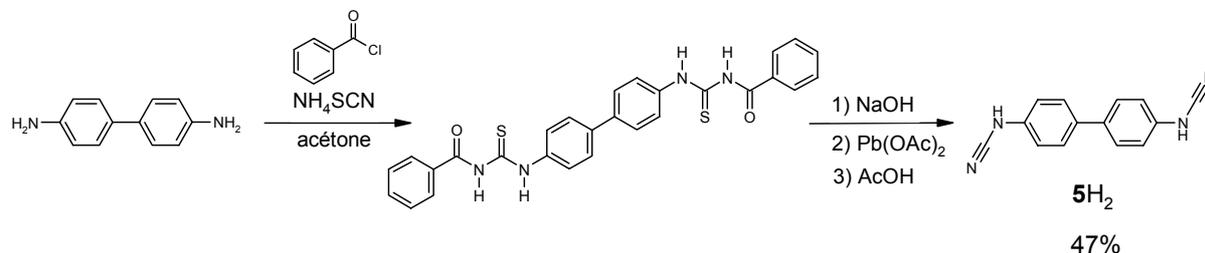


Schéma II-4 : Synthèse de dcbpH₂ (5H₂).

c) Synthèse des ligands dicyanamides plus longs

Les autres ligands de type dicyanamide ont été synthétisés par des réactions de couplage à partir des ligands monocyanamides **1H** et **3H**. La stratégie de synthèse utilisée est la même que pour les complexes dinucléaires possédant ces mêmes ligands (sous leur forme anionique déprotonée) et sera discutée au Paragraphe III-A-3).

Le bis(4-cyanamidophényl)diacétylène (bcpdaH₂, **6H₂**) a été synthétisé par un homocouplage de type Glaser [5] entre deux epcydH (**3H**) :

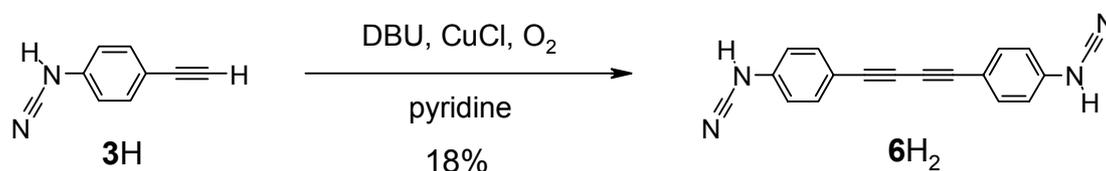


Schéma II-5 : Synthèse de bcpdaH₂ (6H₂).

Le 9,10-bis(4-cyanamidophényléthynyl)anthracène (bcpeaH₂, **7H₂**) a pu être obtenu par un couplage croisé de type Sonogashira [2] entre IpcydH (**1H**) et le 9,10-diéthynylantracène. Ce dernier est préparé in situ par déprotection du 9,10-bis(3-hydroxy-3-méthylbutynyl)anthracène (**8**) par le tertiobutanolate de potassium. Cette synthèse « one-pot » (déprotection du dialcynes puis couplage avec IpcydH) permet de libérer lentement le 9,10-diéthynylantracène relativement instable dans le milieu réactionnel [6].

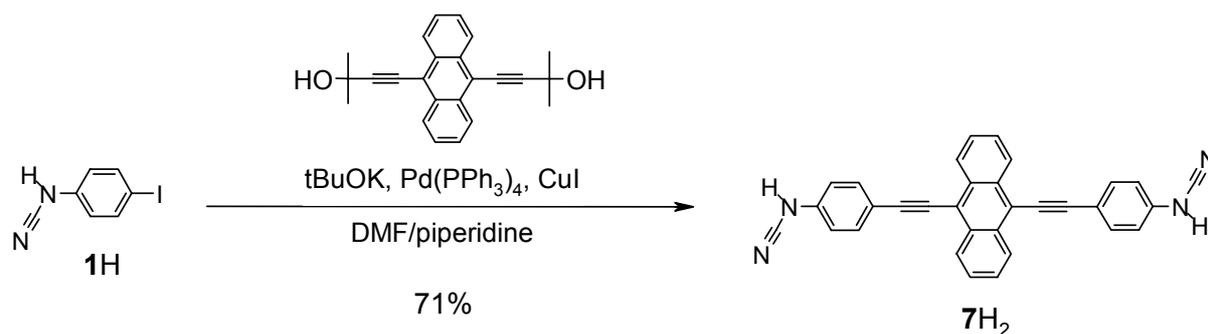


Schéma II-6 : Synthèse de *bcpcaH₂* (**7H₂**).

3) Synthèse des ligands phénylcyanamides sous leur forme déprotonée anionique

Dans les complexes des ligands monocyanamides ou dicyanamides étudiés dans les chapitres suivants, ces derniers sont présents sous leur forme déprotonée anionique. Les propriétés des ligands coordonnés seront donc plus directement comparables à celles de ces mêmes ligands libres sous leur forme déprotonée anionique.

La même procédure, initialement décrite par Crutchley [3, 7], a été utilisée pour tous les ligands mono- et dicyanamides : le ligand est d'abord déprotoné en milieu basique puis précipité sous forme de sel d'arsonium par ajout de chlorure de tétraphénylarsonium (cf. Schéma II-7). Le tétraphénylarsonium a été choisi car c'est un gros cation non coordinant. Les rendements obtenus varient entre 65% et 78% selon les composés. Le sel du dianion 1,4-dicyanamidobenzène, très instable, est cependant obtenu avec un rendement bien plus faible (20%).

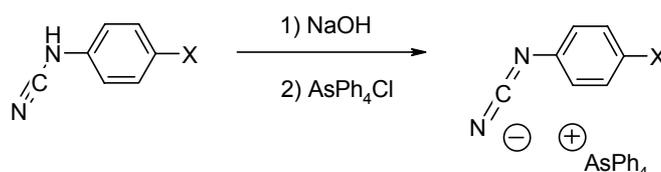


Schéma II-7 : Synthèse des ligands libres phénylcyanamides sous leur forme déprotonée.

4) Synthèse des dérivés de l'anthracène

Le 9,10-bis(3-hydroxy-3-méthylbutynyl)anthracène (**8**) et le 9,10-bis(triméthylsilyléthynyl)-anthracène (**9**) sont deux formes protégées du 9,10-diéthynylantracène (**10**). Ils ont été synthétisés par une réaction de couplage croisé de type Sonogashira entre le 9,10-dibromoanthracène et le 2-méthylbut-3-yne-2-ol ou le triméthylsilylacétylène respectivement.

On aurait pu envisager d'effectuer ce couplage sur le 9,10-diidoanthracène, plus réactif, mais celui-ci n'est pas commercial et sa synthèse est délicate (synthèse en deux étapes à partir du dibromoanthracène : formation du 9,10-dilithioanthracène puis iodation) [8].

Des protocoles expérimentaux ont été proposés par Kobayashi [9] pour le 9,10-bis(triméthylsilyléthynyl)-anthracène et par MacBride [10] pour le 1,4-bis(3-hydroxy-3-méthylbutynyl)benzène. Ils nécessitent un chauffage à reflux de 4 à 16 heures et les rendements ne sont pas toujours reproductibles.

Nous avons donc adapté ces conditions réactionnelles classiques à une synthèse sous micro-ondes. Le temps de réaction est ainsi bien plus court (10 à 15 minutes) et le brut de réaction obtenu plus propre, ce qui facilite beaucoup la purification. Le 9,10-bis(3-hydroxy-3-méthylbutynyl)anthracène (**8**) et le 9,10-bis(triméthylsilyléthynyl)-anthracène (**9**) ont ainsi été obtenus avec de très bons rendements de 85% et 94% respectivement (Schémas II-8 et II-9).

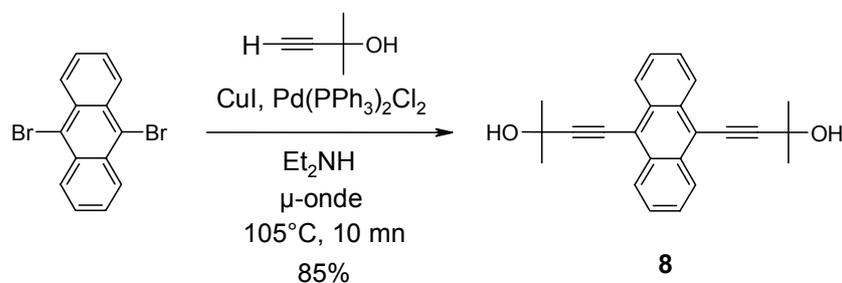


Schéma II-8 : Synthèse du 9,10-bis(3-hydroxy-3-méthylbutynyl)anthracène (8)

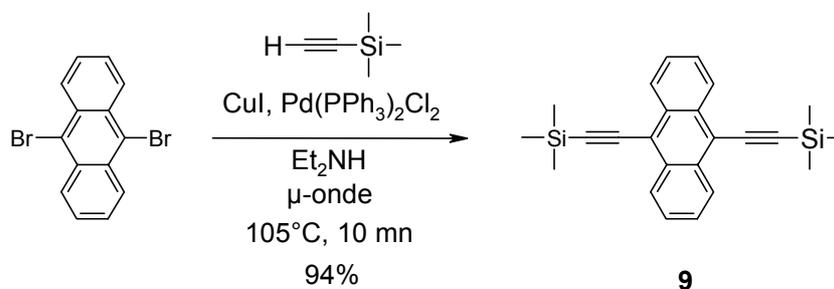


Schéma II-9 : Synthèse du 9,10-bis(triméthylsilyléthynyl)anthracène (9)

Le 9,10-diéthynylantracène (**10**) a ensuite été obtenu par déprotection du 9,10-bis(triméthylsilyléthynyl)anthracène (**9**) par de l'hydroxyde de potassium dans un mélange méthanol / éther. Ce mélange a été choisi pour des raisons de solubilité : le 9,10-bis(triméthylsilyléthynyl)anthracène est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'éther. Par contre l'hydroxyde de potassium est soluble dans l'eau mais pas dans l'éther, il doit donc être ajouté en solution dans l'eau. L'ajout de méthanol, miscible à l'eau et à l'éther, permet de solubiliser les deux réactifs à la fois.

Ce composé étant relativement instable, il a été utilisé sans purification dans les couplages de Sonogashira et assez rapidement après sa synthèse.

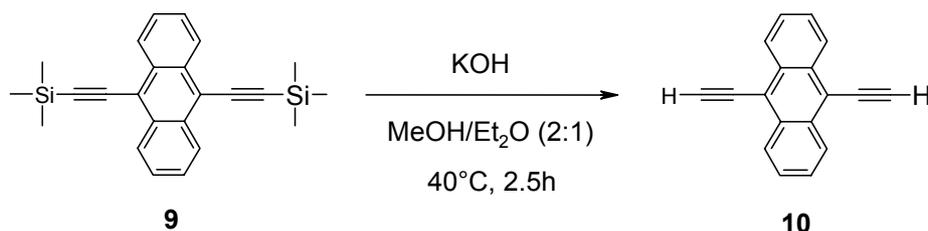


Schéma II-10 : Synthèse du 9,10-diéthynylantracène (10)

B- Caractérisations

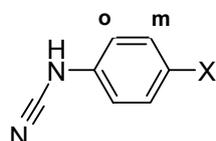
1) RMN

Les ligands phénylcyanamides ont été caractérisés par RMN ^1H dans différents solvants selon leur solubilité. Le tableau II-1 regroupe les déplacements chimiques des deux protons caractéristiques H_o et H_m . On remarque que ces protons sont blindés lorsque les ligands sont déprotonés. Le groupe cyanamide déprotoné est en effet plus mésomère donneur que le groupe cyanamide protoné.

Le ligand 1,4-dicyanamidobenzène (dicydH_2) est un cas particulier : la molécule présente un centre de symétrie sur le phényle, les quatre protons de ce groupement sont donc équivalents, on observe un seul pic (singulet) dans la région aromatique.

Tableau II-1 : RMN ^1H des ligands phénylcyanamides : déplacements chimiques en ppm.

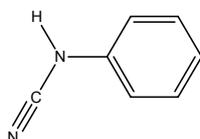
Composé	lpcydH (1H)	hmbpcydH (2H)	epcydH (3H)	dicydH ₂ (4H ₂)	bcpdaH ₂ (6 H ₂)	bcpeaH ₂ (7 H ₂)
Solvant	CD ₂ Cl ₂	CD ₂ Cl ₂	CD ₂ Cl ₂	d ⁶ -acétone	d ⁶ -acétone	d ⁶ -acétone
H _o	6.85	7.00	7.03		7.11	7.22
H _m	7.69	7.44	7.52	7.07	7.60	7.89
dcbpH ₂ (5 H ₂)	lpcyd ⁻ (1 ⁻)	hmbpcyd ⁻ (2 ⁻)	epcyd ⁻ (3 ⁻)	dicyd ²⁻ (4 ²⁻)	bcpda ²⁻ (6 ²⁻)	bcpea ²⁻ (7 ²⁻)
d ⁶ -DMSO	CD ₂ Cl ₂	CD ₂ Cl ₂	CD ₂ Cl ₂	CD ₂ Cl ₂	CD ₂ Cl ₂	CD ₂ Cl ₂
	7.02	6.56	6.66	6.67		6.65
	7.61	7.15	6.99	7.08	7.37	7.39



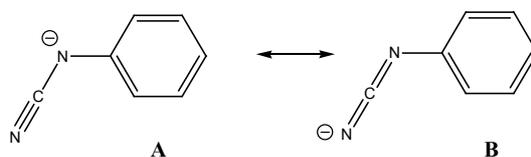
2) IR

L'étude des vibrations d'étirement du groupe cyanamide peut fournir des informations, leur énergie étant très sensible aux modifications de structure du ligand (protonation, coordination, degré d'oxydation du métal). Ces vibrations se situent dans la zone 2000-2500 cm^{-1} , particulièrement intéressante puisque ces vibrations sont seules à y résonner avec éventuellement les vibrations d'étirement des triples liaisons carbone-carbone.

La vibration ν_{NCN} des ligands cyanamides libres protonés se situe entre 2220 et 2240 cm^{-1} (cf. Tableau II-2), ce qui est proche des vibrations d'élongation des triples liaisons $\text{C}\equiv\text{N}$ des nitriles (2220-2260 cm^{-1}) [11]. La liaison carbone-azote terminale a donc un fort caractère de triple liaison et on peut représenter le groupement cyanamide comme suit :



Dans le cas des ligands cyanamides déprotonés, deux paires d'électrons non liantes sont délocalisées dans un système π à trois atomes et on peut envisager deux formes de résonance **A** et **B** [12] :



Les ligands libres déprotonés présentent une vibration ν_{NCN} entre 2070 et 2120 cm^{-1} (cf. Tableau II-2), plus proche de celle des carbodiimides (2100-2150 cm^{-1} [12, 13]), suggérant une contribution plus importante de la forme **B**. Les deux doubles liaisons carbone-azote ont donc un caractère double et la charge négative est portée par l'azote terminal.

Tableau II-2 : Vibrations ν_{NCN} (cm^{-1}) des ligands cyanamides

Ligand	protoné libre	déprotoné libre
Ipcyd (1)	2228	2094
hmbpcyd (2)	2227	2104-2116
epcyd (3)	2230	2090-2103
dicyd (4)	2239	2072 (2089 ^a)
dcbp (5)	2225 (2224 ^b)	2088 ^b
bcpda (6)	2227	2114
bcpea (7)	2220	2099
bcpeb [*]	2223 ^c	2099 ^c

^{*}bcpeb = 1,4-bis(4-cyanamidophényléthynyl)benzène; ^a Ref : [14]; ^b Ref : [4]; ^c Ref : [15].

3) Electrochimie

Les voltamétries cycliques des sels de tétraphénylarsonium des ligands dérivés phénylcyanamides déprotonés anioniques ont été réalisées dans le diméthylformamide (DMF) ou le dichlorométhane (DCM). Les données sont rassemblées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3: Données électrochimiques, vs ECS, 0.1M TBAH, 0.1 V/s.

Composés	Potentiels d'oxydation (V)
[AsPh ₄][1] ^a	0.50 ^{irr}
[AsPh ₄][1] ^{b,d}	0.44 ^{irr}
[AsPh ₄][2] ^a	0.48 ^{irr}
[AsPh ₄][3] ^a	0.53 ^{irr}
[AsPh ₄] ₂ [4] ^b	-0.43 ^{rev} – 0.18 ^{rev}
[AsPh ₄] ₂ [4] ^{c,d}	-0.47 ^{rev} – 0.21 ^{rev}
[AsPh ₄] ₂ [5] ^{c,e}	0.31 ^{rev} – 0.54 ^{rev}
[AsPh ₄] ₂ [6] ^a	0.49 ^{irr}
[AsPh ₄] ₂ [7] ^a	0.47 ^{irr} – 1.39 ^{irr}
[AsPh ₄] ₂ [bcpeb] ^{*,b,f}	0.39 ^{irr}

*bcpeb = 1,4-bis(4-cyanamidophényléthynyl)benzène; ^{irr}E_a : potentiel de pic anodique; ^{rev}E_{1/2} = (E_a + E_c)/2;

^a Dans DMF; ^b Dans DCM; ^c Dans ACN; ^d Ref : [12]; ^e Ref : [4]; ^f Ref : [15].

Les sels de tétraphénylarsonium de Ipcyd⁻ (**1**⁻), hmbpcyd⁻ (**2**⁻), epcyd⁻ (**3**⁻), bcpda²⁻ (**6**²⁻), bcpea²⁻ (**7**²⁻) et bcpeb²⁻ (bcpeb = 1,4-bis(4-cyanamidophényléthynyl)benzène) présentent tous une vague irréversible en oxydation autour de 0,5 V dans le diméthylformamide et 0,4 V dans le dichlorométhane. Il a en effet été montré que l'oxydation de ce type de ligand entraîne la formation d'un radical très réactif qui se dégrade rapidement [1].

Pour le ligand bcpea²⁻, on peut remarquer également une deuxième vague irréversible à 1,39 V (cf. Figure II-1) : cette deuxième oxydation est sans doute due à la présence du noyau anthracène qui s'oxyde dans cette zone de potentiel [16].

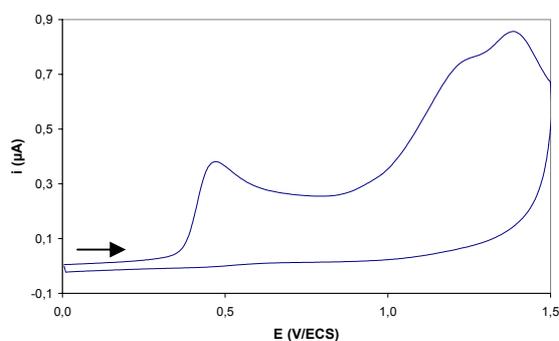


Figure II-1 : Voltamétrie cyclique de [AsPh₄]₂[bcpea] (dichlorométhane, 0.1 M TBAH, électrode de travail à disque de platine, vitesse de balayage : 0.1 V.s⁻¹, fenêtre d'étude : 0.0 → 1.5 → 0.0V)

On distingue deux cas particuliers :

- Le ligand dianionique 1,4-dicyanamidobenzène (dicyd^{2-}) présente un comportement très différent : on observe pour ce ligand deux vagues quasi-réversibles en oxydation à des potentiels beaucoup plus bas : -0,43 V et 0,18 V dans le dichlorométhane (cf. Figure II-2). Le voltamogramme est tout à fait comparable à celui obtenu dans l'acétonitrile par Crutchley et coll. [3, 12] (deux vagues réversibles à -0,47 V et 0,21 V vs ECS).

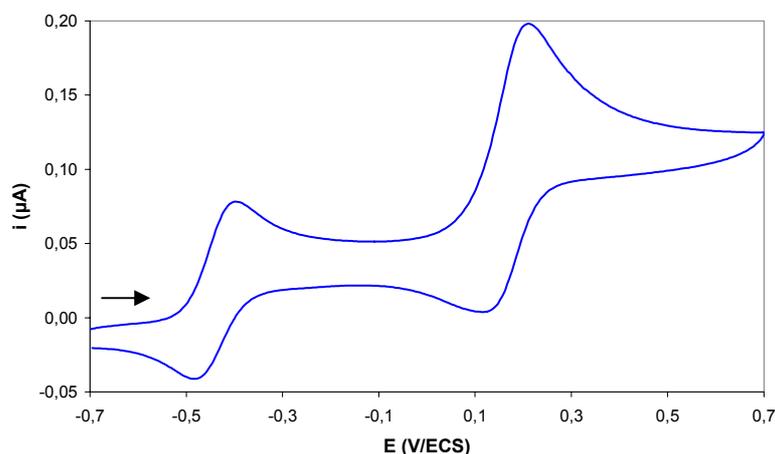
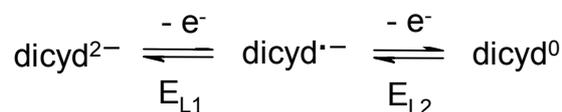


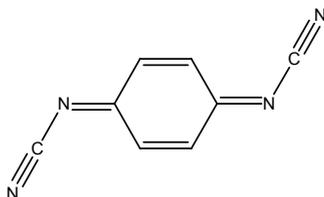
Figure II-2 : Voltamétrie cyclique de $[\text{AsPh}_4]_2[\text{dicyd}]$ (dichlorométhane, 0.1 M TBAH, électrode de travail à disque de platine, vitesse de balayage : $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, fenêtre d'étude : $-0.7 \rightarrow 0.7 \rightarrow -0.7\text{V}$)

Ces deux vagues en oxydation peuvent être attribuées aux deux couples rédox $\text{dicyd}^{2-}/\text{dicyd}^{\cdot-}$ et $\text{dicyd}^{\cdot-}/\text{dicyd}^0$:



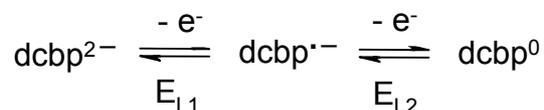
La forme réduite dianionique est très instable et s'oxyde très facilement en solution en présence de dioxygène pour former le radical anion $\text{L}^{\cdot-}$ qui a une couleur bleue intense.

La forme oxydée L^0 est le N,N'-dicyanoquinonediimine (DCNQI) :



Ses dérivés ont été utilisés pour faire des sels à transfert de charge organiques ou organométalliques. Par exemple, le sel de cuivre du radical anion du 2,5-diméthyl-N,N'-dicyanoquinonediimine présente un comportement métallique avec une conductivité de $\sigma = 500\,000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 3,5 K [17].

- Le ligand dianionique 4,4'-dicyanamidobiphényle (dcbp^{2-}) a également été étudié par Crutchley et coll. [4] dans l'acétonitrile et présente aussi deux vagues quasi-réversibles en oxydation à 0,31 et 0,54 V attribuables cette fois aux deux couples rédox $\text{dcbp}^{2-}/\text{dcbp}^{\cdot-}$ et $\text{dcbp}^{\cdot-}/\text{dcbp}^0$:



Ces potentiels sont plus élevés que ceux de dicyd^{2-} et sont comparables aux potentiels d'oxydation des autres ligands phénylcyanamides.

La réversibilité de ces deux systèmes dicyanamides semble liée à l'existence de formes quinoniques stables du produit oxydé. L'introduction de triples liaisons carbone-carbone entre les deux phényles entraîne l'irréversibilité de l'oxydation du ligand (ce qui est le cas pour bcpsda^{2-} , bcpea^{2-} et bcpeb^{2-}).

4) Spectroscopie UV-Vis

Les spectres UV-Vis des sels de tétraphénylarsonium des ligands libres Ipcyd^- (**1**), hmbpcyd^- (**2**), epcyd^- (**3**), bcpsda^{2-} (**6**²⁻), bcpea^{2-} (**7**²⁻) ont été réalisés dans le DMF (cf. Figure II-3) et les différentes absorptions sont regroupées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4: Absorptions UV-Vis-Proche IR dans le DMF

Composés	λ_{max} en nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ en $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$[\text{AsPh}_4][\mathbf{1}]$	292 (34), 326 ^{ép} (4.4)
$[\text{AsPh}_4][\mathbf{2}]$	320 (37)
$[\text{AsPh}_4][\mathbf{3}]$	324 (34)
$[\text{AsPh}_4]_2[\mathbf{6}]$	377 (74), 408 (64)
$[\text{AsPh}_4]_2[\mathbf{7}]$	296 (36), 344 (39), 560 (58)

^{ép} = épaulement

Les spectres des ligands libres monocyanamides présentent une bande d'absorption intense vers 300 nm attribuée à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. L'intensité de cette bande est quasi identique pour les trois ligands Ipcyd^- (**1**), hmbpcyd^- (**2**) et epcyd^- (**3**) ($34\text{-}37 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) mais on remarque, comme on pouvait s'y attendre, que cette bande est déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde quand le système π du ligand est plus étendu (320 et 324 nm pour hmbpcyd^- et epcyd^- respectivement contre 292 nm pour Ipcyd^-).

Le ligand dicyanamide bcpda²⁻ (**6**²⁻) montre deux bandes d'absorption à 377 et 408 nm.

Le ligand bcpea²⁻ (**7**²⁻) possède deux bandes d'absorption dans l'UV (296 et 344 nm) et une bande plus large et plus intense dans le visible qui lui donne une couleur violette (560 nm).

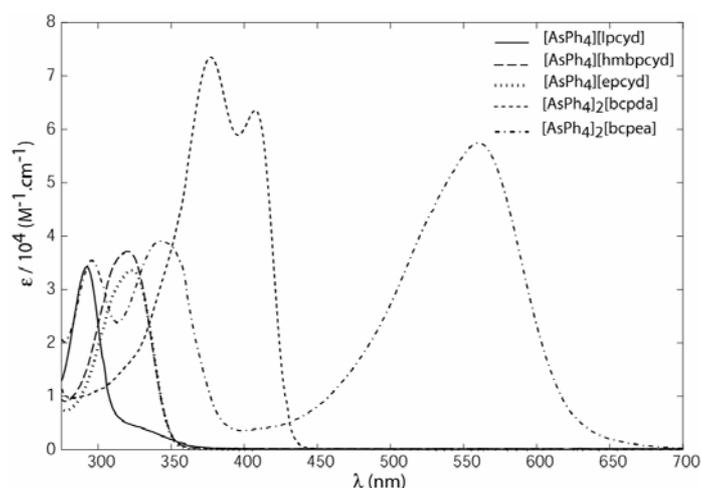


Figure II-3 : Spectres UV-Vis des sels de tétraphénylarsonium des ligands phénylcyanamides dans le DMF.

5) Etude spectroélectrochimique de [AsPh₄]₂[dicyd]

L'oxydation du ligand dicyd²⁻ étant réversible, celui-ci a pu être étudié en spectroélectrochimie UV-Vis et IR.

a) Spectroélectrochimie UV-Vis

L'oxydation de dicyd²⁻ par électrolyse dans le dichlorométhane a été suivie par spectroscopie UV-Vis (cf. Figure II-4). Les absorptions des trois espèces dicyd²⁻, dicyd^{•-} et dicyd⁰ sont rassemblées dans le Tableau II-5.

Le spectre de l'espèce réduite présente une bande d'absorption assez intense à 294 nm. Au cours de la première oxydation (dicyd²⁻ → dicyd^{•-}), on voit apparaître une bande à 362 nm et une série de trois absorptions à 573, 620 et 685 nm. Par ailleurs, la transition à 294 nm diminue. Au cours de la deuxième oxydation (dicyd^{•-} → dicyd⁰), toutes les transitions à des longueurs d'onde supérieures à 290 nm diminuent, seules les transitions à 265 et 272 nm restent présentes et d'intensité quasi constante. Les transitions entre 300 et 750 nm semblent donc être caractéristiques de l'espèce radical anion.

Tableau II-5 : Absorptions UV-Vis des différentes formes du 1,4-dicyanamidobenzène dans le DCM.

Composés	λ en nm (ε × 10 ⁻³ en M ⁻¹ .cm ⁻¹)
dicyd ²⁻	265 (6.4), 272 (7.4), 294 (13.6)
dicyd ^{•-}	265 (7.5), 272 (7.7), 293 (8.6), 362 (4.1), 573 (1.6), 620 (3.0), 685 (3.5)
dicyd ⁰	265 (8.7), 272 (7.6)

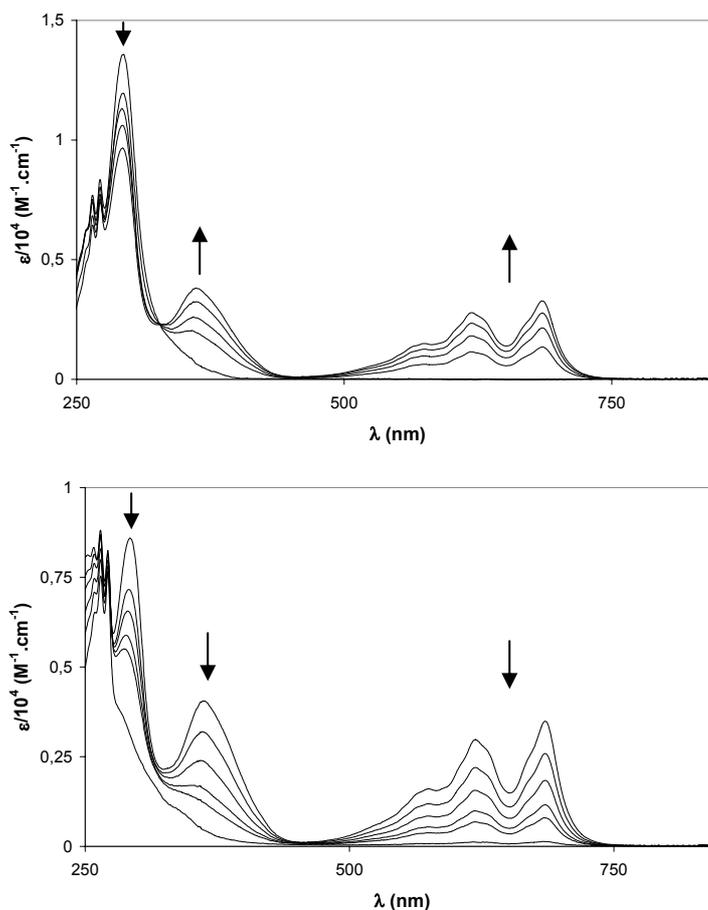


Figure II-4 : Suivi spectroélectrochimique de l'oxydation de $[AsPh_4]_2[dicyd]$ dans CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAH. En haut : 1^{ère} oxydation ($dicyd^{2-} \rightarrow dicyd^{\bullet-}$), électrolyse à 0.00 V vs. ECS. En bas : 2^{ème} oxydation ($dicyd^{\bullet-} \rightarrow dicyd^0$), électrolyse à 1.00 V vs. ECS.

b) Spectroélectrochimie IR

L'oxydation du dianion 1,4-dicyanamidobenzène a également été suivie par spectroscopie IR dans le dichlorométhane (cf. Figure II-5). Ce ligand s'oxyde très vite en solution, il est déjà partiellement oxydé pour le spectre de départ qui présente deux bandes à 2075 et 2100 cm^{-1} .

- Au cours de la première oxydation ($dicyd^{2-} \rightarrow dicyd^{\bullet-}$), la bande à 2075 cm^{-1} diminue jusqu'à sa disparition totale et la bande à 2100 cm^{-1} s'intensifie légèrement.

- Au cours de la deuxième oxydation ($dicyd^{\bullet-} \rightarrow dicyd^0$), on observe la disparition progressive de la bande à 2100 cm^{-1} et on ne voit pas d'autre bande apparaître dans la région 2000-2200 cm^{-1} .

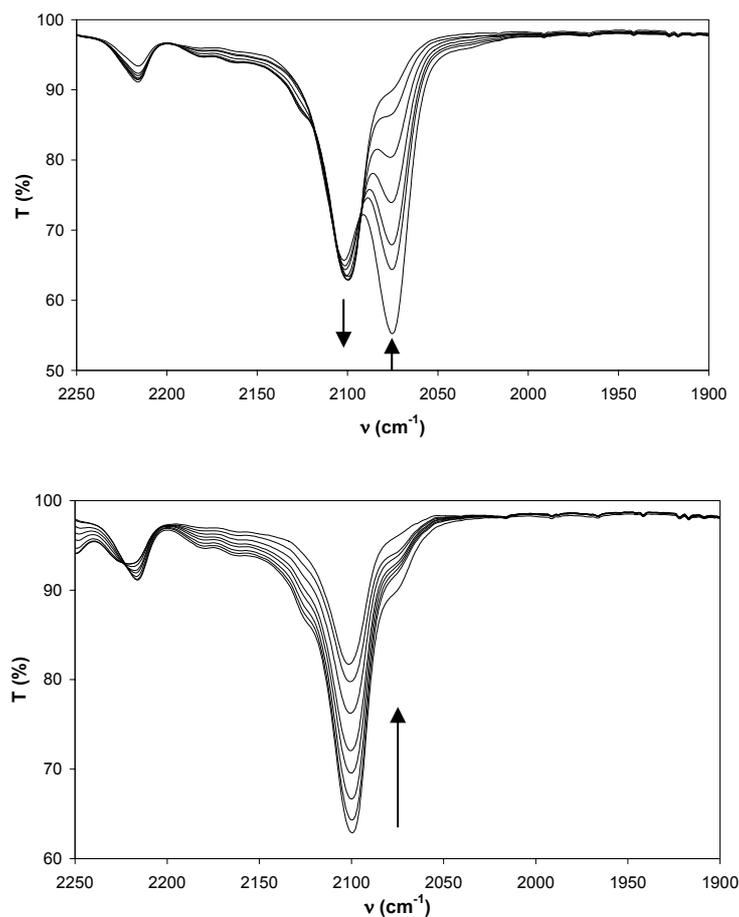


Figure II-5 : Suivi en IR de l'oxydation de $[AsPh_4]_2[dicyd]$ dans CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAH. En haut : 1^{ère} oxydation ($dicyd^{2-} \rightarrow dicyd^-$), électrolyse à 0.00 V vs. ECS. En bas : 2^{ème} oxydation ($dicyd^- \rightarrow dicyd^0$), électrolyse à 1.00 V vs. ECS.

Au cours de ces deux oxydations, on passe de la forme dicyanamidobenzène ($dicyd^{2-}$) à la forme N,N'-dicyanoquinonediimine (DCNQI, $dicyd^0$) :

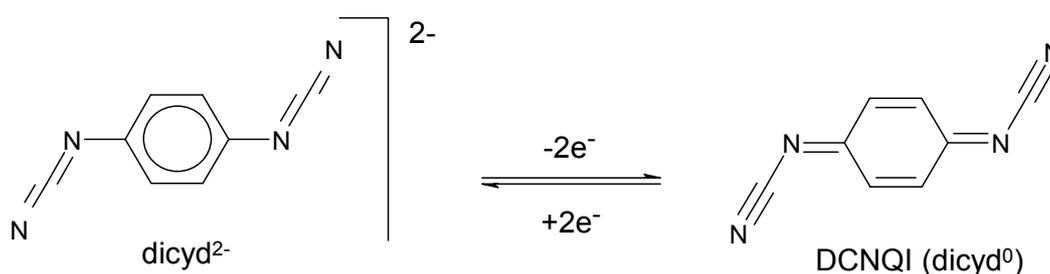


Schéma II-11 : Evolution de la structure du ligand dicyanamidobenzène après oxydation.

On a donc au départ deux groupements cyanamides qui ont un caractère carbodiimide (liaisons doubles carbone-azote) et on va vers deux groupes à caractère nitrile dans le DCNQI (liaisons triples carbone-azote). On peut donc s'attendre à une augmentation de l'énergie de la vibration ν_{NCN} au cours de l'oxydation du ligand. C'est bien ce qui est observé au cours de la

première oxydation (on passe de 2075 à 2100 cm^{-1}). Par contre, le phénomène observé au cours de la deuxième oxydation est étonnant, on s'attendrait plutôt à l'apparition d'une nouvelle bande d'énergie plus élevée correspondant à la vibration des groupements cyano du N,N'-dicyanoquinonediimine (DCNQI, dicyd⁰) vers 2170 cm^{-1} [18]. On peut se demander si l'on n'observe pas plutôt ici la dégradation du composé au cours de la deuxième oxydation ou la précipitation du DCNQI dans ce milieu.

Conclusion du chapitre II

Nous avons synthétisé une famille de ligands monocyanamides et dicyanamides présents dans les complexes mononucléaires et dinucléaires étudiés dans les chapitres suivants. L'étude des propriétés électrochimiques et spectroscopiques de ces ligands sous leur forme déprotonée va nous permettre de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques de ces complexes.

On peut retenir notamment que tous ces ligands s'oxydent irréversiblement à deux exceptions près : le 1,4-dicyanamidobenzène (dicyd²⁻) et le 4,4'-dicyanamidobiphényle (dcbp²⁻). Par ailleurs le ligand dicyd²⁻ s'oxyde à un potentiel beaucoup plus bas que les autres ce qui va avoir des conséquences particulières sur les propriétés du complexe dinucléaire [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]$ (cf. Chapitre V).

Bibliographie du chapitre II

- [1] Sondaz, E., Gourdon, A., Launay, J.-P. and Bonvoisin, J. "(Bipyridine)(terpyridine)(4-iodophenylcyanamide)ruthenium(II) complex: crystallography, electronic absorption spectroscopy, cyclic voltammetry and EPR measurements", *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316*, 79-88.
- [2] Sonogashira, K., Tohda, Y. and Hagihara, N. "A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines", *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, (50), 4467-4470.
- [3] Aquino, M.A.S., Lee, F.L., Gabe, E.J., Bensimon, C., Greedan, J.E. and Crutchley, R.J. "Superexchange metal-metal coupling in dinuclear pentaammineruthenium complexes incorporating a 1,4-dicyanamidobenzene dianion bridging ligand", *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, (13), 5130-5140.
- [4] Aquino, M.A.S., White, C.A., Bensimon, C., Greedan, J.E. and Crutchley, R.J. "A pentaammineruthenium(III) dimer with the novel bridging ligand 4,4'-dicyanamidobiphenyl dianion", *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, (11), 2201-2208.
- [5] Siemsen, P., Livingston, R.C. and Diederich, F. "Acetylenic Coupling: A Powerful Tool in Molecular Construction", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632-2657.
- [6] Fraysse, S., Coudret, C. and Launay, J.-P. "Molecular Wires Built from Binuclear Cyclometalated Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, (19), 5880-5888.
- [7] Aquino, M.A.S., Bostock, A.E. and Crutchley, R.J. "A pentaammineruthenium mixed-valence complex with 1,4-dicyanamido-2,3,5,6-tetrachlorobenzene dianion as bridging ligand: symmetry-attenuated electronic coupling between redox sites", *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, (19), 3641-3644.
- [8] Duerr, B.F., Chung, Y.S. and Czarnik, A.W. "Syntheses of 9,10-disubstituted anthracenes derived from 9,10-dilithioanthracene", *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, (9), 2120-2122.
- [9] Kobayashi, E., Jiang, J. and Furukawa, J. "Novel Conjugated Polymer Containing Anthracene Backbone: Addition Polymers of 1,4-Benzenedithiol with 9,10-Diethynylantracene and Its Conductivity", *Polym. J.* **1990**, *22*, (3), 266-273.
- [10] MacBride, J.A.H. and Wade, K. "Convenient preparation of di- and tri-ethynylbenzenes by cleavage of 2-hydroxy-2-methylbut-3-yn-4-ylbenzenes with water miscible reagents", *Synth. Commun.* **1996**, *26*, (12), 2309-2316.
- [11] Silverstein, R.M., Basler, G.C. and Morill, T.C., "Spectrométrie Infrarouge", in *Identification spectrométrique de composés organiques*, De Boeck Université ed., 1998, 91-164.
- [12] Crutchley, R.J. "Phenylcyanamide ligands and their metal complexes", *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 125-155.
- [13] King, S.T. and Strobe, J.H. "Infrared Spectra of the Argon Matrix-Isolated Cyanamide, Cyanamide-d₂, and Carbodiimide", *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, (3), 1289-1295.

- [14] Cheruiyot, L.L., Thompson, L.K., Greedan, J.E., Liu, G. and Crutchley, R.J. "Long range antiferromagnetic exchange in dinuclear copper(II) complexes containing 1,4-dicyanamidobenzene dianion bridging ligands", *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, (4), 573-580.
- [15] Sondaz, E. "Synthèses et caractérisations de complexes Ruthénium-cyanamides: composés modèles pour l'étude de la communication électronique", Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2001.
- [16] Amatore, C. and Brown, A.R. "Paired Electrosynthesis at the Femtoliter Scale: Formation of 9,10-Anthracenedione from the Oxidation of Anthracene and Reduction of Dioxygen", *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1482-1486.
- [17] Aumüller, A., Erk, P., Klebe, G., Hünig, S., Von Schutz, J.U. and Werner, H.P. "A radical-anion salt of 2,5-dimethyl-N,N'-dicyanoquinonediimine with extremely high electrical-conductivity", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, (8), 740-741.
- [18] Sugiura, K., Mikami, S., Johnson, M.T., Raebiger, J.W., Miller, J.S., Iwasaki, K., Okada, Y., Hino, S. and Sakata, Y. "Ferrimagnetic ordering of one-dimensional N,N'-dicyanoquinone diimine (DCNQI) electron transfer salts with porphyrinatomanganese(II)", *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2152-2158.

Chapitre III : Complexes mononucléaires et dinucléaires de la série [Ru(tpy)(acac)]

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude d'une première famille de complexes mononucléaires et dinucléaires [Ru(tpy)(acac)] (où tpy = 2,2':6',2''-terpyridine et acac⁻ = acétylacétonate). La synthèse de ces composés sera décrite dans une première partie. Leur caractérisation par RMN, IR, cristallographie RX, électrochimie et spectroscopie UV-Vis-PIR sera détaillée dans une deuxième partie. La troisième partie sera consacrée à l'étude spectroélectrochimique des complexes dinucléaires de cette famille.

A- Synthèses

1) Stratégie de synthèse

Pour la synthèse des complexes dinucléaires, deux stratégies sont envisageables :

- une approche classique : synthèse du ligand pontant puis complexation.
- une approche dite modulaire : synthèse de complexes mononucléaires possédant des ligands phénylcyanamides fonctionnalisés puis réaction de couplage.

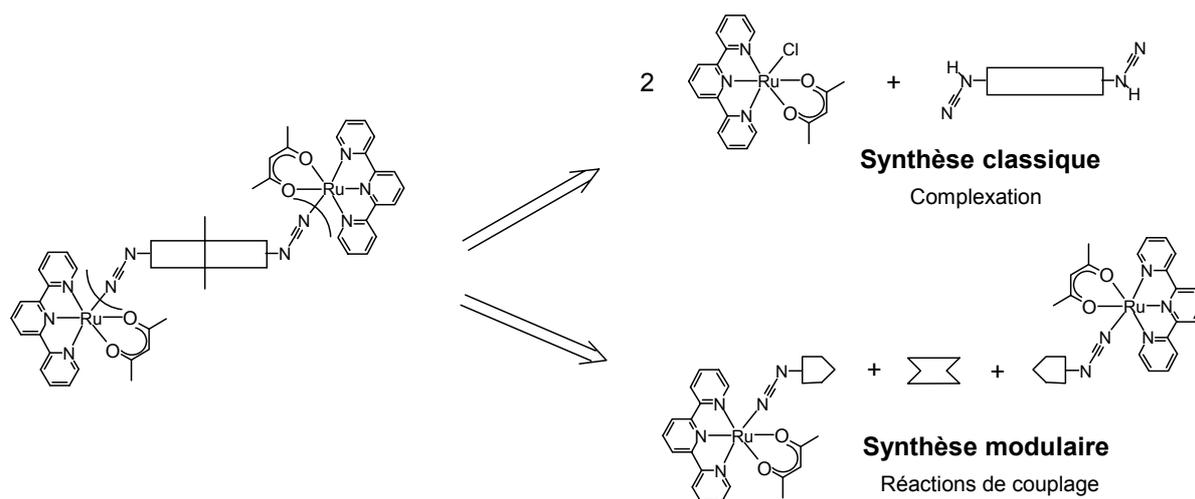


Schéma III-1 : Différentes stratégies de synthèse des complexes dinucléaires.

L'approche classique n'a pas été tentée en raison des faibles rendements obtenus liés à des difficultés de purification rencontrées lors des précédentes tentatives sur la famille [Ru(tpy)(bpy)] [1].

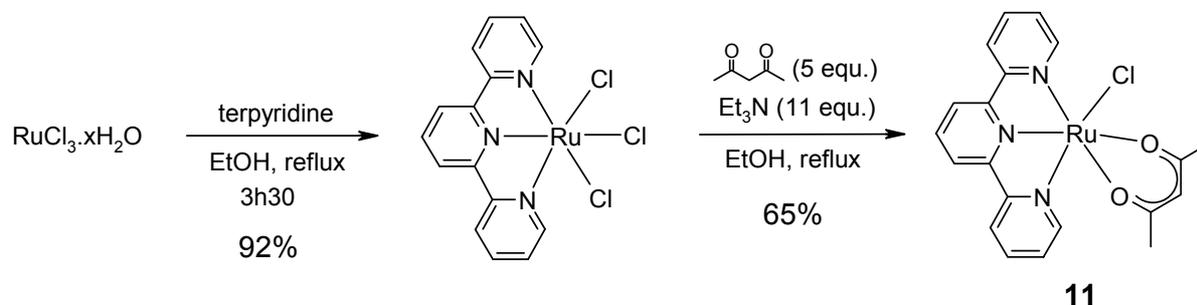
2) Synthèse des complexes mononucléaires

a) Synthèse du complexe précurseur [Ru(tpy)(acac)Cl]

Le complexe [Ru(tpy)(acac)Cl] (**11**) est un bon précurseur pour obtenir des complexes mononucléaires ou dinucléaires du type [Ru(tpy)(acac)(L)] ou [$\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu-L')$] où L est un ligand monocyanamide et L' un ligand dicyanamide. Le ligand chlorure est en effet facile à éliminer pour le remplacer par un ligand comportant le groupe cyanamide. La synthèse s'effectue en deux étapes à partir du chlorure de ruthénium(III) (cf. Schéma III-2):

- La première étape, qui correspond à la complexation de la terpyridine, est décrite dans la littérature [2]: un mélange équimolaire de RuCl₃ et de 2,2':6',2''-terpyridine dans l'éthanol est chauffé à reflux pendant 3h30. Le complexe [Ru(tpy)Cl₃], insoluble à froid dans l'éthanol, est obtenu par simple filtration avec un rendement de 92%.

- La deuxième étape (complexation du ligand acétylacétonate) a été optimisée à partir d'un protocole décrit par Goldsby [3] pour la synthèse du complexe [Ru(bpp)(acac)Cl] (où bpp = 2,6-bis(N-pyrazolyl)pyridine) et du travail de thèse d'Elodie Sondaz [1, 4]. Le complexe [Ru(tpy)Cl₃] est chauffé à reflux dans l'éthanol avec un excès de 2,4-pentanedione et de triéthylamine. Cette dernière joue ici le rôle de base de déprotonation pour la dicéto. Dans ce milieu réducteur, le Ru^{III} est réduit en Ru^{II}.



*Schéma III-2 : Synthèse du complexe précurseur [Ru(tpy)(acac)Cl] (**11**).*

b) Synthèse du complexe [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)]

La synthèse du complexe [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] (**12**) (cf. Schéma III-3) a aussi été optimisée à partir d'un mode opératoire mis au point par Elodie Sondaz [1]. Quelques modifications ont permis de rendre la synthèse plus reproductible.

- Dans une première étape, le complexe [Ru(tpy)(acac)Cl] est mis en solution dans un mélange éthanol/eau en présence d'un excès d'hexafluorophosphate d'argent. Le ligand chlorure est déplacé par la formation d'un précipité de chlorure d'argent, très peu soluble. A ce stade, le site vacant est probablement occupé par une molécule de solvant (notée S sur la figure). Le précipité de chlorure d'argent est facilement éliminé par filtration sur célite.

- Au cours de la deuxième étape, un large excès de ligand 4-iodophénylcyanamide (IpcydH, 1H, 10 équivalents) est ajouté pour déplacer l'équilibre de complexation du ligand. Il semble qu'à ce stade le ligand complexé soit encore protoné et que la déprotonation ait lieu au cours de la purification par chromatographie sur colonne d'alumine faiblement acide, comme cela a déjà été observé pour la synthèse d'autres complexes comportant des ligands phénylcyanamides [5]. En effet, le brut de réaction présente une vibration ν_{NCN} à 2246 cm^{-1} en IR. Cette vibration se trouve à 2176 cm^{-1} pour le produit purifié. La baisse de l'énergie de vibration ν_{NCN} s'explique facilement par la déprotonation du ligand qui rend le groupe cyanamide plus conjugué par délocalisation de la charge et entraîne donc un affaiblissement de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$.

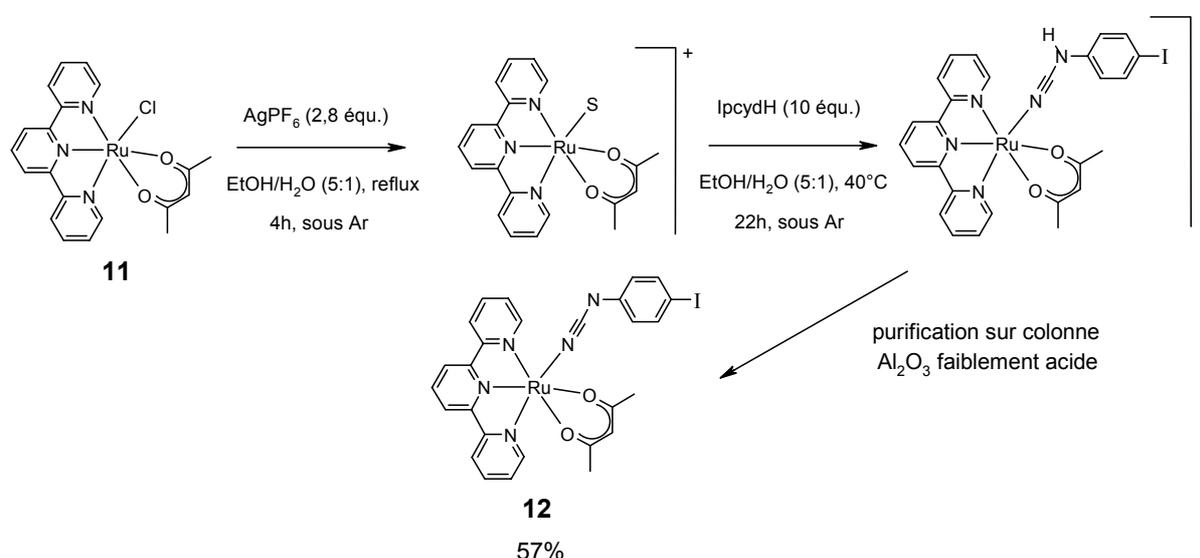


Schéma III-3 : Synthèse du complexe [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] (12).

c) Synthèse du complexe [Ru(tpy)(acac)(epcyd)]

La synthèse du complexe [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (14) en deux étapes à partir du complexe [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] (12) (cf. Schéma III-4) a été adaptée d'une procédure de la littérature sur la synthèse d'éthynyl-N-hétéroarènes [6].

- La première étape est une réaction de couplage croisée de Sonogashira [7] entre le complexe [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] et le 2-méthylbut-3-yne-2-ol dans des conditions classiques : catalyseurs au palladium ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) et au cuivre (CuI) en présence d'une amine (la pipéridine). On forme ainsi le complexe [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] (13) possédant une fonction alcyne protégée par le groupement 2-hydroxyisopropyle. Il est en effet nécessaire

d'effectuer le couplage avec une fonction alcyne protégée pour éviter toute polymérisation parasite pendant la réaction.

La déprotection est une réaction de type rétro-Favorsky qui s'effectue en milieu basique. Le tertibutanolate de potassium a été choisi comme base car il est couramment utilisé au laboratoire pour ce type de réaction et donne en général de très bons rendements, supérieurs à 90% [8, 9]. Le rendement que nous obtenons ici (60%) est assez faible pour ce type de réaction et peut s'expliquer par une dégradation apparente du produit lors de la purification par chromatographie sur colonne.

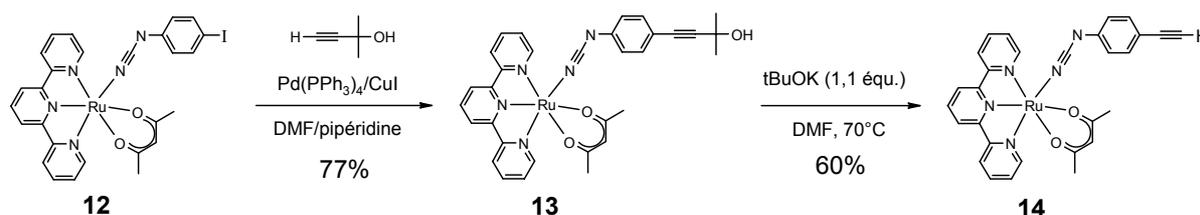


Schéma III-4 : Synthèse du complexe [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (14).

Une autre voie de synthèse aurait pu être envisagée pour ce complexe alcyne vrai [10]: on aurait pu protéger la fonction alcyne par le groupement triméthylsilyle en effectuant un couplage entre [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] et le triméthylsilylacétylène. Nous avons privilégié la voie de synthèse proposée ici pour deux raisons :

- le plus faible coût du 2-méthylbut-3-yn-2-ol par rapport au triméthylsilylacétylène (ces alcynes protégés sont en général utilisés en large excès).

- les trois complexes [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)], [Ru(tpy)(acac)(TMSeptyd)] et [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] ont des rapports frontaux (RF) très proches avec tous les éluants que nous avons testés, rendant impossible le suivi par CCM des deux étapes successives de couplage puis de déprotection et compliquant d'autant les étapes de purification. Ces problèmes ne se posent pas si on passe par [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)], le groupement 2-hydroxypropyl rendant ce complexe plus polaire que [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] et [Ru(tpy)(acac)(epcyd)], son RF est sensiblement inférieur à celui des deux autres complexes.

3) Synthèse des complexes dinucléaires

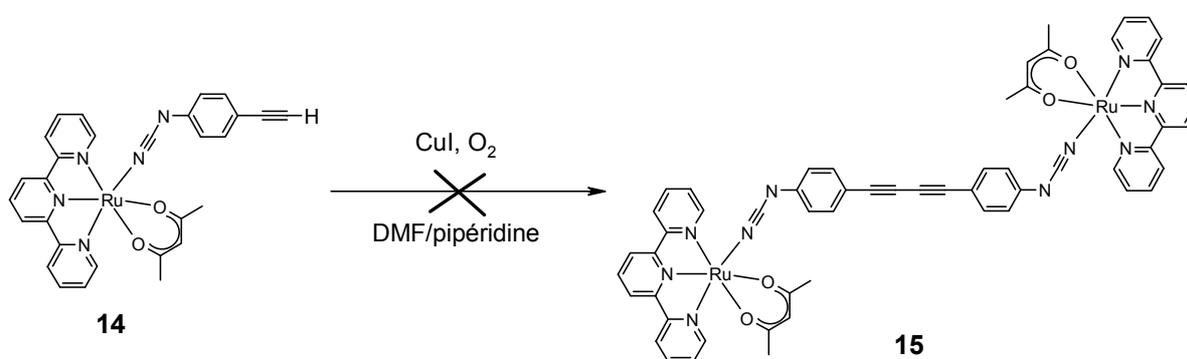
a) Essais préliminaires

- Essai de synthèse du complexe [Ru(tpy)(acac)]₂(μ-bcpda)

Pour la synthèse du complexe dinucléaire [Ru(tpy)(acac)]₂(μ-bcpda) (15), on peut envisager une réaction d'homocouplage oxydant de type Glaser [11] entre deux complexes

mononucléaires « alcyne vrais » [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (**14**). Il existe de nombreuses conditions réactionnelles pour réaliser ce type de couplage.

Nous avons commencé par tester des conditions similaires à celles employées par Elodie Sondaz [1] pour la synthèse du dinucléaire analogue [$\{Ru(tpy)(bpy)\}_2(\mu-bcpda)$] : catalyseur CuI dans le mélange de solvants DMF/pipéridine et barbotage de dioxygène, qui joue ici le rôle d'oxydant (cf. Schéma III-5). Dans ces conditions, on obtient un mélange de trois produits très difficiles à séparer par chromatographie sur colonne. Nous avons pu détecter la présence du produit souhaité dans l'une des fractions mais la très faible quantité obtenue et la purification difficile nous ont conduits à chercher d'autres conditions opératoires (cf. Paragraphe III-A-3-b).



*Schéma III-5 : Essai de synthèse du complexe [$\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu-bcpda)$] (**15**).*

- Essai de synthèse du complexe [$\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu-bcpa)$]

Un autre essai, cette fois pour la synthèse du complexe dinucléaire [$\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu-bcpa)$], nous a permis de mieux comprendre pourquoi l'homocouplage du complexe [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] n'avait pas marché.

Nous avons tenté de synthétiser le complexe [$\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu-bcpa)$] par un couplage croisé de type Sonogashira entre le complexe iodé [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] (**12**) et le complexe « alcyne vrai » [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (**14**), en présence des catalyseurs CuI et Pd(PPh₃)₂Cl₂ dans le mélange de solvants DMF/triéthylamine (cf. Schéma III-6). Dans ces conditions, nous n'avons pas obtenu le produit désiré mais deux autres produits : un complexe mononucléaire phosphonium **A** et un complexe dinucléaire **B** comportant un phosphonium inséré entre deux moitiés phénylcyanamides. La formation de ces sels au dépend du produit de couplage croisé peut s'expliquer par le caractère donneur du groupement cyanamide complexé à l'entité [Ru(tpy)(acac)] qui stabilise la charge positive sur le phosphore.

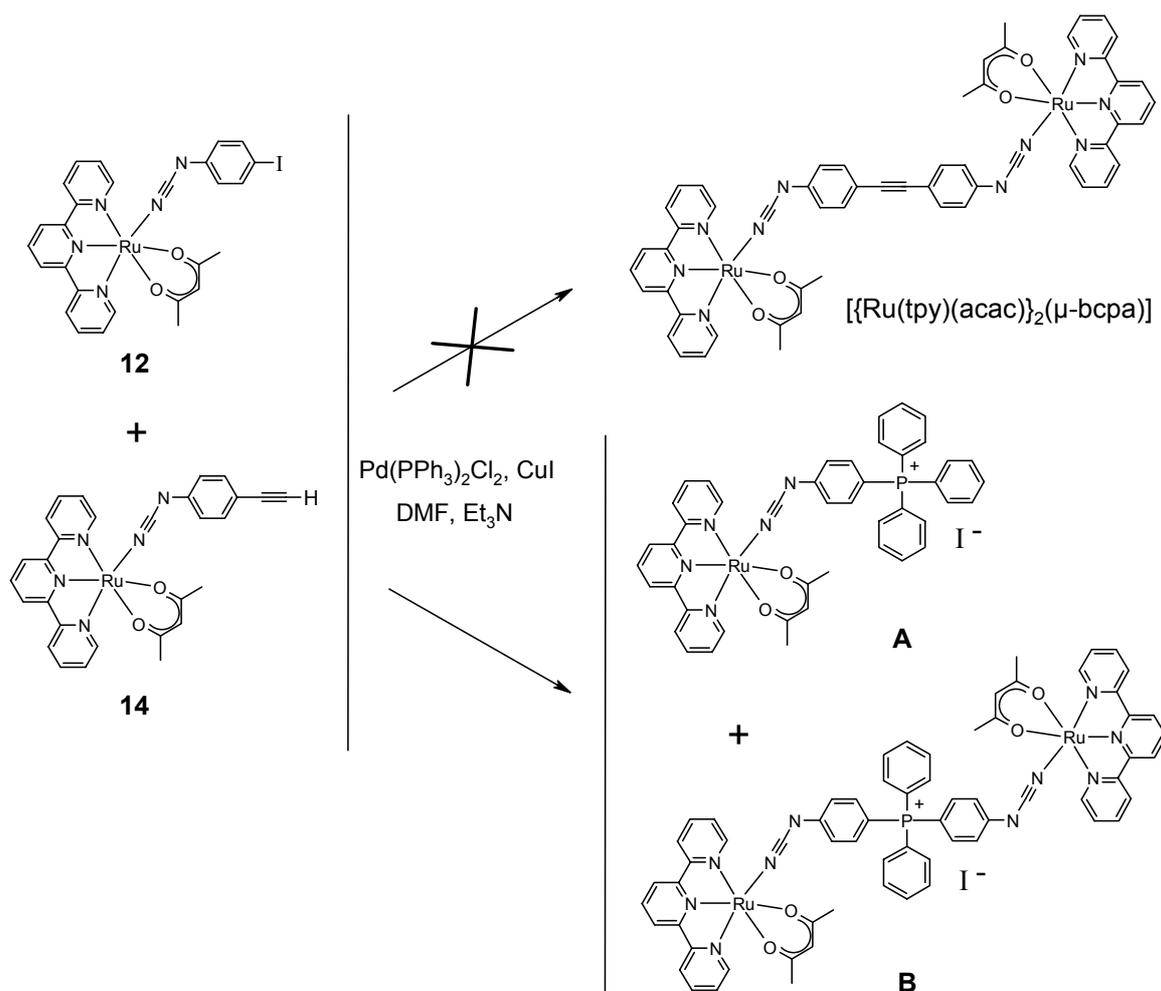


Schéma III-6 : Essai de synthèse du complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\}_2(\mu\text{-bcpa})]$.

La formation de ces sels de phosphonium a déjà été observée par Elodie Sondaz [1, 4] lors de la réaction de complexes possédant le ligand iodophénylcyanamide en présence de phosphines et de palladium.

Le mécanisme de formation de ces composés a été décrit [12, 13]. Le mononucléaire **A** se forme par addition oxydante du iodophénylcyanamide sur le palladium, suivie d'une insertion de l'anion cyanamidophényle sur une phosphine et d'une élimination réductrice de l'iodure de phosphonium (cf. Schéma III-7).

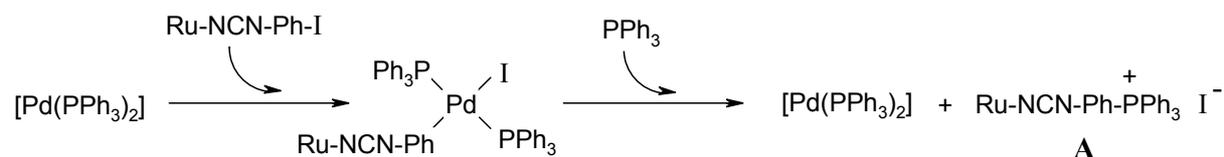


Schéma III-7 : Mécanisme de formation du complexe mononucléaire phosphonium **A**.

Le sel de phosphonium **A** peut ensuite effectuer une addition oxydante sur le palladium pour former un mélange des composés **a** et **b**. On peut ensuite envisager un échange de ligands

conduisant à la formation des composés **c** et **d**. Le sel de phosphonium **B** peut alors se former à partir du composé **c** (cf. Schéma III-8).

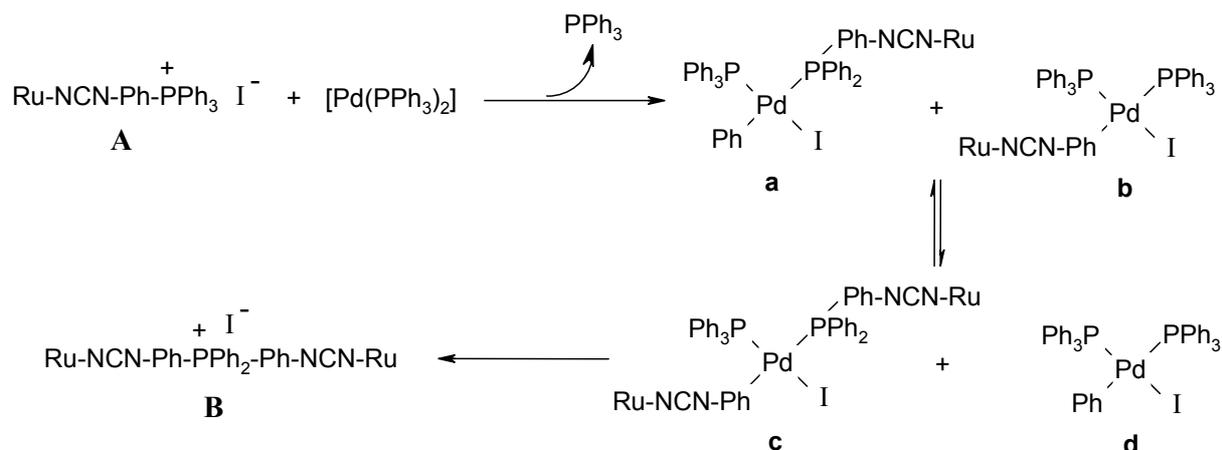


Schéma III-8 : Mécanisme de formation du complexe dinucléaire phosphonium **B**.

Nous n'avons pas persévéré dans la tentative de synthèse du complexe dinucléaire $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\}_2(\mu\text{-bcpa})]$ étant donné la faible solubilité des complexes dinucléaires de cette famille compliquant leur caractérisation et l'analyse de leurs propriétés, comme nous le verrons plus loin.

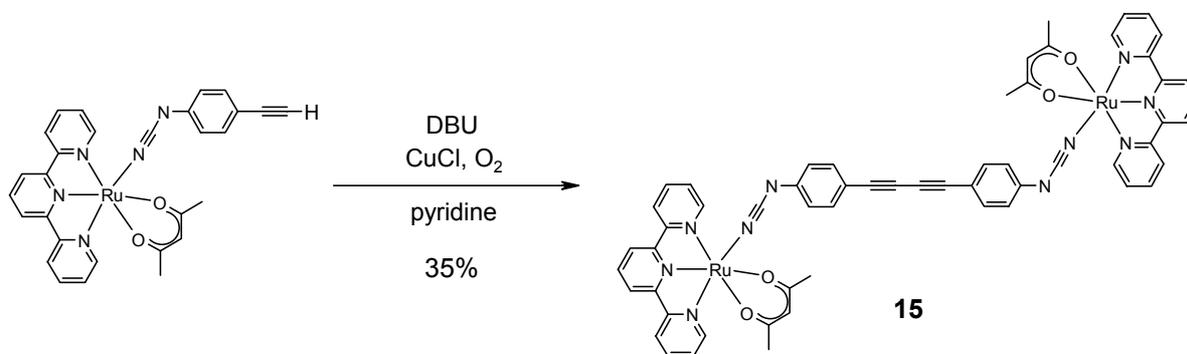
Cet essai met cependant en évidence la faible réactivité du complexe alcyne. En effet, la réactivité du complexe iodophénylcyanamide $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{Ipcyd})]$ (**12**) vis-à-vis de l'addition oxydante avait déjà été montrée lors de la synthèse du complexe mononucléaire $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{hmbpcyd})]$ (**13**) par couplage croisé entre le complexe **12** et le 2-méthylbut-3-yne-2-ol (cf. Paragraphe III-A-2-c). De plus, la formation des sels de phosphonium est une preuve supplémentaire que l'addition oxydante du iodophénylcyanamide se fait bien. Le problème doit donc se poser au niveau de la réactivité du complexe « alcyne vrai » $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{epcyd})]$ à l'étape de formation de l'acétylure de cuivre après déprotonation de l'alcyne (cf. Annexe I). Cette étape est aussi présente dans le mécanisme de la réaction d'homocouplage de type Glaser (cf. Annexe I), ce qui pourrait expliquer l'échec des essais réalisés précédemment pour ce couplage.

Cette constatation nous a conduits à utiliser une base relativement forte, le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) pour faciliter la déprotonation de la fonction alcyne du complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{epcyd})]$, comme cela a été décrit pour le couplage d'alcyne très faiblement acides comme les alkylalcyne [11, 14].

b) Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu\text{-bcpda})]$ (15**)**

Le complexe $[\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu\text{-bcpda})]$ (**15**) a finalement été synthétisé par homocouplage de type Glaser entre deux complexes mononucléaires $[Ru(tpy)(acac)(\text{epcyd})]$ (**14**), selon un protocole décrit précédemment pour la synthèse du bis(4-aminophényl)diacétylène par homocouplage de la *p*-éthynylaniline [15]. La réaction a été réalisée dans la pyridine, en présence de chlorure de cuivre (I) et de DBU et avec barbotage de dioxygène (Schéma III-9). Dans ces conditions, le brut réactionnel est beaucoup plus propre. Le complexe **15** est obtenu relativement pur avec un rendement de 35%.

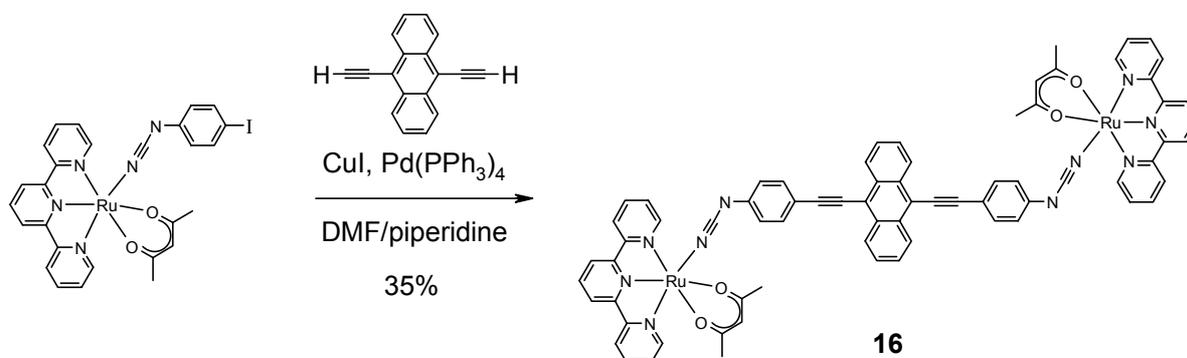
Remarque : en raison de la faible solubilité du produit dans tous les solvants usuels, la purification sur colonne de chromatographie est longue et il faut bien préadsorber le produit sur alumine au préalable (si cette opération est mal réalisée, une partie du produit reste en tête de colonne).



*Schéma III-9 : Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu\text{-bcpda})]$ (**15**).*

c) Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu\text{-bcpea})]$

Le complexe $[\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (**16**) a été synthétisé par une réaction de couplage croisé de type Sonogashira [7] entre le complexe $[Ru(tpy)(acac)(\text{Ipcyd})]$ (**12**) et le 9,10-diéthynylantracène fraîchement préparé (cf. Schéma III-10).



*Schéma III-10 : Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (**16**).*

Le rendement modeste obtenu (35%) est sans doute dû à la relative instabilité du 9,10-diéthynylantracène dans ce milieu et à la dégradation partielle du produit lors de la purification sur colonne de chromatographie.

B- Caractérisations

1) RMN

Les complexes mononucléaires ont été caractérisés par spectroscopie RMN ^1H dans le dichlorométhane deutéré. La Figure III-1 présente la région aromatique des spectres obtenus et les déplacements chimiques sont rassemblés dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : RMN ^1H des complexes [Ru(tpy)(acac)] : déplacements chimiques en ppm.

Complexe	H ₆	H ₃	H _{3'}	H ₄	H _{4'}	H ₅	H _m	H _o	H _c	H _e	H _a
11 ^a	8.78	8.18	8.10	7.86	7.53	7.54	-	-	5.34	2.53	1.30
12 ^a	8.73	8.19	8.11	7.91	7.59	7.56	7.06	5.90	5.38	2.52	1.37
13 ^a	8.74	8.20	8.12	7.93	7.60	7.57	6.88	6.03	5.39	2.53	1.38
14 ^a	8.74	8.18	8.09	7.91	7.58	7.56	6.96	6.05	5.39	2.53	1.38
13 ^b	8.58-8.64		8.55	8.07	7.74	7.70	6.74	5.82	5.33	2.40	1.27
14 ^b	8.59-8.64		8.55	8.07	7.75	7.70	6.83	5.84	5.34	2.41	1.29
15 ^b	8.59-8.64		8.55	8.08	7.68-7.76		6.90	5.86	5.33	2.40	1.28
16 ^b	8.63-8.67		8.59	8.11	7.79	7.74	7.24	6.03	5.35	2.43	1.30

^a Dans CD₂Cl₂; ^b Dans d⁶-DMSO.

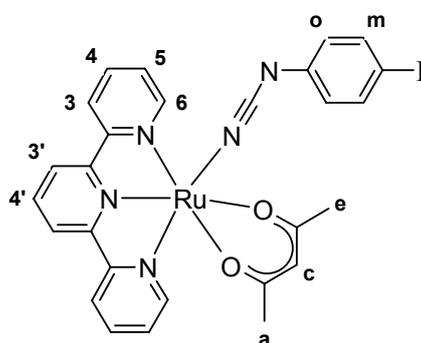


Schéma III-11 : Numérotation des protons pour le complexe [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] (12).

Les signaux correspondant aux protons de la terpyridine apparaissent entre 7.5 et 8.8 ppm et ne varient quasiment pas d'un complexe à l'autre. Les protons du ligand acétylacétonate apparaissent vers 5.4 ppm (H_c), 2.5 ppm (H_e) et 1.4 ppm (H_a). Les protons du

groupement phénylcyanamide, notés H_o et H_m , sortent autour de 6.0 et 7.0 ppm respectivement. (cf. tableau III-1). On remarque que le remplacement du groupement iodo (dans le complexe **12**) par un groupement de type alcyne (dans les complexes **13** et **14**) entraîne un rapprochement des signaux de ces protons H_o et H_m .

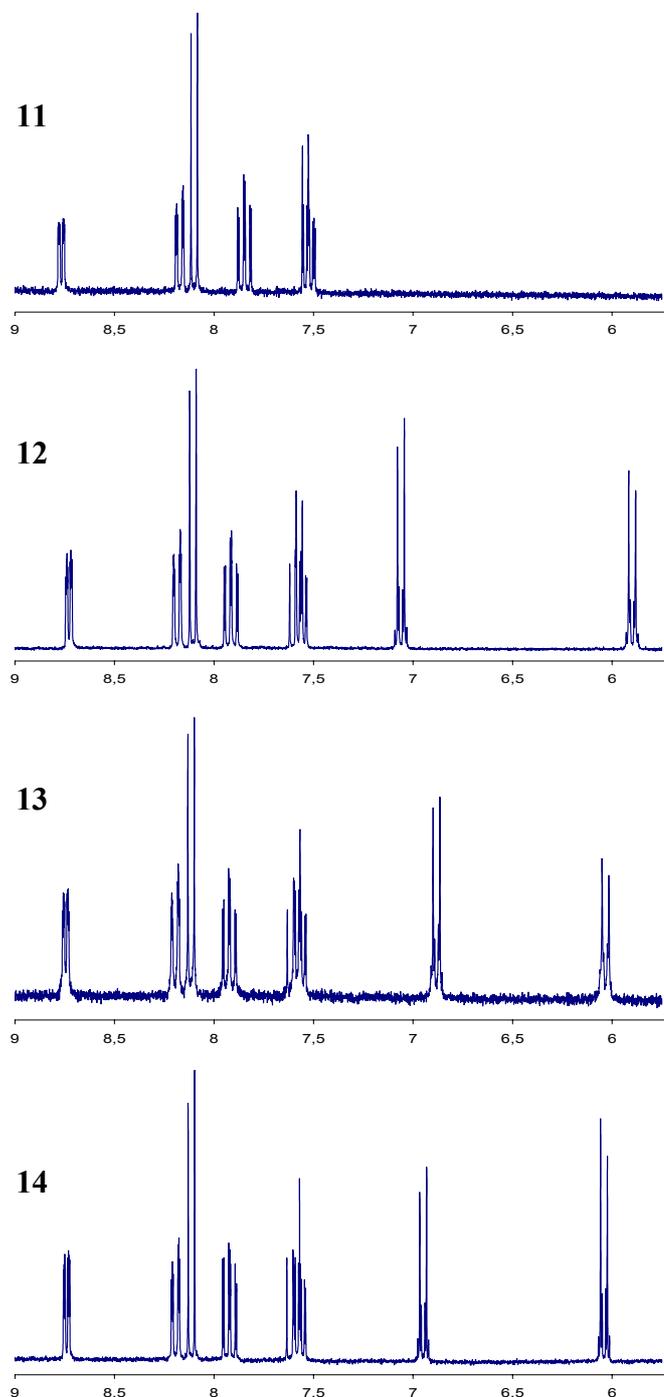


Figure III-1 : Représentation de la région aromatique des spectres RMN ¹H des complexes mononucléaires [Ru(tpy)(acac)Cl] (**11**), [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] (**12**), [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] (**13**) et [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (**14**) dans CD₂Cl₂.

Il est intéressant d'observer l'effet de la coordination des phénylcyanamides sur les protons de ces ligands: on observe une diminution de δ_{H_o} et δ_{H_m} de l'ordre de 0.6 ppm et 0.1 ppm respectivement quand on passe de la forme libre de ces ligands à leur forme coordonnée au ruthénium(II) (cf. Tableau II-1 et III-1). Cela indique que le groupement cyanamide coordonné au ruthénium(II) est plus donneur que le groupement cyanamide libre. Les complexes [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] (**13**) et [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (**14**) ont également été caractérisés par RMN ^{13}C (cf. Partie Expérimentale).

Les complexes dinucléaires [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\}_2(\mu\text{-bcpda})$] (**15**) et [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\}_2(\mu\text{-bcpea})$] (**16**) sont très peu solubles dans tous les solvants usuels, la meilleure solubilité ayant été observée dans le DMSO et le DMF. Les spectres RMN ^1H ont donc été réalisés dans le DMSO deutéré, préférable puisque, contrairement au DMF deutéré, il ne présente aucun signal dans la région aromatique. Compte tenu de la faible solubilité de ces complexes, les spectres obtenus ne sont pas très bien résolus et ne permettent pas de juger véritablement de la pureté des complexes synthétisés. On retrouve cependant les signaux caractéristiques des ligands terpyridine, acétylacétonate et phénylcyanamide (cf. Tableau III-1).

2) IR

Comme nous l'avons vu au chapitre II, les vibrations d'étirement du groupe cyanamide sont très sensibles aux modifications de structure du ligand. Il est donc intéressant d'observer l'influence de la coordination sur ces vibrations.

Les ligands phénylcyanamides sont des ligands ambidentates, deux modes de coordination sont envisageables :

- coordination par l'azote terminal nitrile, qui concerne la majorité des complexes
- coordination par l'azote central amidure, dont très peu d'exemples sont connus pour les complexes du ruthénium [16].

Le Tableau III-2 regroupe les énergies des vibrations ν_{NCN} pour les complexes étudiés ici. Les vibrations des ligands libres déprotonés étudiées au chapitre précédent sont rappelées à titre de comparaison.

Tableau III-2 : Vibrations ν_{NCN} (cm^{-1}) des ligands cyanamides.

Ligand	complexé au Ru ^{II}	libre
Ipcyd ⁻	2176	2094
hmbpcyd ⁻	2176	2104-2116
epcyd ⁻	2178	2090-2103
dcpda ²⁻	2166	2114
dcpea ²⁻	2168	2099
dcpeb ²⁻	2170 ^a	2099 ^a

^aRef: [1]

On remarque que la complexation a pour effet d'augmenter l'énergie des vibrations ν_{NCN} des ligands phénylcyanamides déprotonés (2165-2180 cm^{-1} contre 2090-2120 cm^{-1}). Cette augmentation d'énergie peut s'expliquer par une participation plus importante de la forme mésomère **A** pour les ligands coordonnés, contrairement au cas des phénylcyanamides libres, dont la forme mésomère **B** est prépondérante (cf. Paragraphe II-B-2). Cela a déjà été observé par Elodie Sondaz pour les complexes de ruthénium(II) phénylcyanamides de la famille [Ru(tpy)(bpy)] [1, 17, 18]. Le Schéma III-12 rappelle les deux structures de résonance **A** et **B** pour les ligands phénylcyanamides déprotonés [19]:

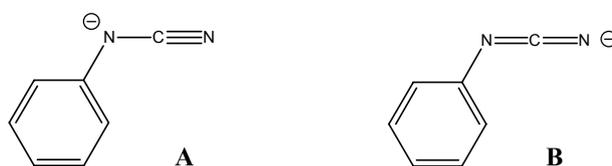


Schéma III-12 : Structures de résonance **A** et **B** des phénylcyanamides déprotonés.

3) Structures RX des complexes [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] (13) et [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (14)

Des cristaux convenables pour l'étude par diffraction des rayons X ont pu être obtenus pour les complexes [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] (13) et [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (14) (Figures III-2 et III-3) par évaporation lente d'une solution du complexe 13 dans un mélange éthanol/eau et par évaporation lente d'une solution du complexe 14 dans un mélange dichlorométhane/DMSO respectivement. Les données cristallographiques, les paramètres d'affinement et les principaux angles et distances de liaisons sont disponibles en Annexe II.

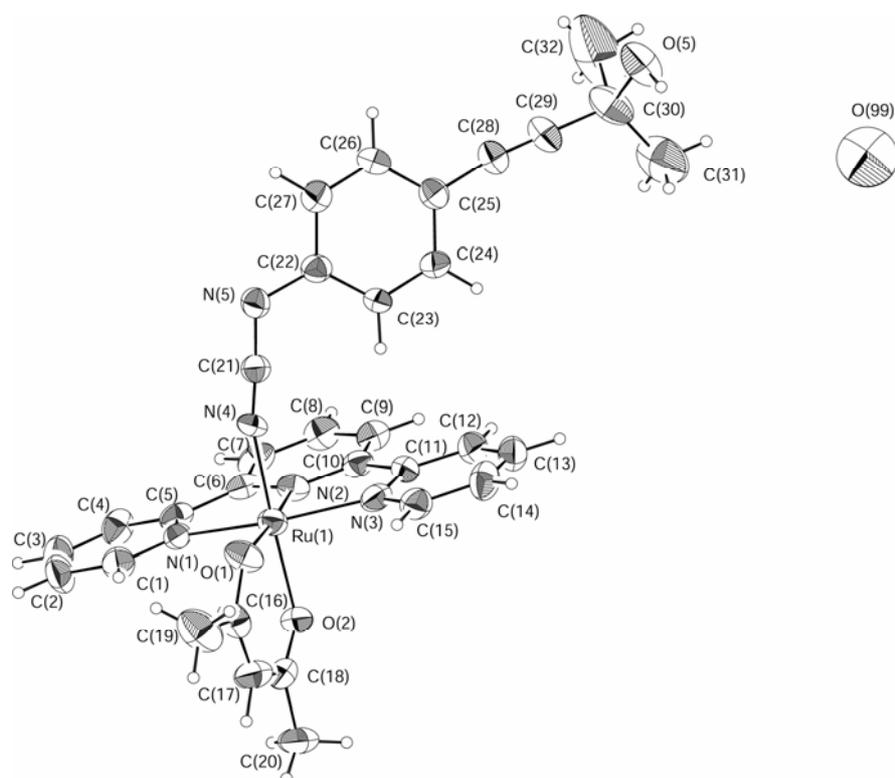


Figure III-2 : Dessin ORTEP du complexe [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)]·H₂O (**13**) avec la numérotation des atomes. Les ellipsoïdes représentent 30% de probabilité.

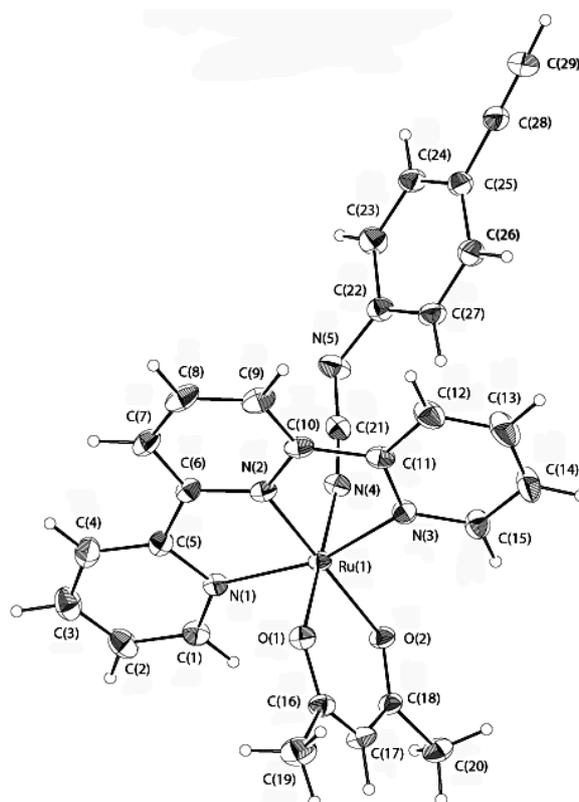


Figure III-3 : Dessin ORTEP du complexe [Ru(tpy)(acac)epcyd]·DMSO (**14**) avec la numérotation des atomes. La molécule de solvant a été omise par souci de clarté. Les ellipsoïdes représentent 30% de probabilité.

Les structures obtenues pour ces deux composés sont globalement assez similaires.

- Le Ru^{II} est dans un environnement pseudo-octaédrique, les ligands terpyridine et acétylacétonate sont dans des plans quasi-perpendiculaires. On peut remarquer une différence de longueur entre les deux liaisons de coordination Ru-O de l'acétylacétonate : la liaison avec l'oxygène situé en trans du phénylcyanamide est plus courte que l'autre (2,059(5) Å contre 2,107(5) Å pour le complexe **13** et 2,068(3) Å contre 2,089(3) Å pour le complexe **14**). On observe un comportement analogue pour la coordination de la bipyridine dans les complexes de la famille [Ru(tpy)(bpy)] [1, 17, 18].

- Les distances métal-ligand Ru(1)-N(4) (2.060(6) Å et 2.038(5) Å pour les complexes **13** et **14** respectivement) sont tout à fait dans la moyenne des distances observées dans les complexes Ru^{II}-cyanamide, comprises entre 2.02 Å [18] et 2.09 Å [20].

- Les ligands phénylcyanamides sont quasi plans (mis à part le groupement 2-hydroxyisopropyle pour le complexe **14**), le groupe NCN se trouvant dans le plan du phényle, comme c'est le cas pour toutes les structures connues de ce type de ligands [17-19]. Cette géométrie assure en effet une bonne conjugaison des systèmes π du cyanamide et du phényle.

- La géométrie s'écarte légèrement de la linéarité au niveau de la liaison ruthénium-cyanamide : l'angle de liaison Ru(1)-N(4)-C(21) prend des valeurs significativement inférieures à 180° (163,6(6)° pour le complexe **13** et 158,4(4)° pour le complexe **14**). Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour les complexes dinucléaires [$\{Ru^{II}(tpy)(bpy)\}_2(\mu\text{-adpc})\][PF_6]_2$ (164,4(2)°) [21] et [$\{Ru^{II}(tpy)(bpy)\}_2(\mu\text{-bcpeb})\][BPh_4]_2$ (161.5(6)°) [18]. Elles sont cependant en contraste avec les valeurs obtenues pour le complexe [Ru^{II}(tpy)(bpy)(Ipcyd)][PF₆] (174,5(3)°) et pour toutes les structures RX connues de complexes Ru^{III}-cyanamide, pour lesquelles cet angle est compris entre 171° et 178° [22-25]. Il a été suggéré que cet écart à la linéarité pouvait être dû à des interactions π entre le métal et le cyanamide plus faibles dans les complexes de ruthénium(II) que dans les complexes de ruthénium(III), favorisant ainsi une structure légèrement coudée [26].

- Concernant le groupe cyanamide lui-même, la liaison C-N terminale N(4)-C(21) entre le carbone central et l'azote terminal est courte (1,115(9) Å pour le complexe **13** et 1,162(7) Å pour le complexe **14**), la longueur observée pour le complexe **13** étant la plus petite observée pour un ligand cyanamide complexé au ruthénium (II). Ceci suggère un fort caractère de triple liaison (la longueur moyenne d'une triple liaison carbone-azote liée à un ruthénium(II) étant de 1,13 Å d'après la Cambridge Structural Database). Par ailleurs, la liaison N(5)-C(21) est plutôt longue (1,332(10) Å et 1,299(7) Å pour les complexes **13** et **14** respectivement). Ces deux observations sont cohérentes avec une participation prépondérante

de la forme de résonance **A** (cf. Schéma III-12) et confirment les observations faites en IR (cf. Paragraphe III-B-2).

4) Electrochimie

Les voltamétries cycliques des complexes mononucléaires et dinucléaires ont été réalisées dans le diméthylformamide. Les données sont rassemblées dans le tableau III-3.

Tableau III-3: Données électrochimiques, vs ECS, dans le DMF, 0.1M TBAH, 0.1 V/s.

Composés	Oxydation		Réduction
	Ru ^{II/III}	Ligand	tpy
	E _{1/2} , V (ΔE, mV)	E _a (V)	E _{1/2} , V (ΔE, mV)
11	0.29 (78)	-	-1.72 ^a
12	0.34 (78)	1.14	-1.59 (78)
13	0.34 (78)	1.14	-1.57 (73)
14	0.34 (78)	1.16	-1.58 (73)
15	0.37 (83)	1.15	-1.57 (74)
16	0.36 (83)	1.00	-1.60 (93)

$$E_{1/2} = (E_a + E_c)/2; \Delta E = |E_a - E_c|; E_a: \text{potentiel de pic anodique}; E_c: \text{potentiel de pic cathodique}; {}^a E_c$$

a) Etude des complexes mononucléaires

Le complexe mononucléaire [Ru(tpy)(acac)Cl] (**11**), qui ne possède pas de ligand phénylcyanamide, présente une vague réversible en oxydation à 0,29 V, attribuée au couple Ru^{II}/Ru^{III}, et une vague très proche du mur du solvant (-1,72 V), attribuée à la réduction du ligand terpyridine : tpy → tpy⁻ [1, 17, 27].

Les trois complexes mononucléaires [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] (**12**), [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] (**13**) et [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (**14**) ont des comportements très similaires. Ils présentent deux vagues en oxydation :

- La première vague à 0,34 V devient quasi-réversible quand la fenêtre d'étude est réduite à 0,8 V (cf. Figure III-4) et peut être attribuée au couple Ru^{II}/Ru^{III}. Cette vague est à un potentiel très proche de celle du complexe [Ru(tpy)(acac)Cl] (**11**), les ligands chlorure et les ligands de type phénylcyanamide sont donc des ligands donateurs aux propriétés électroniques comparables.

- La deuxième vague vers 1,1 V est irréversible et correspond à l'oxydation du ligand de type phénylcyanamide. Ces ligands étant stabilisés par complexation au Ru^{III}, leur

oxydation est plus difficile et leur potentiel d'oxydation est repoussé vers les plus hauts potentiels (1,1 V au lieu de 0,5 V dans le cas des ligands libres déprotonés anioniques, cf. Tableau II-3).

En réduction, on observe une vague quasi-réversible vers -1,58 V correspondant à la réduction du ligand terpyridine (cf. Figure III-5).

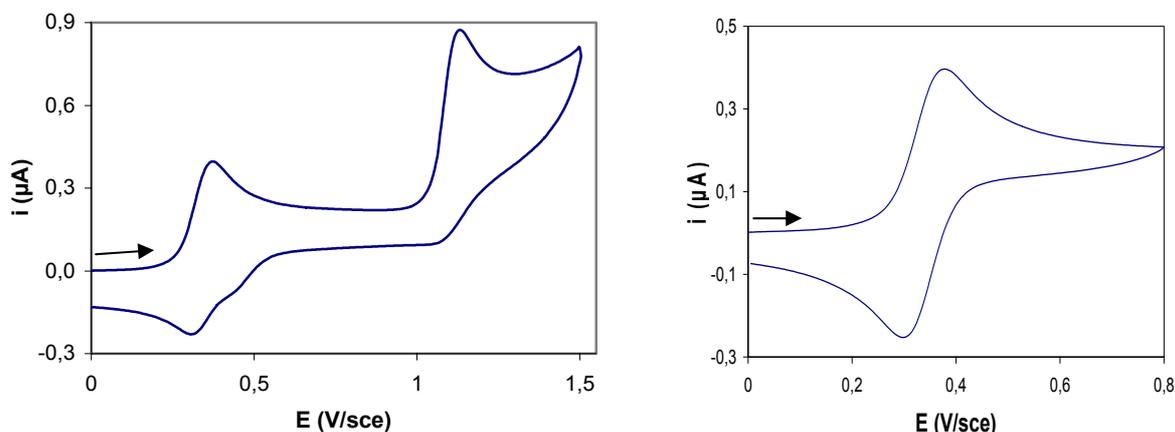


Figure III-4 : Voltamétrie cyclique du complexe [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] (**13**) (DMF, 0.1 M TBAH, électrode de travail à disque de platine, vitesse de balayage : $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). A gauche : fenêtre d'étude $0.0 \rightarrow +1.5 \rightarrow 0.0 \text{ V}$. A droite : fenêtre d'étude $0.0 \rightarrow +0.8 \rightarrow 0.0 \text{ V}$.

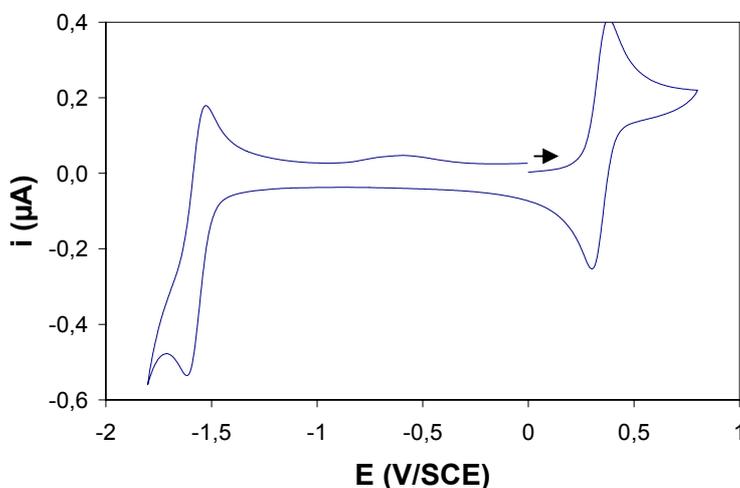


Figure III-5 : Voltamétrie cyclique du complexe [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] (**13**) (DMF, 0.1 M TBAH, électrode de travail à disque de platine, vitesse de balayage : $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, fenêtre d'étude : $0.0 \rightarrow +0.8 \rightarrow -1.8 \rightarrow 0.0 \text{ V}$)

b) Etude des complexes dinucléaires

Les deux complexes dinucléaires [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\}_2(\mu\text{-bcpda})$] (**15**) et [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\}_2(\mu\text{-bcpea})$] (**16**) ont des voltamogrammes quasi identiques à ceux des complexes mononucléaires possédant un ligand de type phénylcyanamide. On n'observe

qu'une seule vague quasi-réversible pour le couple Ru^{II}-Ru^{III} : les deux couples Ru^{II}/Ru^{III} ont des potentiels très proches et les deux vagues se superposent.

Ces potentiels ont pu être déterminés par analyse des voltamogrammes obtenus en voltamétrie différentielle pulsée (cf. Paragraphe I-B-4-d), permettant d'évaluer la constante de comproportionation K_C pour ces complexes. La Figure III-6 montre les voltamogrammes des complexes **15** et **16** dans le diméthylformamide. Le Tableau III-4 rassemble les valeurs des potentiels d'oxydation des ruthéniums mesurés ainsi que les constantes K_C .

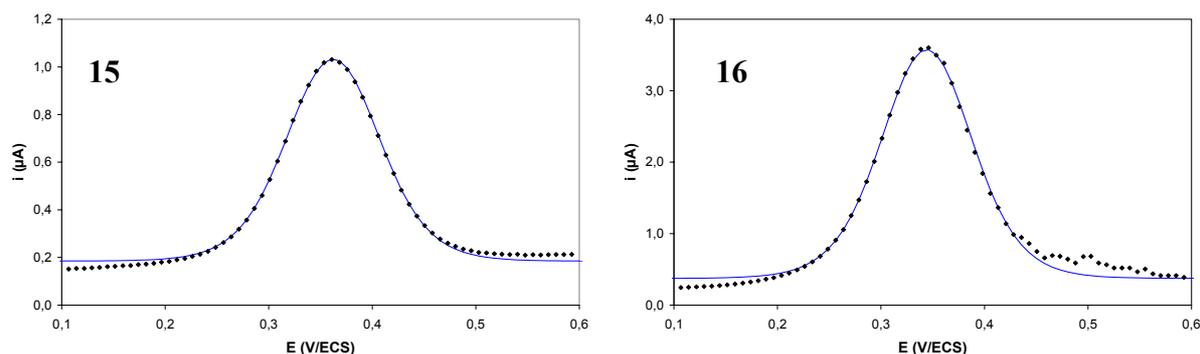


Figure III-6 : Voltamétrie différentielle pulsée des complexes [$\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu-bcpda)$] (**15**) et [$\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu-bcpea)$] (**16**) (DMF, 0.1 M TBAH, électrode tournante de platine). Points expérimentaux (losanges) et courbes théoriques ajustées (traits pleins).

Tableau III-4 : Potentiels d'oxydation des ruthéniums et constantes de comproportionation dans le DMF pour les complexes **15** et **16**.

Complexe	R_{MM} (Å)*	E°_1 (V/ECS)	E°_2 (V/ECS)	K_C
15	21.0	0.359	0.405	5.9 ± 0.5
16	25.1	0.343	0.386	5.4 ± 0.4

* La détermination des distances métal-métal sera détaillée au Chapitre VI, Paragraphe VI-C-4.

Les valeurs de la constante de comproportionation K_C obtenues ici (5.9 et 5.4 pour les complexes **15** et **16** respectivement) sont très faibles et proches de la limite statistique (4). Il faut cependant rappeler que cela ne signifie pas que l'espèce à valence mixte est absente à mi-oxydation : à la limite statistique de la constante K_C , la proportion de l'espèce à valence mixte en solution à mi-oxydation est de 50% [28].

Ces valeurs relativement faibles et assez proches l'une de l'autre pour des distances métal-métal différentes (21.0 et 25.1 Å) semblent indiquer ici une faible interaction entre les deux sites métalliques. Ce n'est cependant pas toujours le cas : on peut citer l'exemple du complexe [$\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu-ppAnpp)][PF_6]_2$ (où ppAnpp est un ligand pontant constitué de

deux phénylpyridines reliées par un espaceur diéthynylantracène) qui présente une valeur de K_C de 9 dans l'acétonitrile et un paramètre de couplage électronique V_{ab} de 0.055 eV [29].

5) Spectroscopie UV-Vis-Proche IR

Les spectres UV-Vis-Proche IR (cf. Figure III-7) des complexes mononucléaires et dinucléaires ont été réalisés dans le diméthylformamide, les différentes absorptions sont regroupées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5: Absorptions UV-Vis-Proche IR dans le DMF

Composés	λ_{\max} en nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ en $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
11	278 (26), 318 (17), 401 (6.7), 563 (4.1), 629 (3.5)
12	278 (26), 317 (25), 372 ^{ép} (9.0), 564 (4.9), 607 (4.6)
13	275 (45), 320 (52), 390 ^{ép} (12), 568 (5.9), 631 (5.4)
14	274 (44), 320 (49), 390 ^{ép} (14), 564 (6.1), 608 (5.7)
15	277 (63), 319 (62), 399 (66) 408 (66), 564 (10), 630 (9.2)
16	320 (63), 438 (20), 556 (44)
15²⁺	275 (61), 323 (61), 372 ^{ép} (39), 492 (9.3), 940 ^{ép} (17), 1086 (20)
16²⁺	318 (53), 491 (42), 862 (11), 1140 (14)

^{ép} = épaulement

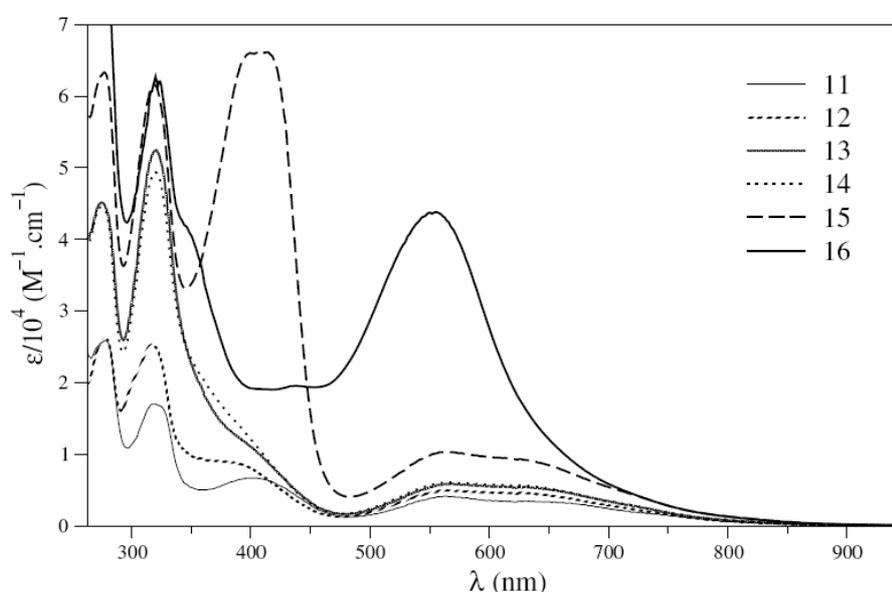


Figure III-7 : Spectres UV-Vis des complexes **11**, **12**, **13**, **14**, **15** et **16** dans le DMF.

a) Etude des complexes mononucléaires

Les spectres des complexes mononucléaires [Ru(tpy)(acac)Cl] (**11**), [Ru(tpy)(acac)(lpcyd)] (**12**), [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] (**13**) et [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (**14**) (cf. Figure III-7) présentent deux bandes larges dans le visible que l'on peut attribuer à des transitions de transfert de charge métal-ligand (MLCT) de type $d\pi(\text{Ru(II)}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$ [4, 17]. Les deux bandes intenses vers 280 et 320 nm peuvent être attribuées au ligand terpyridine (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$) avec sans doute la superposition de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand de type phénylcyanamide dans le cas des complexes **13** et **14** puisque nous avons vu que les ligands libres hmbpcyd⁻ (**2**) et epcyd⁻ (**3**) ont une bande d'absorption dans cette région (cf. Paragraphe II-B-4 et Figure III-8).

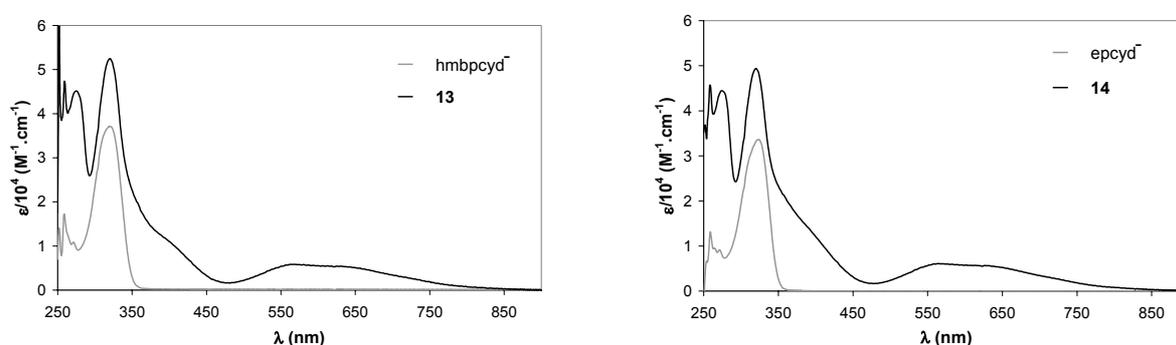


Figure III-8 : A gauche : comparaison des spectres UV-Vis de [AsPh₄][hmbpcyd⁻] (en gris) et du complexe [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] (**13**, en noir) dans le DMF. A droite : comparaison des spectres UV-Vis de [AsPh₄][epcyd⁻] (en gris) et du complexe [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (**14**, en noir) dans le DMF.

b) Etude des complexes dinucléaires

Sur le spectre du complexe [{Ru(tpy)(acac)}₂(μ-bcpda)] (**15**) (cf. Figure III-7), on retrouve les deux bandes larges vers 560 et 630 nm attribuées à des transitions MLCT $d\pi(\text{Ru(II)}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$. L'intensité de ces transitions est à peu près double de celles observées pour les complexes mononucléaires **12**, **13** et **14**, ce qui est bien en accord avec l'attribution proposée. Ce complexe présente une bande supplémentaire vers 400 nm qui est sans doute due à des transitions propres au ligand bcpda²⁻, celui-ci présentant deux bandes d'absorption dans cette région (cf. Figure III-9).

Pour le complexe [{Ru(tpy)(acac)}₂(μ-bcpea)] (**16**) (cf. Figure III-7), on observe une bande assez large et intense à 556 nm qui doit correspondre à la superposition des transitions MLCT de type $d\pi(\text{Ru(II)}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$ avec des transitions intra-ligand du ligand pontant bcpea²⁻ (cf. Figure III-9).

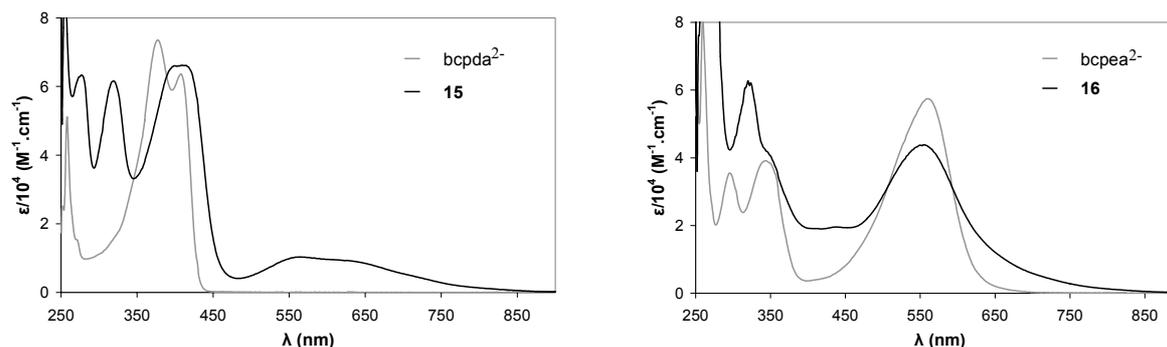


Figure III-9 : A gauche : comparaison des spectres UV-Vis de $[AsPh_4]_2[bcpda]$ (en gris) et du complexe **15** (en noir) dans le DMF. A droite : comparaison des spectres UV-Vis de $[AsPh_4]_2[bcpea]$ (en gris) et du complexe **16** (en noir) dans le DMF.

C- Etude spectroélectrochimique des complexes dinucléaires

L'oxydation électrochimique des complexes dinucléaires $[\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu-bcpda)]$ (**15**) et $[\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu-bcpea)]$ (**16**) a été suivie par spectroscopie UV-Vis-Proche IR pour générer les spectres des espèces $Ru^{II}-Ru^{III}$ et $Ru^{III}-Ru^{III}$. Cette étude a été réalisée dans le DMF, solvant dans lequel les complexes **15** et **16** étaient les plus solubles.

Pour le complexe $[\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu-bcpda)]$ (**15**), nous avons rencontré des problèmes de solubilité. Le spectre initial présente un palier de diffusion pour les longueurs d'onde supérieures à 1000 nm dû à la faible solubilité du complexe sous sa forme réduite (présence d'une suspension). Après oxydation totale, le complexe $\mathbf{15}^{2+}$ est totalement solubilisé (cf. Figure III-10). Quand on effectue ensuite la réduction en retour pour retrouver l'espèce neutre réduite **15**, celle-ci reste totalement en solution et on n'observe plus ce palier de diffusion (cf. Figure III-11). Nous avons dû restreindre notre étude à la fenêtre 200-1400 nm en raison d'artéfacts instrumentaux difficilement explicables dans la zone 1400-2000 nm.

Au cours de l'oxydation du complexe **15**, les deux bandes larges à 564 et 630 nm (transitions MLCT $d\pi(Ru(II)) \rightarrow \pi^*(tpy)$) diminuent et une bande large apparaît à 1086 nm, attribuable à une transition de transfert de charge ligand-métal (LMCT) $\pi(bcpda^{2-}) \rightarrow d\pi(Ru(III))$. Cette oxydation est réversible : au cours de la réduction en retour, la transition à 1086 nm disparaît et on retrouve le spectre caractéristique d'un complexe de ruthénium(II).

Dans la zone d'étude que nous avons dû utiliser ici, nous n'avons pas détecté de transition intervalence. Si celle-ci existe, celle-ci est très certainement masquée par la transition LMCT intense ou bien elle apparaît à une longueur d'onde supérieure à 1400 nm. On détecte néanmoins un début de croisement des courbes vers 1300 nm laissant deviner le

début d'une transition intervalence. En effet, lorsque la bande intervalence est observable, on voit croître celle-ci jusqu'à la mi-oxydation puis diminuer jusqu'à disparaître totalement à la fin de l'oxydation. On observe dans ce cas un croisement des courbes entre la mi-oxydation et l'oxydation totale. La faible solubilité de ce composé ne nous a malheureusement pas permis de l'étudier de façon plus approfondie.

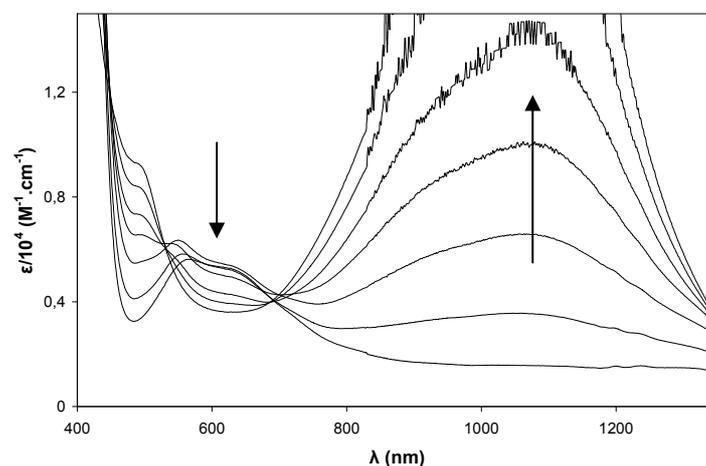


Figure III-10 : Suivi spectroélectrochimique de l'oxydation du complexe $[Ru(tpy)(acac)]_2(\mu-bcpda)$ (**15**) dans le DMF, 0.1 M TBAH (électrolyse à 0,75 V vs. ECS).

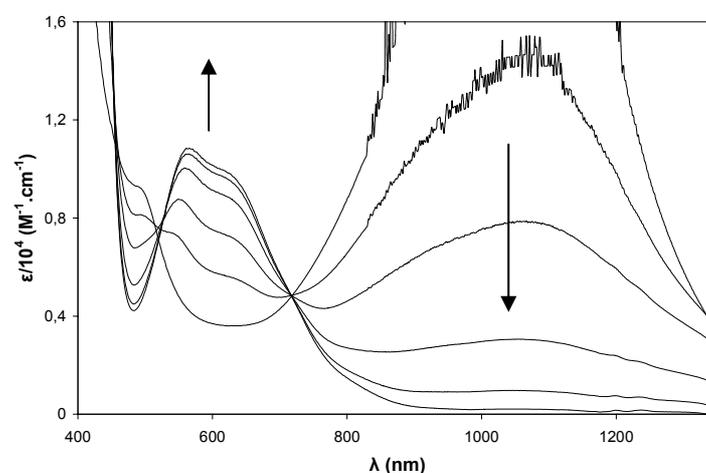


Figure III-11 : Suivi spectroélectrochimique de la réduction du complexe $[Ru(tpy)(acac)]_2(\mu-bcpda)]^{2+}$ (**15²⁺**) dans le DMF, 0.1 M TBAH (électrolyse à 0,00 V vs. ECS).

Le complexe $[Ru(tpy)(acac)]_2(\mu-bcpea)$ (**16**) a pu être étudié sur une zone plus large de longueurs d'onde (cf. Figure III-12 et Tableau III-5). Au cours de l'oxydation, la bande à 556 nm disparaît au profit d'une bande à 491 nm, sans doute due à une transition intraligand ($bcpea^{2-}$) et deux bandes larges apparaissent à 862 et 1140 nm correspondant à des transitions LMCT $\pi(bcpea^{2-}) \rightarrow d\pi(Ru(III))$.

Comme pour le complexe $[\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu\text{-bcpeb})]$ (où bcpeb = 1,4-bis(4-cyanamidophényléthynyl)benzène) étudié par Elodie Sondaz au cours de sa thèse [1] et qui présente la même distance métal-métal (25,1 Å, l'évaluation de cette distance sera vue plus en détail au Chapitre VI), nous n'avons pas détecté de transition intervalence.

Cette transition, si elle existe, est probablement très faible étant donné la grande distance qui sépare les deux ions ruthéniums et sans doute masquée par la transition LMCT large et intense à 1140 nm.

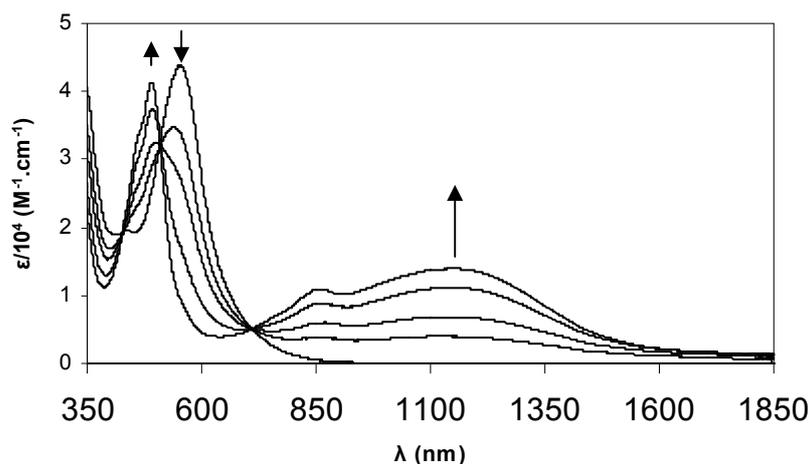


Figure III-12 : Suivi spectroélectrochimique de l'oxydation du complexe $[\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (16) dans le DMF, 0.1 M TBAH (électrolyse à 0,75V vs. ECS)

Conclusion du chapitre III

On observe donc dans cette famille de composés l'oxydation du ruthénium avant celle du ligand phénylcyanamide, contrairement à ce qui a été observé dans la famille $[Ru(tpy)(bpy)]$. Cela laissait entrevoir la possibilité d'étudier les complexes dinucléaires de cette famille en oxydation afin de déterminer le couplage électronique dans les espèces à valence mixte $Ru^{II}\text{-}Ru^{III}$ et le couplage magnétique dans les espèces homovalentes paramagnétiques $Ru^{III}\text{-}Ru^{III}$.

Cependant, les problèmes de solubilité rencontrés pour les complexes dinucléaires $[Ru(tpy)(acac)]$ ont, d'une part, entraîné des problèmes de purification et de caractérisation de ces composés et, d'autre part, compliqué l'étude de la transition intervalence en spectroélectrochimie. Nous n'avons donc pas persévéré dans l'étude de cette famille de composés.

Bibliographie du chapitre III

- [1] Sondaz, E. "Synthèses et caractérisations de complexes Ruthénium-cyanamides: composés modèles pour l'étude de la communication électronique", Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2001.
- [2] Sullivan, B.P., Calvert, J.M. and Meyer, T.J. "Cis-Trans Isomerism in (trpy)(PPh₃)RuCl₂. Comparisons between the Chemical and Physical Properties of a Cis-Trans Isomeric Pair." *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, (5), 1404-1407.
- [3] Slattery, S.J., Bare, W.D., Jameson, D.L. and Goldsby, K.A. "Redox regulation in ruthenium complexes containing β -diketonate ligands and 2,6-bis(N-pyrazolyl)pyridine and its methyl-substituted derivatives", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1347-1352.
- [4] Dudd, L., Hart, M., Ring, D., Sondaz, E., Bonvoisin, J. and Coppel, Y. "(Terpyridine)(acetylacetonate)ruthenium(II) complex with a zwitterionic form of phosphoniophenylcyanamide ligand", *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, *6*, 1400-1405.
- [5] Rezvani, A.R., Evans, C.E.B. and Crutchley, R.J. "Strong Metal-Metal Coupling in a Dinuclear Terpyridinebipyridineruthenium Mixed-Valence Complex Incorporating the Bridging Ligand 1,4-Dicyanamidobenzene Dianion", *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, (18), 4600-4604.
- [6] Ames, D.E., Bull, D. and Takundwa, C. "A Convenient Synthesis of Ethynyl-N-heteroarenes", *Synthesis* **1981**, (5), 364-365.
- [7] Sonogashira, K., Tohda, Y. and Hagihara, N. "A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines", *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, (50), 4467-4470.
- [8] Fraysse, S., Coudret, C. and Launay, J.-P. "Synthesis and Properties of Dinuclear Complexes with a Photochromic Bridge: An Intervalence Electron Transfer Switching On and Off", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1581-1590.
- [9] Viala, C., Secchi, A. and Gourdon, A. "Synthesis of Polyaromatic Hydrocarbons with a Central Rotor", *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 4185-4189.
- [10] Takahashi, S., Kuroyama, Y., Sonogashira, K. and Hagihara, N. "A Convenient Synthesis of Ethynylarenes and Diethynylarenes", *Synthesis* **1980**, 627-630.
- [11] Siemsen, P., Livingston, R.C. and Diederich, F. "Acetylenic Coupling: A Powerful Tool in Molecular Construction", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632-2657.
- [12] Goodson, F.E., Wallow, T.I. and Novak, B.M. "Mechanistic Studies on the Aryl-Aryl Interchange Reaction of ArPdL₂I (L = Triarylphosphine) Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, (51), 12441-12453.
- [13] de la Torre, G., Gouloumis, A., Vázquez, P. and Torres, T. "Insights into the Aryl-Aryl Exchange between Palladium and Phosphane Ligands in Pd^{II} Complexes: Preparation of Phthalocyanine-Containing Phosphonium Salts", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, (15), 2895-2898.
- [14] Sonogashira, K. "Coupling Reactions Between sp Carbon Centers", in *Comprehensive Organic Synthesis*, ed., Oxford, 1991, 551-561.
- [15] Deeming, A.J., Hogarth, G., Lee, M.-y.V., Saha, M., Redmond, S.P., Phetmung, H.T. and Orpen, A.G. "*para*-Ethynyl aniline as a building block for fully π -conjugated

- ligands and acetylide complexes: crystal structures of trans-[Pt(PPh₃)₂(CCC₆H₄NH₂)₂] and [(μ-H)Ru₃(CO)₉(μ₃-CCC₆H₄NH₂)]", *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 309, 109-122.
- [16] Ruile, S., Kohle, O., Pettersson, H. and Grätzel, M. "Unusual properties of ruthenium(II) diphenylcyanamide complexes: chemistry and application as sensitizers of nanocrystalline TiO₂", *New J. Chem.* **1998**, 25-31.
- [17] Sondaz, E., Gourdon, A., Launay, J.-P. and Bonvoisin, J. "(Bipyridine)(terpyridine)(4-iodophenylcyanamide)ruthenium(II) complex: crystallography, electronic absorption spectroscopy, cyclic voltammetry and EPR measurements", *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 316, 79-88.
- [18] Sondaz, E., Jaud, J., Launay, J.-P. and Bonvoisin, J. "X-ray Structure of a Ruthenium Dinuclear Complex Incorporating 4,4'-Bis(cyanamidophenylethynyl)benzene as a Ligand, a Conjugated Bridge Two Nanometers in Length." *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1924-1927.
- [19] Crutchley, R.J. "Phenylcyanamide ligands and their metal complexes", *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 125-155.
- [20] Mosher, P.J., Yap, G.P.A. and Crutchley, R.J. "Influence of the Inner Coordination Sphere on the Ru(III)-Cyanamido Ligand-to-Metal Charge Transfer Chromophore", *Inorg. Chem.* **2001**, 40, (3), 550-553.
- [21] Mosher, P.J., Yap, G.P.A. and Crutchley, R.J. "A Donor-Acceptor-Donor Bridging Ligand in a Class III Mixed-Valence Complex", *Inorg. Chem.* **2001**, 40, (6), 1189-1195.
- [22] Aquino, M.A.S., Lee, F.L., Gabe, E.J., Bensimon, C., Greedan, J.E. and Crutchley, R.J. "Superexchange metal-metal coupling in dinuclear pentaammineruthenium complexes incorporating a 1,4-dicyanamidobenzene dianion bridging ligand", *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, (13), 5130-5140.
- [23] Crutchley, R.J., McCaw, K., Lee, F.L. and Gabe, E.J. "Pentaammineruthenium(III) phenylcyanamide complexes: crystal structure determination and the dependence of b₁* ← b₁ LMCT oscillator strength on the nature of the phenylcyanamide ligand", *Inorg. Chem.* **1990**, 29, (14), 2576-2581.
- [24] Evans, C.E.B., Yap, G.P.A. and Crutchley, R.J. "Comparison of Hole-Transfer Superexchange in Dinuclear Mixed-Valence Ruthenium Complexes", *Inorg. Chem.* **1998**, 37, (24), 6161-6167.
- [25] Rezvani, A.R., Bensimon, C., Crompt, B., Reber, C., Greedan, J.E., Kondratiev, V.V. and Crutchley, R.J. "Inner Coordination Sphere Control of Metal-Metal Superexchange in Ruthenium Dimers", *Inorg. Chem.* **1997**, 36, (15), 3322-3329.
- [26] Zhang, W., Bensimon, C. and Crutchley, R.J. "(Terpyridine)palladium(II) complexes of phenylcyanamide ligands", *Inorg. Chem.* **1993**, 32, (25), 5808-5812.
- [27] Berger, R.M. and McMillin, D.R. "Localized states in reduced and excited-state ruthenium(II) terpyridyls", *Inorg. Chem.* **1988**, 27, (23), 4245-4249.
- [28] Launay, J.-P. "Long-distance intervalence electron transfer", *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 386-397.
- [29] Fraysse, S. "Complexes dinucléaires cyclométallés de ruthénium modèles de fils et de commutateurs moléculaires", Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1999.

Chapitre IV : Série [Ru(tpy)(thd)]

Complexes mononucléaires

Etant donné les problèmes de solubilités rencontrés pour les complexes dinucléaires de la famille [Ru(tpy)(acac)], nous avons entrepris d'introduire des groupements solubilisants sur les ligands ancillaires de ces complexes. Dans cette optique, le groupement *tert*-butyle est un groupement de choix. Nous avons choisi de modifier le ligand acétylacétonate en remplaçant les groupements méthyles par des *tert*-butyles, la dicétone correspondante (la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione, notée thdH) étant commerciale. L'utilisation de terpyridines substituées par un ou plusieurs groupements *tert*-butyles aurait également pu être envisagée, leur synthèse nécessite toutefois plusieurs étapes assez délicates [1, 2].

Nous allons donc nous intéresser maintenant à une nouvelle famille de complexes [Ru(tpy)(thd)] et plus particulièrement, dans ce chapitre IV, aux complexes mononucléaires qui serviront de synthons dans la synthèse des complexes dinucléaires de cette famille, étudiés dans les deux derniers chapitres. Dans une première partie, la synthèse et la caractérisation de ces complexes mononucléaires seront présentées. Dans une deuxième partie nous aborderons l'oxydation chimique du complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] et la caractérisation du complexe de ruthénium(III) ainsi formé. Il était en effet important de bien caractériser les complexes mononucléaires de ruthénium(III) avant d'étudier les propriétés des complexes dinucléaires homovalents paramagnétiques Ru^{III}-Ru^{III}. Dans une dernière partie, des calculs DFT effectués sur le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] seront présentés.

A- Synthèse et propriétés physicochimiques des complexes mononucléaires de Ruthénium (II)

1) Synthèse

a) Synthèse du complexe précurseur [Ru(tpy)(thd)Cl]

Tout comme le complexe [Ru(tpy)(acac)Cl] (**11**) était un bon précurseur pour obtenir des complexes mononucléaires ou dinucléaires du type [Ru(tpy)(acac)(L)] ou [$\{Ru(tpy)(acac)\}_2(\mu-L')$] - où L est un ligand monocyanamide et L' un ligand dicyanamide - [Ru(tpy)(thd)Cl] (**17**) est un bon précurseur pour synthétiser des complexes analogues de la famille [Ru(tpy)(thd)].

La synthèse de [Ru(tpy)(thd)Cl] (**17**) est similaire à celle de [Ru(tpy)(acac)Cl] (**11**) (cf. Paragraphe III-A-2), elle s'effectue de la même manière à partir du complexe [Ru(tpy)Cl₃] en remplaçant simplement la 2,4-pentanedione par la 2,2,6,6-tétraméthylheptane-3,5-dione (cf. Schéma IV-1). La purification est cependant un peu plus délicate et le rendement décevant (36%). Goldsby [3] avait lui aussi obtenu de moins bons rendements pour la synthèse du complexes [Ru(bpp)(thd)Cl] (où bpp = 2,6-bis(N-pyrazolyl)pyridine) par rapport à celle de [Ru(bpp)(acac)Cl].

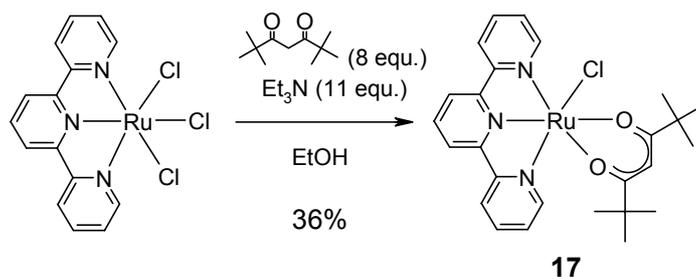


Schéma IV-1 : Synthèse du complexe précurseur [Ru(tpy)(thd)Cl] (**17**).

b) Synthèse du complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]

La synthèse du complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**) s'effectue ensuite dans les mêmes conditions que celle de [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] (**12**). Le ligand chlorure du complexe [Ru(tpy)(thd)Cl] (**17**) est d'abord déplacé par ajout d'hexafluorophosphate d'argent. Le précipité de chlorure d'argent ainsi formé est éliminé par filtration puis le 4-iodophénylcyanamide (IpcydH, **1H**) est introduit en excès (6 équivalents) pour déplacer l'équilibre de complexation. Le complexe **18** est obtenu avec un rendement un peu meilleur que le complexe analogue de la série [Ru(tpy)(acac)] (**12**) : 67% au lieu de 57%.

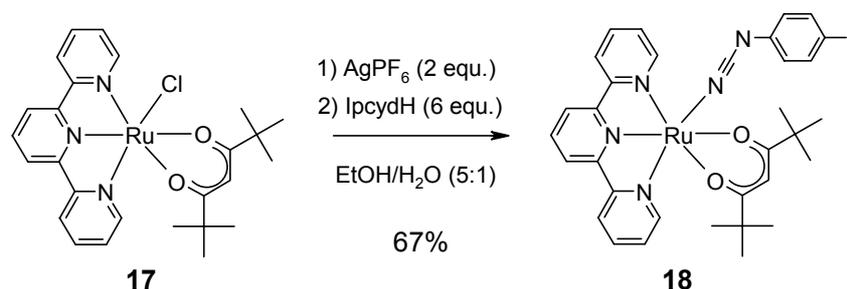


Schéma IV-2 : Synthèse du complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**)

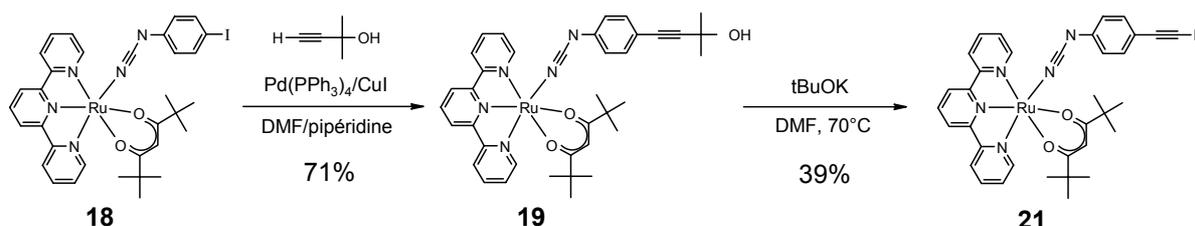
c) Synthèse du complexe [Ru(tpy)(thd)(epcyd)]

Trois voies de synthèse ont été envisagées pour le complexe [Ru(tpy)(thd)(epcyd)] (**21**).

- Première méthode : déprotection du complexe [Ru(tpy)(thd)(hmbpcyd)]

Cette première voie de synthèse (cf. Schéma IV-3) est identique à celle utilisée pour la synthèse de [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (**14**), adaptée d'un protocole en deux étapes décrit dans la littérature [4]. Le complexe intermédiaire [Ru(tpy)(thd)(hmbpcyd)] (**19**), possédant une fonction alcyne protégée par un groupement 2-hydroxyisopropyle, est synthétisé par une réaction de couplage croisé de type Sonogashira entre le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**) et le 2-méthylbut-3-yne-2-ol.

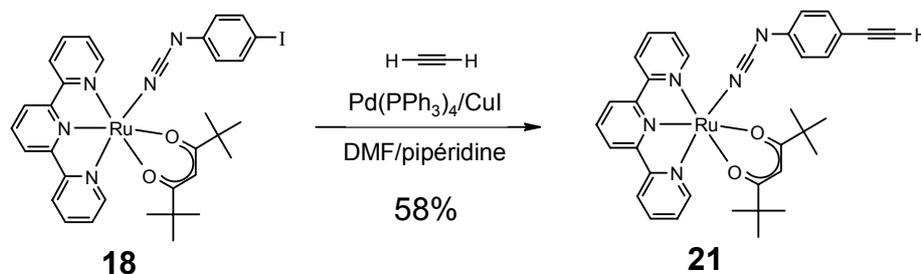
La déprotection de la fonction alcyne s'effectue ensuite par une réaction de type rétro-Favorsky en milieu basique. Etant donné les faibles rendements obtenus par cette voie de synthèse (rendement global de 28% sur ces deux étapes, l'étape de déprotection notamment semble poser problème avec un rendement de 39% seulement), nous avons essayé d'autres méthodes de synthèse.



*Schéma IV-3 : Première voie de synthèse du complexe [Ru(tpy)(thd)(epcyd)] (**21**).*

- Deuxième méthode : couplage croisé entre [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] et l'acétylène

Nous avons ensuite tenté une synthèse en une seule étape [5] par couplage croisé de type Sonogashira entre le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**) et l'acétylène. Dans ce cas, on fait barboter de l'acétylène dans une solution du complexe **18** dans le mélange DMF/pipéridine en présence des catalyseurs CuI et Pd(PPh₃)₄ (cf. Schéma IV-4).



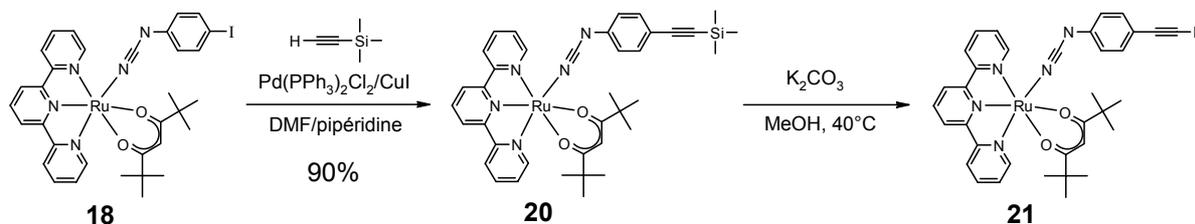
*Schéma IV-4 : Deuxième voie de synthèse du complexe [Ru(tpy)(thd)(epcyd)] (**21**).*

Cette voie de synthèse était envisageable car nous avons vu précédemment (cf. Paragraphe III-A-3) que le complexe [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (**14**) est très peu réactif (en l'absence de base forte comme DBU) vis-à-vis de la déprotonation qui conduit à la formation d'un acétylure de cuivre, une étape-clé dans le mécanisme de la réaction de couplage croisé de Sonogashira. Il doit en être de même pour le complexe [Ru(tpy)(thd)(epcyd)] (**21**). Celui-ci va donc réagir beaucoup plus lentement que l'acétylène (qui par ailleurs est introduit en large excès) avec [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**). De fait, la formation du dinucléaire « mono-yne » [$\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpa})$] (**24**), produit du couplage croisé entre [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**) et [Ru(tpy)(thd)(epcyd)] (**21**), n'a pas été observée. On observe cependant dans ces conditions la formation en faible quantité du dinucléaire « diyne » [$\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpda})$] (**25**), produit d'homocouplage entre deux complexes « alcynes vrais » **21**.

Par cette voie de synthèse, le complexe **21** a été obtenu avec un rendement de 58%. Cependant, les rendements ne sont pas toujours très reproductibles et nous avons attribué leurs variations à la relative instabilité du complexe « alcyne vrai » **21** dans le milieu réactionnel d'une part mais aussi lors des purifications sur colonne de chromatographie.

- Troisième méthode : déprotection de [Ru(tpy)(thd)(TMSepcyd)]

Nous avons envisagé une troisième voie de synthèse (cf. Schéma IV-5), similaire à la première si ce n'est que le groupement protecteur utilisé est le triméthylsilyle [6].



*Schéma IV-5 : Troisième voie de synthèse du complexe [Ru(tpy)(thd)(epcyd)] (**21**).*

Le complexe intermédiaire [Ru(tpy)(thd)(TMSepcyd)] (**20**) est synthétisé par une réaction de couplage croisé de type Sonogashira entre le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**) et le triméthylsilylacétylène. La réaction ne peut pas être suivie par CCM, les deux complexes **18** et **20** ayant les mêmes rapports frontaux avec tous les éluants que nous avons testés. Pour les mêmes raisons, ces deux complexes ne pourront pas être séparés par chromatographie sur colonne. Cependant, après 3h30, la réaction semble totale : le complexe **20** est obtenu pur, on ne détecte aucune trace du complexe de départ **18**, ni en RMN, ni en spectrométrie de masse. Le rendement de cette étape est meilleur que celui obtenu pour le complexe [Ru(tpy)(thd)(hmbpcyd)] (**19**) : 90% au lieu de 71%.

Nous avons donc privilégié cette voie de synthèse par la suite.

La déprotection s'effectue ensuite par du carbonate de potassium dans le méthanol. Le complexe alcyne obtenu n'a pas été isolé étant donné sa dégradation apparente sur les colonnes de chromatographie. Le brut de réaction obtenu a été utilisé directement dans les réactions de couplage pour la synthèse des complexes dinucléaires.

2) Caractérisation

a) RMN

Les complexes mononucléaires [Ru(tpy)(thd)] ont été caractérisés en RMN ^1H (cf. Figure IV-1 et Tableau IV-1) et ^{13}C (cf. Partie Expérimentale) dans le dichlorométhane deutéré. Les spectres sont tout à fait similaires à ceux obtenus pour les complexes analogues de la série [Ru(tpy)(acac)] (cf. Paragraphe III-B-1). On observe, bien évidemment, une différence notable dans la région aliphatique du fait du remplacement des groupements méthyles du ligand acac $^-$ par des groupements *tert*-butyles pour le ligand thd $^-$. Par ailleurs, on remarque que les protons des phénylcyanamides sont légèrement plus déblindés dans le cas des complexes [Ru(tpy)(thd)] (de l'ordre de 0.2 ppm et 0.1 ppm pour H_o et H_m respectivement) ce qui indique que le remplacement du ligand acac $^-$ par un ligand thd $^-$ a une influence sur le ligand phénylcyanamide.

Tableau IV-1 : RMN ^1H des complexes mononucléaires [Ru(tpy)(thd)] dans CD_2Cl_2 : déplacements chimiques en ppm.

Complexe	H ₆	H ₃	H _{3'}	H ₄	H _{4'}	H ₅	H _m	H _o	H _c	H _{e'}	H _{a'}
17	8.68	8.15	8.07	7.80	7.44	7.49	-	-	5.59	1.58	0.46
18	8.64	8.15	8.06	7.83	7.53	7.51	7.12	6.13	5.65	1.57	0.50
19	8.65	8.17	8.09	7.88	7.55	7.52	6.94	6.23	5.65	1.58	0.50
20	8.65	8.17	8.09	7.88	7.55	7.52	7.00	6.21	5.66	1.59	0.52
21	8.65	8.17	8.08	7.87	7.55	7.52	7.02	6.26	5.66	1.58	0.50

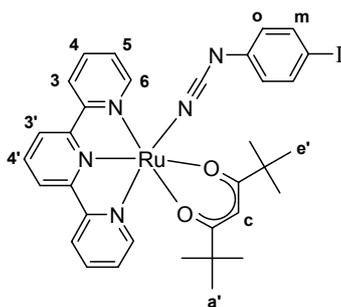


Schéma IV-6 : Numérotation des protons pour le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**).

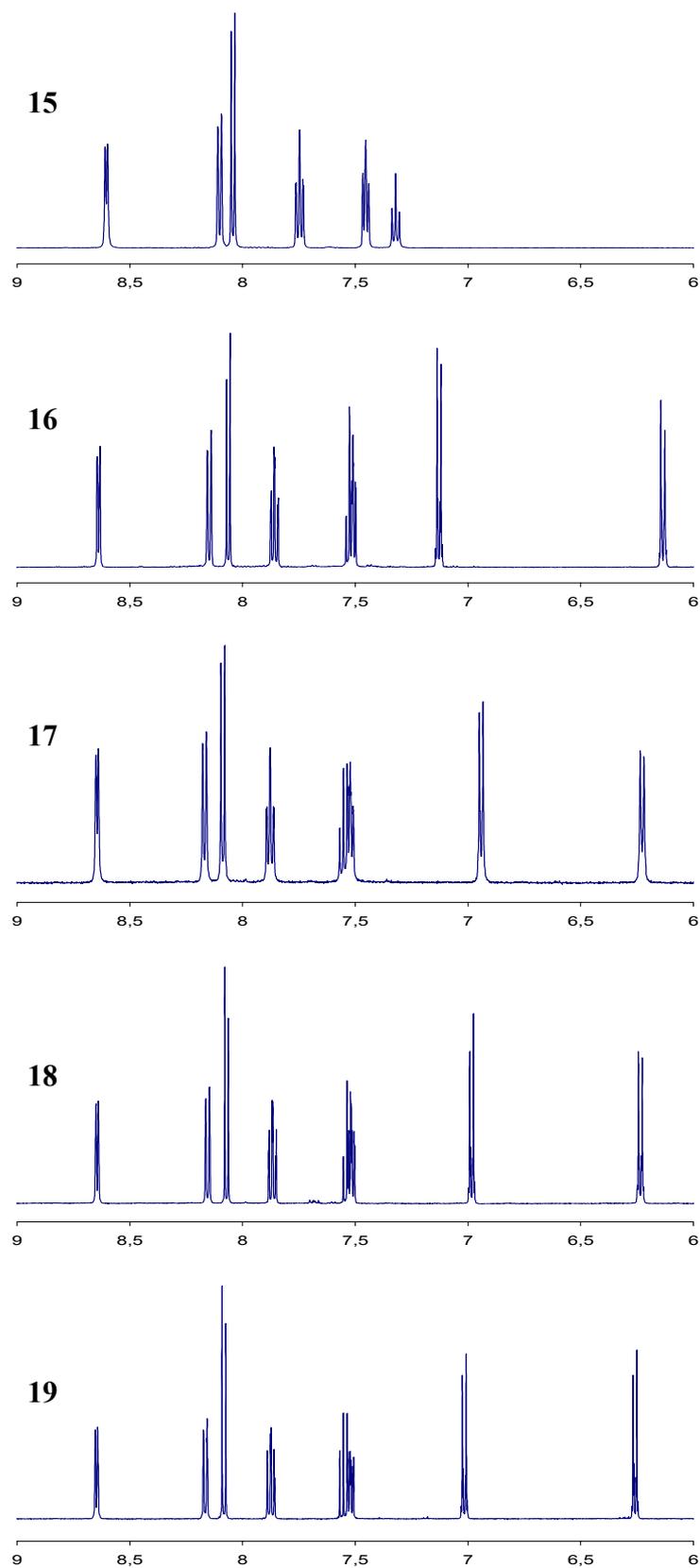


Figure IV-1 : Représentation de la région aromatique des spectres RMN ^1H dans CD_2Cl_2 des complexes $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\text{Cl}]$ (**17**), $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{lpcyd})]$ (**18**), $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{hmbpcyd})]$ (**19**), $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{TMSePCyD})]$ (**20**) et $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{epcyd})]$ (**21**).

b) Electrochimie

Les complexes mononucléaires [Ru(tpy)(thd)Cl] (**17**) et [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**) ont été étudiés par voltamétrie cyclique dans le dichlorométhane (cf. Figure IV-2).

Le voltamogramme du complexe **17** présente une unique vague réversible en oxydation correspondant au couple Ru^{II}/Ru^{III}. Cette vague est légèrement déplacée vers les plus bas potentiels par rapport au complexe analogue [Ru(tpy)(acac)Cl] (**11**) (0,20 V au lieu de 0,25 V) et ce en raison de la présence de groupes méthyles donneurs supplémentaires sur le ligand thd.

Comme son analogue de la famille [Ru(tpy)(acac)] (**12**), le complexe **18** présente deux vagues en oxydation, la première vague, réversible, correspondant à l'oxydation du Ru^{II} en Ru^{III} et la deuxième vague, irréversible, correspondant à l'oxydation du ligand Ipcyd⁻ en radical Ipcyd[•] très peu stable. On observe la présence d'un pic retour vers 0,6 V que l'on peut expliquer par la formation d'une nouvelle espèce électroactive suite à l'évolution rapide du radical Ipcyd[•]. On remarque également pour ce complexe un déplacement de l'oxydation Ru^{II}/Ru^{III} vers les plus bas potentiels par rapport au complexe [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] (**12**) (0,20 V au lieu de 0,24 V).

Tableau IV-2: Données électrochimiques, vs. ECS, dans CH₂Cl₂, 0.1M TBAH, 0.1 V/s

Composé	Ru ^{II/III}	Ligand
	E _{1/2} , V (ΔE, mV)	E _a (V)
11 ^a	0.25 (83)	-
12 ^a	0.24 (78)	1.04
17	0.20 (83)	-
18	0.20 (78)	1.06

$$E_{1/2} = (E_a + E_c)/2; \Delta E = |E_a - E_c|; E_a: \text{potentiel de pic anodique}; ^a \text{Référence : [1]}.$$

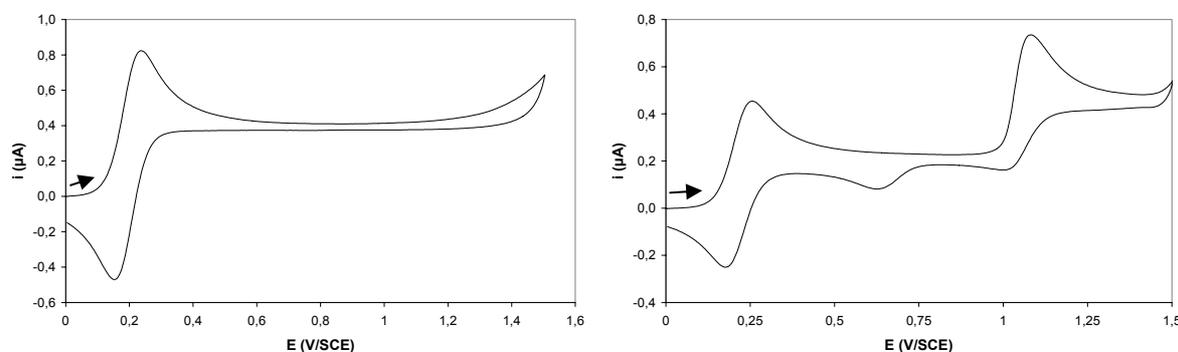


Figure IV-2 : Voltamétrie cyclique des complexes **17** (à gauche) et **18** (à droite) (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAH, électrode de travail à disque de platine, vitesse de balayage : 0.1 V.s⁻¹, fenêtre d'étude : 0.0 → +1.5 → 0.0 V).

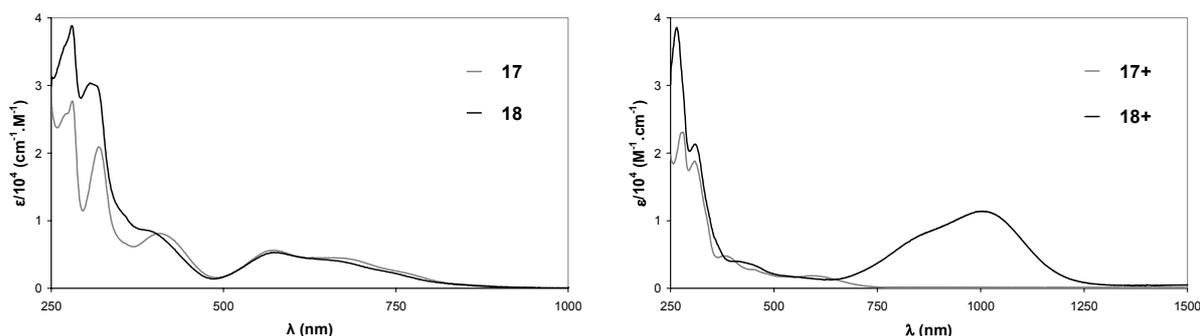
c) Spectroscopie UV-Vis-PIR

Les spectres d'absorption des complexes mononucléaires [Ru(tpy)(thd)Cl] (**17**) et [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**) ont été réalisés dans le dichlorométhane (cf. Figure IV-3). Les données spectroscopiques sont rassemblées dans le Tableau IV-3, ainsi que celles des complexes [Ru(tpy)(acac)Cl] (**11**) et [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] (**12**) à titre de comparaison.

Tableau IV-3: Absorptions UV-Vis-PIR dans le dichlorométhane

Complexe	λ_{\max} en nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ en $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
11 ^a	279 (27), 320 (20), 402 (7.8), 563 (5.3), 629 (3.6)
12 ^a	277 (51), 301 (38), 390sh (10), 568 (5.5), 634 (5.1)
17	281 (28), 319 (21), 407 (8.1), 573 (5.6), 666 (4.5)
17 ⁺	280 (23), 309 (19), 383 (4.8), 590 (1.9)
18	281 (40), 307 (31), 574 (5.5)
18 ⁺	265 (38), 309 (21), 1005 (11)

^a Référence : [1].



*Figure IV-3 : Spectres UV-Vis-PIR des complexes **17** et **18** (à gauche), **17**⁺ et **18**⁺ (à droite) dans le dichlorométhane.*

Les spectres UV-Vis-PIR des complexes **17** et **18** (cf. Figure IV-3) sont tout à fait similaires à ceux de leurs analogues de la famille [Ru(tpy)(acac)]. Les deux bandes fines et intenses vers 280 et 320 nm correspondent à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand terpyridine et les deux bandes larges dans le visible (vers 570 nm) ont été attribuées à des transitions de transfert de charge métal-ligand (MLCT) de type $d\pi(Ru^{II}) \rightarrow \pi^*(tpy)$.

Sur les spectres des complexes oxydés **17**⁺ et **18**⁺ générés par électrolyse à potentiel contrôlé (cf. Figure IV-3), on note la disparition des transitions MLCT $d\pi(Ru^{II}) \rightarrow \pi^*(tpy)$. Une nouvelle bande apparaît à 1005 nm dans le cas du complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]⁺ (**18**⁺). Cette bande étant absente sur le spectre de [Ru(tpy)(thd)Cl]⁺ (**17**⁺), il est clair qu'elle

implique le ligand Ipcyd⁻ et est donc attribuable à une transition de transfert de charge ligand-métal (LMCT) de type $\pi(\text{Ipcyd}^-) \rightarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{III}})$, comme cela a été observé précédemment dans le cas des complexes oxydés possédant un ligand phénylcyanamide de la famille [Ru(tpy)(acac)] (cf. Paragraphe III-B-5).

d) Spectroélectrochimie IR

L'oxydation électrochimique du mononucléaire [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**) a été suivie en spectroscopie IR (cf. Figure IV-4). Au fur et à mesure de l'oxydation, la bande à 2177 cm⁻¹ correspondant à la vibration ν_{NCN} du cyanamide lié au Ru^{II} diminue en intensité et une nouvelle bande apparaît à plus basse énergie (2111 cm⁻¹), correspondant à la vibration ν_{NCN} du cyanamide lié au Ru^{III}.

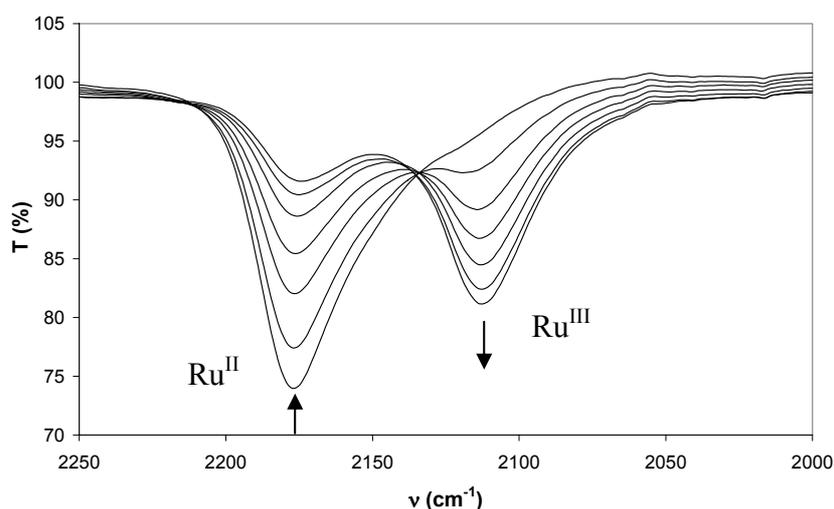


Figure IV-4 : Suivi en IR de l'oxydation du complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**) dans CH₂Cl₂, 0.1 M TBAH (électrolyse à 0.46 V vs. ECS).

La réduction électrochimique du complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)][PF₆] (dont la synthèse et l'étude seront vues au Paragraphe IV-B) a également été suivie en IR (cf. Figure IV-5). On observe, comme on pouvait s'y attendre, le phénomène inverse : la disparition de la bande à 2111 cm⁻¹ et l'apparition d'une bande à 2177 cm⁻¹.

L'oxydation du métal a donc pour effet d'abaisser l'énergie de vibration du groupement cyanamide, comme cela a déjà été observé par Crutchley et coll. [7] dans d'autres complexes mononucléaires ruthénium-cyanamide. Celui-ci a interprété cette diminution d'énergie par une plus forte participation de la forme de résonance **B** au groupe cyanamide déprotoné (cf. Schéma IV-6).

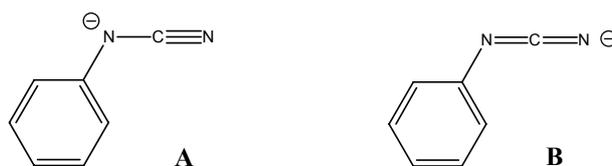


Schéma IV-6 : Structures de résonance A et B des phénylcyanamides déprotonés.

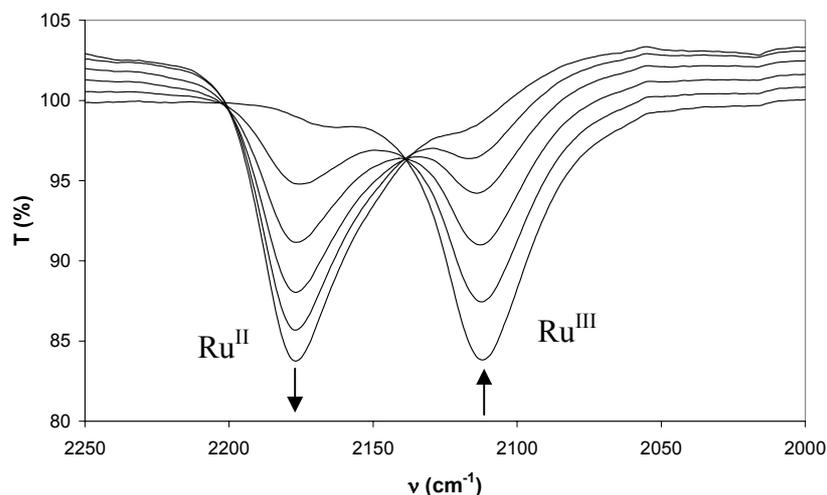


Figure IV-5 : Suivi en IR de la réduction du complexe [Ru(tpy)(thd)(lpcyd)][PF₆] ([18][PF₆]) dans CH₂Cl₂, 0.1 M TBAH (électrolyse à -0.10 V vs. ECS).

B- Synthèse et caractérisation du complexe [Ru^{III}(tpy)(thd)(lpcyd)][PF₆]

1) Oxydation chimique du complexe [Ru(tpy)(thd)(lpcyd)]

Isoler les espèces oxydées par électrolyse est très difficile, voire impossible, à réaliser, les sels de fond à éliminer étant présents en quantité environ 1000 fois plus importante et les complexes du Ru^{III} se comportant très mal sur colonne de chromatographie. Il était donc nécessaire de former les complexes de Ru^{III} par oxydation chimique afin de les obtenir suffisamment purs pour effectuer des mesures de susceptibilité magnétique.

Des essais d'oxydation chimique avaient déjà été réalisés par Elodie Sondaz sur le complexe [Ru(tpy)(acac)(lpcyd)] (**12**) dans le dichlorométhane, le tétrafluoroborate d'argent ayant été choisi comme oxydant chimique [1]. Ces essais se sont révélés infructueux. En effet, dans le dichlorométhane, l'ion argent est un oxydant relativement puissant avec un potentiel rédox de 1,11 V/ECS [8]. Or, dans ce solvant, l'oxydation du ligand iodophénylcyamide a

lieu à 1,04 V (cf. Tableau IV-2). Celui-ci risque donc d'être touché si l'oxydant est introduit en excès, conduisant à la dégradation du complexe. Les sels d'argent étant très hygroscopiques, il était très délicat de maîtriser les petites quantités à peser pour en ajouter exactement un équivalent.

D'autre part, des essais d'oxydation électrochimique du complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**) à différents potentiels ont montré l'importance de se placer à un potentiel suffisamment élevé pour que l'oxydation du Ru^{II} en Ru^{III} soit quasi-totale mais suffisamment bas pour que le ligand ne soit pas oxydé :

- après électrolyse à 0,75 V/ECS, on voit apparaître en voltamétrie linéaire sur électrode tournante une vague supplémentaire vers 0,6 V (cf. Figure IV-6). Cette vague correspond apparemment à un produit de dégradation lié à l'oxydation du ligand iodophénylcyanamide : on observe une vague de réduction en retour à ce même potentiel en voltamétrie cyclique après oxydation du ligand (cf. Figure IV-2).

- après électrolyse à 0,46 V/ECS, on n'observe pas ce problème (cf. Figure IV-6).

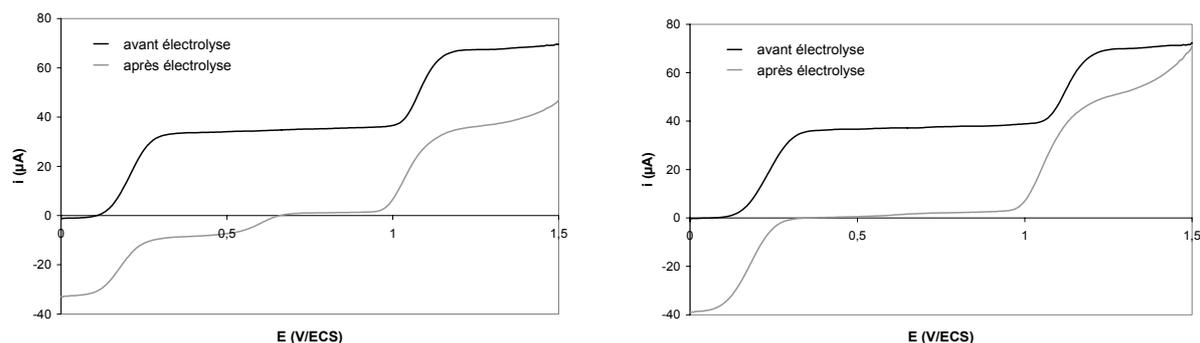
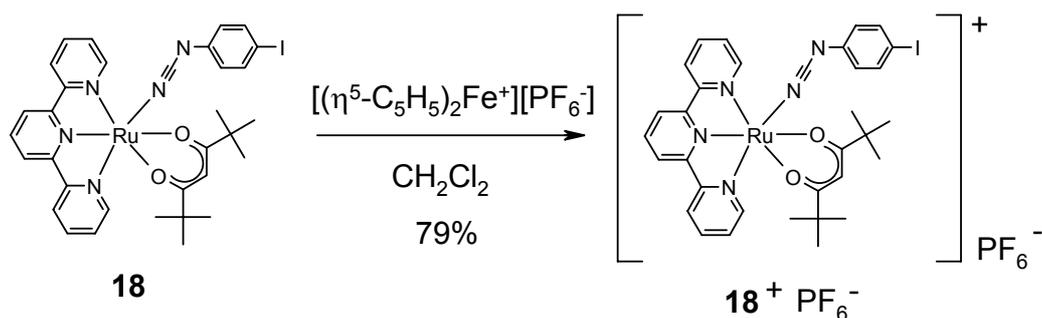


Figure IV-6 : Voltamétrie linéaire du complexe **18** avant et après oxydation électrochimique (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAH, électrode tournante de platine, vitesse de balayage : $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, vitesse de rotation : $1000 \text{ tr}\cdot\text{mn}^{-1}$). A gauche : électrolyse à 0,75 V/ECS. A droite : électrolyse à 0.46 V/ECS.

L'oxydation chimique du complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**) a donc été réalisée dans le dichlorométhane avec l'hexafluorophosphate de ferrocénium comme agent oxydant (cf. Schéma IV-7). Celui-ci, avec un potentiel rédox de 0,46 V/ECS dans le dichlorométhane [8], semblait en effet particulièrement bien adapté pour réaliser l'oxydation du ruthénium ($E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 0,20 \text{ V/ECS}$) sans toucher le ligand iodophénylcyanamide ($E_a = 1,06 \text{ V/ECS}$).

Le protocole a été adapté de celui décrit par Lapinte et coll. [9] pour l'oxydation de complexes de fer(II) en fer(III). L'oxydation est suivie par CCM et par spectroscopie UV-Vis-PIR. Le complexe de ruthénium(III) est obtenu sous la forme du sel d'hexafluorophosphate [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)][PF₆].



*Schéma IV-7 : Oxydation chimique du complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**), synthèse de [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)][PF₆].*

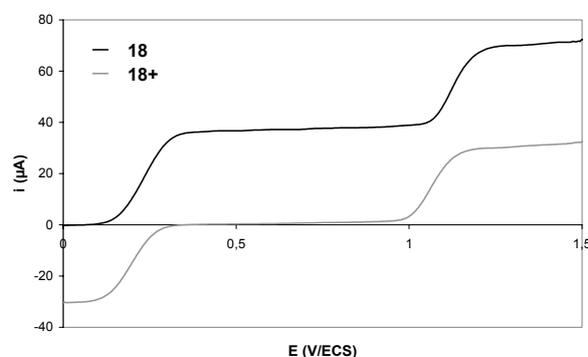
La purification est assez délicate :

- Si l'oxydant a été introduit en trop faible quantité, l'oxydation n'est pas totale et les complexes Ru^{II} et Ru^{III} sont impossibles à séparer (les tentatives de séparation par chromatographie sur colonne d'alumine ou de silice se sont révélées infructueuses, le complexe de Ru^{III} étant partiellement dégradé).

- Si l'oxydant a été introduit en trop grande quantité, celui-ci est très difficile à éliminer totalement.

L'hexafluorophosphate de ferrocenium a donc été introduit en léger excès (1,3 équivalents). L'excès d'oxydant est éliminé par filtration sur célite (présent en faible quantité, celui-ci reste adsorbé sur la célite). Le complexe oxydé est ensuite précipité par ajout de cyclohexane et le ferrocène, produit secondaire de la réaction, soluble dans le cyclohexane, est éliminé par filtration et lavage au cyclohexane du précipité.

On vérifie l'absence de ferrocenium par spectrométrie de masse (absence de pic à $m/z = 186$, correspondant à [Fc]⁺) et par électrochimie en voltamétrie linéaire sur électrode tournante (cf. Figure IV-7, absence de vague à 0,46 V/ECS, correspondant à la réduction du ferrocenium).



*Figure IV-7 : Voltamétrie linéaire des complexes **18** et [**18**][PF₆] (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAH, électrode tournante de platine, vitesse de balayage : 0.1 V.s⁻¹, vitesse de rotation : 1000 tr.mn⁻¹).*

Par ailleurs, on vérifie bien que le spectre UV-Vis-PIR du complexe [18][PF₆] est identique à celui obtenu pour le complexe 18⁺ généré électrochimiquement.

2) RPE

Le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)][PF₆] ([18][PF₆]) a été caractérisé par RPE (Figure IV-8). Le spectre de poudre de [18][PF₆] est comparé au spectre en solution gelée dans le dichlorométhane du composé 18⁺ obtenu électrochimiquement.

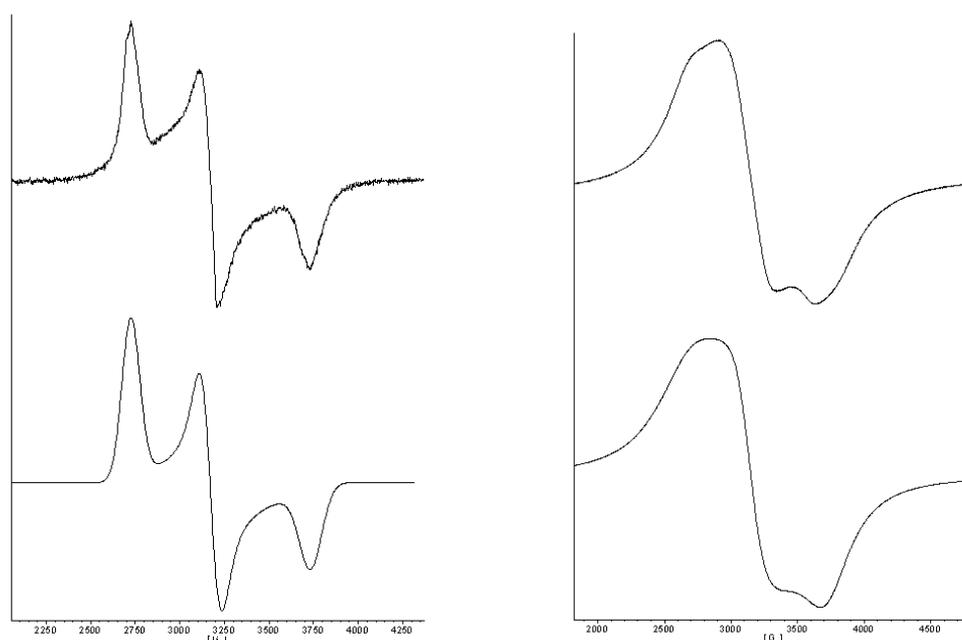


Figure IV-8 : Spectre RPE expérimentaux (en haut) et simulés (en bas). A gauche: complexe 18⁺ généré électrochimiquement en solution gelée dans CH₂Cl₂ (100 K). A droite: complexe [18][PF₆] en poudre (100 K).

Le spectre RPE du complexe 18⁺ généré électrochimiquement est celui d'un système rhombique avec trois composantes $g_x = 2,48$, $g_y = 2,13$ et $g_z = 1,81$ bien résolues, ce qui est tout à fait caractéristique d'un ion ruthénium (III) bas spin ($S=1/2$) [10, 11]. La valeur moyenne du facteur de Landé, obtenue selon l'équation (IV-1), est de $\langle g \rangle = 2,16$.

$$\langle g \rangle = \sqrt{\frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{3}} \quad (\text{IV-1})$$

Cette valeur, bien que légèrement plus faible, est comparable à celle obtenue dans les mêmes conditions pour le complexe [Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)]⁺ (12⁺) ($\langle g \rangle = 2,19$ avec $g_x = 2,55$, $g_y = 2,17$ et $g_z = 1,79$) [1].

Le spectre de poudre du complexe [18][PF₆] montre un signal plus large et moins bien résolu mais on observe les mêmes caractéristiques, à savoir un signal rhombique avec $g_x = 2,52$, $g_y = 2,15$ et $g_z = 1,82$, ce qui fait une valeur moyenne du facteur de Landé de $\langle g \rangle = 2,18$.

3) Mesures de susceptibilité magnétique

Des mesures de susceptibilité magnétique pour des températures variant entre 2 et 50 K ont été réalisées sur le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)][PF₆] ([18][PF₆]). Les courbes d'évolution de la susceptibilité magnétique molaire (χ_m) et du produit $\chi_m T$ en fonction de la température sont représentées Figure IV-9.

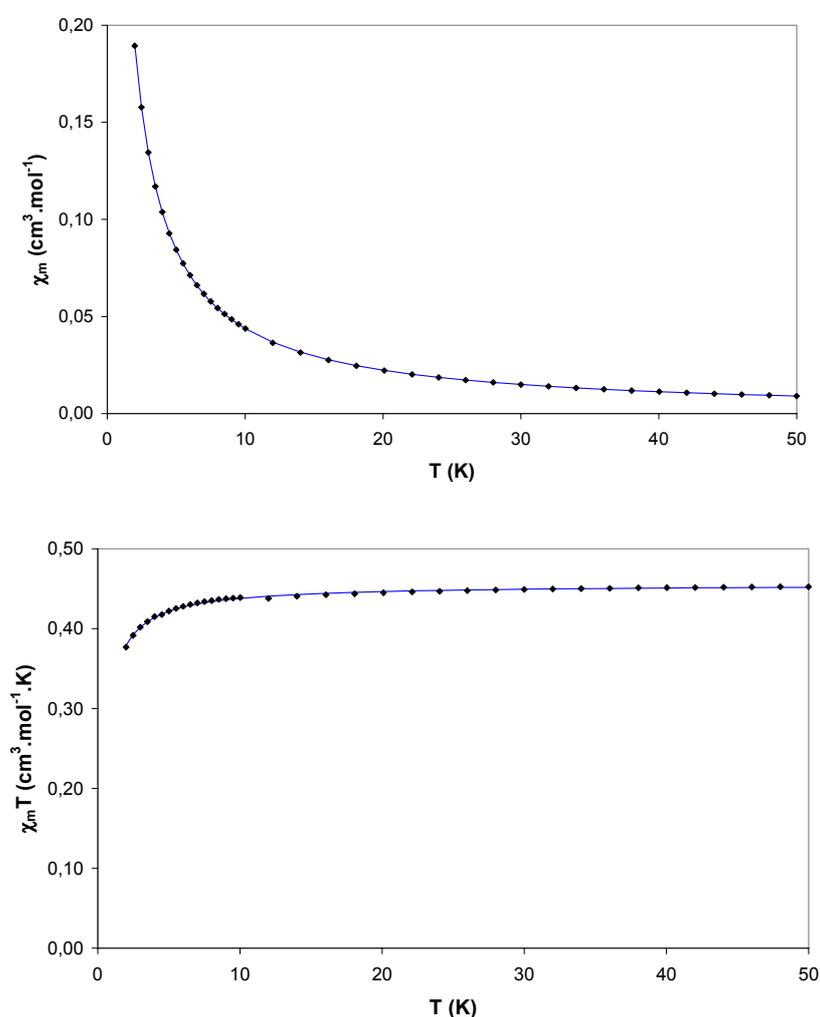


Figure IV-9 : Evolution de la susceptibilité magnétique molaire χ_m (en haut) et du produit $\chi_m T$ (en bas) en fonction de la température pour le complexe [18][PF₆]: points expérimentaux (losanges) et courbes ajustées selon l'équation (IV-2) (trait plein).

Le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)][PF₆] ([18][PF₆]) suit la loi de Curie jusqu'à 10 K. Pour des températures inférieures, le produit $\chi_m T$ diminue en raison d'interactions

intermoléculaires antiferromagnétiques. Nous avons donc modélisé la courbe par l'équation de Curie-Weiss [12] qui permet de rendre compte de l'existence d'interactions magnétiques intermoléculaires :

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{où} \quad C = \frac{Ng^2\beta^2S(S+1)}{3k_B} \quad (\text{IV-2})$$

où χ_m est exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, C est la constante de Curie (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$), θ est la constante de Weiss (en K), N est le nombre d'Avogadro, g est le facteur de Landé, β est le magnéton de Bohr, k_B est la constante de Boltzman et S est le spin total du système (ici, $S=1/2$).

Nous avons ainsi trouvé $C = 0,455 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, ce qui correspond à $g = 2,20$, et $\theta = -0,40 \text{ K}$. La valeur de g observée ici est tout à fait comparable à la valeur obtenue par RPE (2,18, cf. Paragraphe IV-B-2).

C- Calculs DFT sur le complexe [Ru(tpy)(thd)(lpcyd)]

Une étude théorique a été réalisée sur le complexe mononucléaire [Ru(tpy)(thd)(lpcyd)] (**18**). Le ruthénium est Ru^{II} , $(t_{2g})^6$ bas spin, le ligand terpyridine est neutre et les ligands tétraméthylheptanedionate et iodophénylcyanamide sont monoanioniques. Le complexe est donc neutre, son état fondamental est un singulet à couche fermée. Les calculs ont été effectués par la méthode DFT, en utilisant un pseudopotentiel adéquat pour le ruthénium et pour l'iode, au niveau RHF (Restricted Hartree Fock).

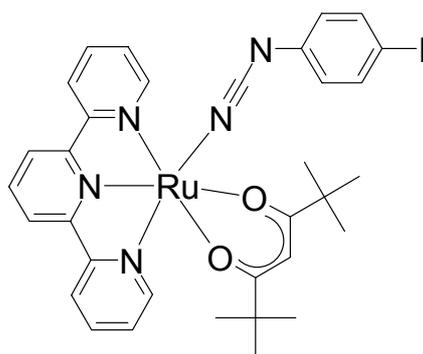


Schéma IV-8 : Complexe [Ru(tpy)(thd)(lpcyd)] (**18**).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la géométrie de ce type de complexes. Nous avons ensuite considéré la question du site d'oxydation de ce complexe.

1) Considérations géométriques

Le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**) possède différents degrés de liberté. On peut considérer que la conformation de la terpyridine est bloquée. Les deux groupes *tert*-butyles du ligand thd peuvent bouger mais nous ne nous intéresserons pas à leur rotation. Concernant le ligand iodophénylcyanamide, il y a deux angles dièdres qui pourraient varier, nommés θ_1 et θ_2 , auxquels nous allons nous intéresser plus particulièrement (cf. Schéma IV-9) :

- θ_1 correspond à l'angle dièdre (C-N-C-C) entre le plan du phényle et le plan (CNC) du cyanamide

- θ_2 correspond à l'angle dièdre (N_{tpy}-Ru-N_{cyanamide}-C_{phényle}), c'est-à-dire à la rotation du ligand iodophénylcyanamide tout entier autour de la liaison ruthénium-azote (à la manière d'un drapeau).

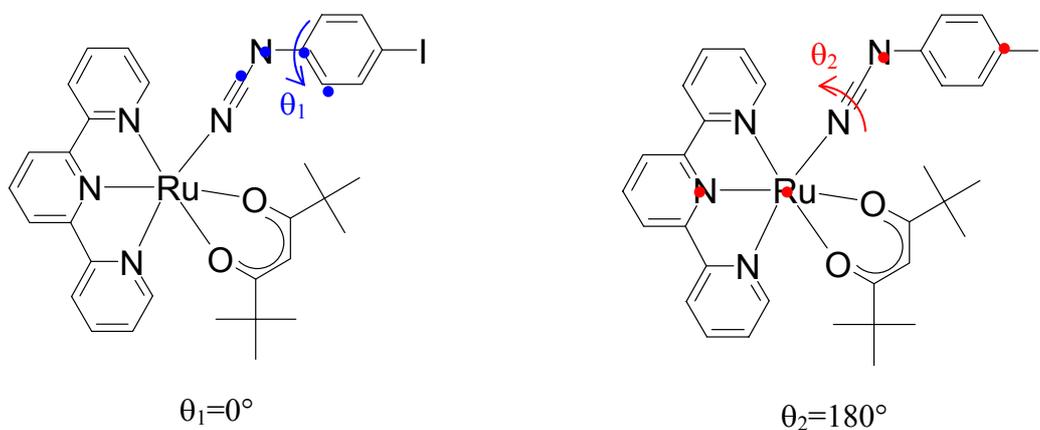


Schéma IV-9 : Définition des angles θ_1 et θ_2 .

Expérimentalement, après analyse des différentes structures RX connues de ce type de complexes (cf. Tableau IV-4), on trouve que θ_1 est toujours voisin de 0° (valeurs comprises entre 0.7° et 14.5°). Par contre θ_2 peut prendre des valeurs assez différentes (entre 13.8° et 136.4°).

Il était intéressant d'essayer de prédire la géométrie par le calcul. La géométrie optimisée du complexe **18** présente les angles $\theta_1 = 0^\circ$ et $\theta_2 = 0^\circ$. Nous avons alors fait varier les angles θ_1 et θ_2 séparément pour estimer l'ordre de grandeur des barrières de rotations. Pour chaque angle un simple calcul d'énergie a été effectué, sans optimisation de géométrie.

Tableau IV-4 : Comparaison des valeurs des angles θ_1 et θ_2 pour différentes structures RX.

Complexe	θ_1 (°)	θ_2 (°)
[Ru(tpy)(bpy)(Ipcyd)][PF ₆] (référence : [1, 13])	7.0	41.3
[Ru(tpy)(bpy)(2,4-Cl ₂ pcyd)][PF ₆] (référence : [14])	4.4	13.8
[{Ru(tpy)(bpy)} ₂ (μ-bcpeb)][BPh ₄] ₂ (référence : [1, 15])	4.9	77.2
[{Ru(tpy)(bpy)} ₂ (μ-adpc)][PF ₆] ₂ (référence : [16])	2.1	58.1
[{Ru(tpy)(bpy)} ₂ (μ-adpc)][PF ₆] ₂ (référence : [17])	10.1	59.0
[Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] (13)	14.5	50.5
[Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (14)	4.3	68.6
[{Ru(tpy)(thd)} ₂ (μ-dicyd)][PF ₆] ₂ ([22])[PF ₆] ₂ conformère A	4.3	112.2
conformère B	6.5	115.5
[{Ru(tpy)(thd)} ₂ (μ-dicyd)][PF ₆] ([22])[PF ₆]	1.1 - 2.7 ^a	13.9 - 136.4 ^a
[{Ru(NH ₃) ₅ } ₂ (μ-dicyd)][TsO] ₄ (référence : [18])	7.2	- ^b
[{Ru(NH ₃) ₄ (py)} ₂ (μ-dicyd)][PF ₆] ₄ (référence : [19])	3.5 - 6.6 ^a	- ^b
[{Ru(NH ₃) ₃ (bpy)} ₂ (μ-dicyd)][ClO] ₄ (référence : [20])	0.7 - 4.6 ^a	- ^b

^a Structure non centrosymétrique; ^bAngle θ_2 non défini.

- Variation de θ_1 à $\theta_2=0^\circ$ fixé :

On observe une variation de type sinusoïdal de l'énergie du complexe en fonction de l'angle θ_1 avec un minimum pour $\theta_1=0^\circ$ et un maximum pour $\theta_1=90^\circ$ (cf. Figure IV-10). Ceci est en accord avec les observations faites en cristallographie par rayons X, la valeur de l'angle θ_1 étant toujours proche de 0° . La barrière de rotation peut être estimée par l'écart d'énergie entre les deux extrema. Nous avons obtenu une valeur relativement faible de $29,6 \text{ kJ.mol}^{-1} = 7,07 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ce qui explique la libre rotation du groupement phényle observée en RMN.

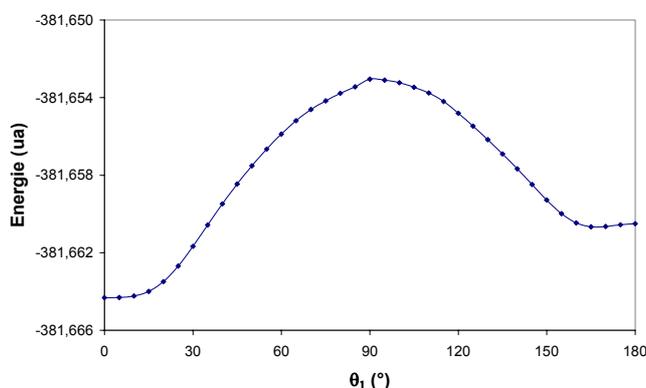


Figure IV-10 : Evolution de l'énergie en fonction de l'angle θ_1 pour $\theta_2 = 0^\circ$ fixé.

Remarque : la courbe n'est pas symétrique par rapport à $\theta_1=90^\circ$ car le groupement phényle n'est pas symétrique par rapport à l'axe (NC) dans la structure optimisée du complexe.

- Variation de θ_2 à $\theta_1 = 0^\circ$ fixé :

La courbe d'évolution de l'énergie du complexe en fonction de l'angle θ_2 est très irrégulière (cf. Figure IV-11) mais il est cependant intéressant de noter la très faible barrière de rotation estimée à $3,2 \text{ kJ.mol}^{-1} = 0,77 \text{ kcal.mol}^{-1}$, environ dix fois plus faible que pour θ_1 . On peut donc dire que le ligand est en quasi-libre rotation autour de la liaison Ru-N, comme le montre l'expérience, l'angle θ_2 pouvant prendre des valeurs très différentes.

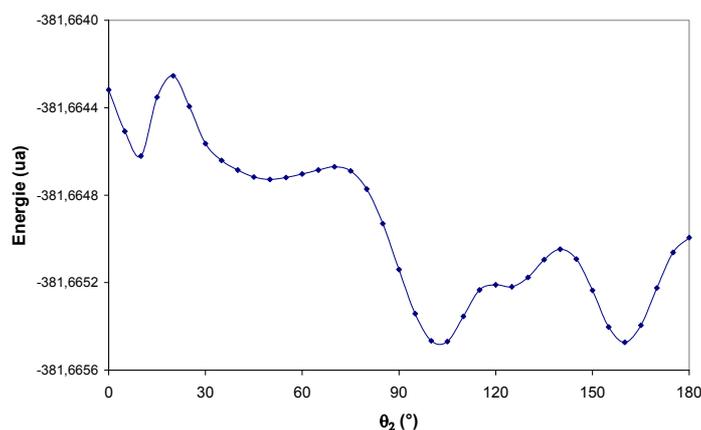


Figure IV-11 : Evolution de l'énergie en fonction de l'angle θ_2 pour $\theta_1 = 0^\circ$ fixé.

2) Détermination du site d'oxydation

a) Calculs sur le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]

Les paramètres structuraux calculés pour le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] apparaissent en bon accord avec les paramètres mesurés par cristallographie RX pour les complexes [Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] (**13**) et [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (**14**) (cf. Tableau IV-5). On peut noter cependant que les longueurs calculées pour les liaisons carbone-carbone du phényle sont légèrement plus grandes (de 0,02 à 0,04 Å) que la moyenne des longueurs de liaison mesurées sur les structures RX. De même, la géométrie calculée du groupe cyanamide diffère légèrement, avec une liaison carbone-azote **f** plus longue (0,06 Å).

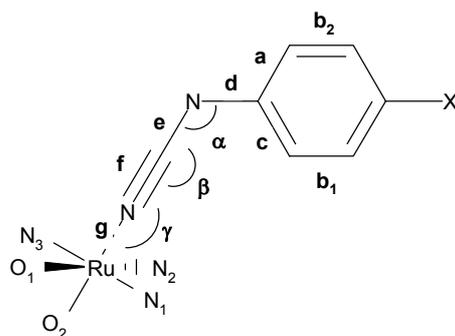


Schéma IV-10 : Notation des longueurs et angles de liaison.

Tableau IV-5 : Longueurs (Å) et angles (°) de liaison calculés pour les complexes **18** et **18⁺**. Comparaison avec les données mesurées par diffraction des rayons X pour les complexes **13** et **14**.

Complexe	13 (exp.)	14 (exp.)	18 (calc.)	18⁺ (calc.)
a	1.409 (10)	1.404 (8)	1.436	1.434
b ₁	1.401 (10)	1.388 (9)	1.423	1.416
b ₂	1.400 (11)	1.376 (10)	1.420	1.419
c	1.385 (9)	1.394 (8)	1.440	1.438
d	1.416 (9)	1.399 (7)	1.408	1.410
e	1.332 (10)	1.299 (7)	1.296	1.289
f	1.115 (9)	1.163 (8)	1.204	1.208
g	2.060 (6)	2.038 (5)	2.050	1.997
α	114.2 (6)	117.1 (5)	123.5	124.7
β	176.2 (9)	174.2 (6)	173.5	173.6
γ	163.6 (6)	158.5 (4)	170.2	171.6
Ru-N ₁	2.081 (7)	2.058 (4)	2.099	2.120
Ru-N ₂	1.939 (6)	1.930 (4)	1.964	1.989
Ru-N ₃	2.077 (6)	2.062 (4)	2.099	2.120
Ru-O ₁	2.107 (5)	2.089 (3)	2.115	2.100
Ru-O ₂	2.059 (5)	2.068 (3)	2.097	2.067

La LUMO du complexe (cf. Figure IV-12) est développée majoritairement sur la terpyridine (71%). Cela confirme l'attribution des vagues observées vers -1,6 V en voltamétrie cyclique pour les complexes de la famille [Ru(tpy)(acac)] (cf. Paragraphe III-B-4) à la réduction de ce ligand. Ces vagues ne sont pas observées pour la famille [Ru(tpy)(thd)] car, étant décalées vers les plus bas potentiels par la présence des groupements méthyles donneurs supplémentaires, elles sont confondues avec le mur du solvant.

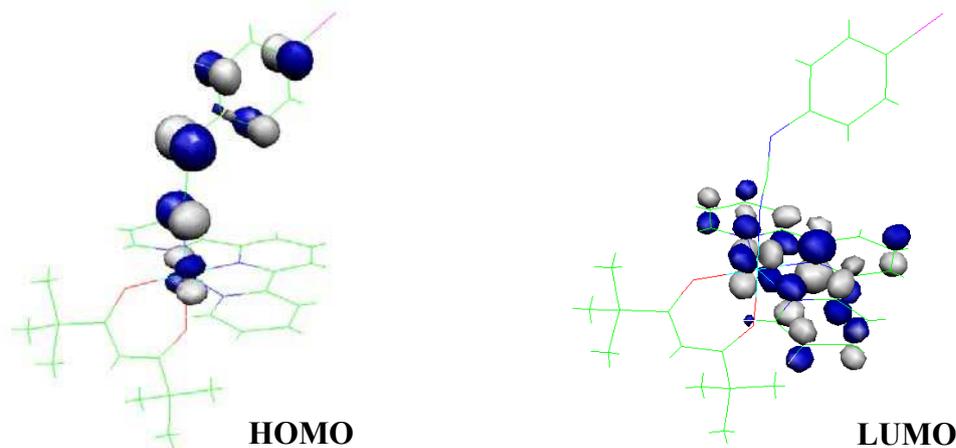


Figure IV-12 : Orbitales frontières du complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**).

La HOMO du complexe (cf. Figure IV-12) est développée à 84% sur le ligand iodophénylcyanamide et à 11% sur le ruthénium. Cela est en faveur de l'oxydation du ligand Ipcyd^- plutôt que du métal, contrairement aux observations expérimentales. On ne peut cependant pas conclure en ne regardant que cette HOMO car une fois le complexe oxydé, il peut y avoir une réorganisation des orbitales. Il convenait donc d'effectuer un calcul supplémentaire, cette fois sur la forme oxydée du complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})]^+$.

b) Calculs sur le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})]^+$

L'état fondamental de la forme oxydée du complexe est un doublet, il s'agit donc d'un système à couche ouverte. Le calcul a été effectué au niveau UHF (Unrestricted Hartree Fock). La contamination de spin est négligeable, avec $\langle S^2 \rangle = 0.779$, ce qui diffère de la valeur théorique $\langle S^2 \rangle = S(S+1) = 0.750$ de moins de 4%.

Globalement, il y a peu de modification de géométrie quand on passe de la forme réduite à la forme oxydée. Quand on compare quelques longueurs de liaison (cf. Tableau IV-5), on s'aperçoit que la géométrie du ligand Ipcyd^- est quasi inchangée au cours de l'oxydation (variation maximale des longueurs de liaison de 0,007 Å). Par contre, l'environnement du ruthénium est légèrement modifié : léger raccourcissement des liaisons Ru-O_{thd} (0,02 Å) et Ru-N_{NCN} (0,05 Å), et léger allongement des liaisons Ru-N_{tpy} (0,02 Å). Ceci va dans le sens d'une oxydation du ruthénium plutôt que du ligand : si on passe de Ru^{II} à Ru^{III} , les ligands anioniques se rapprochent du ruthénium et les ligands neutres s'en éloignent pour compenser l'encombrement accru de la sphère de coordination.

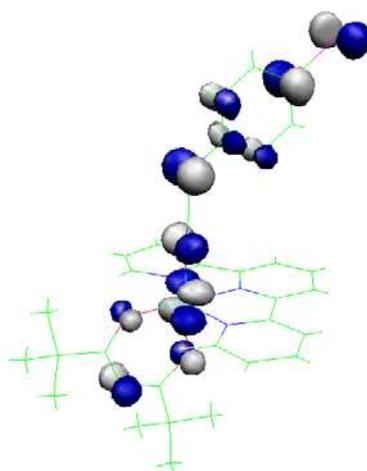


Figure IV-13 : Orbitale simplement occupée (SOMO) du complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})]^+$ ($\mathbf{18}^+$).

Si l'on regarde maintenant la forme de la SOMO (cf. Figure IV-13), celle-ci ressemble de beaucoup à la HOMO du complexe sous sa forme réduite $\mathbf{18}$, avec une contribution de

61% du ligand Ipcyd⁻ et 39% sur le fragment [Ru(tpy)(thd)]. Cette constatation est plutôt en faveur de l'oxydation du ligand Ipcyd⁻ avant l'oxydation du métal. On peut cependant remarquer que la contribution du ligand Ipcyd⁻ à cette orbitale a diminué après oxydation (elle était de 84% dans la HOMO de **18**), ce qui suggère une tendance à oxyder le métal.

L'étude de l'évolution des charges atomiques (calculées par la méthode de Mulliken ou de Lowdin) quand on passe de **18** à **18**⁺ (cf. Tableau IV-6) montre que la charge + est répartie à moitié sur le fragment Ipcyd⁻ (52-55%) et à moitié sur le fragment [Ru(tpy)(thd)] (45-48%). Cela ne permet pas de conclure quant au site d'oxydation.

Tableau III-6 : Evolution des charges atomiques après oxydation du complexe **18** (calculées à partir des analyses de population de Mulliken et de Lowdin et regroupées par fragments).

Fragment	Ru	tpy	thd	Ipcyd
ΔQ (18 → 18 ⁺) (Mulliken)	0.01	0.31	0.17	0.52
ΔQ (18 → 18 ⁺) (Lowdin)	0.05	0.27	0.14	0.55

Enfin, l'analyse de la densité de spin (cf. Tableau IV-7) montre une répartition du spin pour un tiers sur le métal (37-38%) et pour deux tiers sur le ligand Ipcyd⁻ (61-62%). Ce dernier résultat est encore en faveur de l'oxydation du ligand Ipcyd⁻.

Tableau IV-7 : Densité de spin totale ($\rho_{\alpha-\beta}$) et densité électronique sur la SOMO (ρ_{SOMO}) pour le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]⁺ (**18**⁺) (contributions sur les différents fragments).

Fragment	Ru	tpy	thd	Ipcyd
$\rho_{\alpha-\beta}$ (Mulliken)	0.37	-0.03	0.04	0.62
$\rho_{\alpha-\beta}$ (Lowdin)	0.38	-0.02	0.04	0.61
ρ_{SOMO} (Mulliken)	0.19	0.02	0.18	0.61

Ces résultats ne permettent donc pas de trancher de façon catégorique entre l'oxydation du ligand et du métal mais sont plutôt en faveur de l'oxydation du ligand contrairement aux observations expérimentales faites en RPE et mesures magnétiques. Il faut cependant noter que ces calculs ne sont valables que pour des molécules isolées (phase gaz) alors que les expériences sont réalisées en phase solide ou en solution. Cela pourrait expliquer la différence entre les résultats théoriques et l'expérience.

Conclusion du chapitre IV

Nous disposons maintenant de plusieurs complexes mononucléaires fonctionnalisés qui vont pouvoir être utilisés dans la synthèse des complexes dinucléaires de cette nouvelle famille [Ru(tpy)(thd)]. Ces complexes présentent des propriétés électrochimiques et spectroscopiques tout à fait similaires à celles des complexes de la famille [Ru(tpy)(acac)] si ce n'est que l'oxydation du ruthénium se fait à un potentiel légèrement inférieur. Ils sont cependant plus solubles, suggérant que l'ajout de groupes méthyles solubilisants aux ligands ancillaires devrait effectivement résoudre les problèmes de solubilité rencontrés précédemment pour les complexes dinucléaires de la série [Ru(tpy)(acac)].

Par ailleurs, le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] a pu être oxydé chimiquement avec succès. Le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)][PF₆] ainsi obtenu, étudié par spectroscopie RPE et par des mesures de susceptibilité magnétique, présente toutes les caractéristiques d'un complexe de ruthénium(III). Ceci constitue une preuve supplémentaire que le ruthénium est oxydé avant le ligand de type phénylcyanamide (L) dans les complexes du type [Ru(tpy)(thd)(L)] et la stabilité de ce type de complexes en oxydation est de bon augure quant à la possibilité de former les espèces Ru^{III}-Ru^{III} des complexes dinucléaires de cette famille.

Les calculs DFT effectués sur le complexe [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] ont permis de retrouver certaines observations structurales faites par cristallographie des rayons X sur ce type de composés. Par contre, ces calculs prédisent plutôt l'oxydation du ligand iodophénylcyanamide avant celle du métal, ce qui ne va pas dans le sens des observations expérimentales. Il faut néanmoins rappeler que les calculs présentés ici ne sont valables qu'en phase gaz, il serait donc intéressant de poursuivre cette étude en utilisant un modèle de solvant.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] Sondaz, E. "Synthèses et caractérisations de complexes Ruthénium-cyanamides: composés modèles pour l'étude de la communication électronique", Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2001.
- [2] Ben Hadda, T. and Le Bozec, H. "Synthesis and characterization of ruthenium(II) complexes containing the new tridentate ligand 4,4',4''-tri-tert-butyl-terpyridine", *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 103-107.
- [3] Slattery, S.J., Bare, W.D., Jameson, D.L. and Goldsby, K.A. "Redox regulation in ruthenium complexes containing β -diketonate ligands and 2,6-bis(N-pyrazolyl)pyridine and its methyl-substituted derivatives", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1347-1352.
- [4] Ames, D.E., Bull, D. and Takundwa, C. "A Convenient Synthesis of Ethynyl-N-heteroarenes", *Synthesis* **1981**, (5), 364-365.
- [5] Rudenko, A.P. and Vasil'ev, A.V. "Oxidation of Aromatic Compounds. IV. Oxidation of Symmetrical Diarylacetylenes in the $\text{CF}_3\text{COOH-CH}_2\text{Cl}_2\text{-PbO}_2$ System. A New One-Pot Synthesis of 1,2,3,4-Tetraaryl-2-butene-1,4-diones", *Russ. J. Org. Chem.* **1995**, *31*, (10), 1360-1379.
- [6] Takahashi, S., Kuroyama, Y., Sonogashira, K. and Hagihara, N. "A Convenient Synthesis of Ethynylarenes and Diethynylarenes", *Synthesis* **1980**, 627-630.
- [7] DeRosa, M.C., White, C.A., Evans, C.E.B. and Crutchley, R.J. "Infrared Study of the Class II/Class III Boundary in Mixed-Valence Dinuclear Ruthenium Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, (7), 1396-1402.
- [8] Connelly, N.G. and Geiger, W.E. "Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry", *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [9] Denis, R., Toupet, L., Paul, F. and Lapinte, C. "Electron-Rich Piano-Stool Iron σ -Acetylides Bearing a Functional Aryl Group. Synthesis and Characterization of Iron(II) and Iron(III) Complexes", *Organometallics* **2000**, *19*, 4240-4251.
- [10] Griffith, J.S. in *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press ed., London, 1961, p. 363.
- [11] Rieger, P.H. "Electron paramagnetic resonance studies of low-spin d5 transition metal complexes", *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135-136*, 203-286.
- [12] O'Connor, C.J. "Magnetochemistry-Advances in Theory and Experimentation", *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203-283.
- [13] Sondaz, E., Gourdon, A., Launay, J.-P. and Bonvoisin, J. "(Bipyridine)(terpyridine)(4-iodophenylcyanamide)ruthenium(II) complex: crystallography, electronic absorption spectroscopy, cyclic voltammetry and EPR measurements", *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316*, 79-88.
- [14] Mosher, P.J., Yap, G.P.A. and Crutchley, R.J. "Influence of the Inner Coordination Sphere on the Ru(III)-Cyanamido Ligand-to-Metal Charge Transfer Chromophore", *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, (3), 550-553.
- [15] Sondaz, E., Jaud, J., Launay, J.-P. and Bonvoisin, J. "X-ray Structure of a Ruthenium Dinuclear Complex Incorporating 4,4'-Bis(cyanamidophenylethynyl)benzene as a

- Ligand, a Conjugated Bridge Two Nanometers in Length." *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1924-1927.
- [16] Mosher, P.J., Yap, G.P.A. and Crutchley, R.J. "A Donor-Acceptor-Donor Bridging Ligand in a Class III Mixed-Valence Complex", *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, (6), 1189-1195.
- [17] Al-Noaimi, M., Yap, G.P.A. and Crutchley, R.J. "Outer Sphere Perturbation of Delocalized Mixed-Valence Complexes", *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, (5), 1770-1778.
- [18] Aquino, M.A.S., Lee, F.L., Gabe, E.J., Bensimon, C., Greedan, J.E. and Crutchley, R.J. "Superexchange metal-metal coupling in dinuclear pentaammineruthenium complexes incorporating a 1,4-dicyanamidobenzene dianion bridging ligand", *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, (13), 5130-5140.
- [19] Rezvani, A.R., Bensimon, C., Crompton, B., Reber, C., Greedan, J.E., Kondratiev, V.V. and Crutchley, R.J. "Inner Coordination Sphere Control of Metal-Metal Superexchange in Ruthenium Dimers", *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, (15), 3322-3329.
- [20] Evans, C.E.B., Yap, G.P.A. and Crutchley, R.J. "Comparison of Hole-Transfer Superexchange in Dinuclear Mixed-Valence Ruthenium Complexes", *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, (24), 6161-6167.

Chapitre V : Rôle du ligand pontant

1,4-dicyanamidobenzène dans le

complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]$

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre au complexe dinucléaire le plus court de la famille $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})]$, présentant un ligand pontant 1,4-dicyanamidobenzène. Comme nous l'avons vu au chapitre II, ce ligand s'oxyde réversiblement et à un potentiel beaucoup plus bas que les autres ligands dicyanamides, ce qui va conférer des propriétés particulières au complexe dinucléaire $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})]$ (**22**), c'est pourquoi nous lui consacrons un chapitre à part.

Dans ce complexe, nous verrons que la question de l'« innocence » ou non du ligand 1,4-dicyanamidobenzène se pose. Cette notion a été bien clarifiée par Ward et McCleverty [1] : un ligand est dit « non-innocent » dans un complexe si non seulement ce ligand présente des propriétés rédox, mais aussi si les orbitales frontières de ce ligand et du métal sont proches en énergie et se mélangent fortement si bien que l'attribution d'états d'oxydation individuellement au métal et au ligand est difficile.

De nombreux travaux ont été réalisés par Wieghardt [2], Ward et McCleverty [1, 3] ou encore Kaim et Fiedler [4-6] sur ce sujet. Ces ligands « non-innocents » peuvent être des ligands ancillaires ou pontants. C'est ce dernier cas qui va nous intéresser ici.

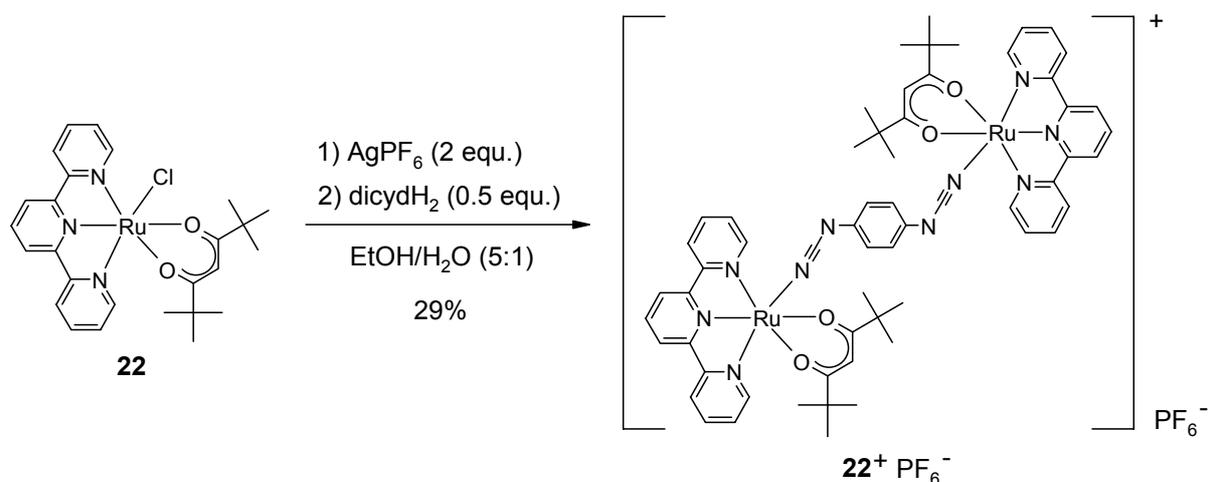
La première partie de ce chapitre est une étude expérimentale du complexe dinucléaire $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})]$ (**22**). Après avoir décrit sa synthèse (sous la forme monooxydée $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]$) et mis en évidence son comportement très riche en oxydation par électrochimie, nous tenterons d'attribuer chaque étape d'oxydation au métal ou au ligand pontant par différentes techniques : spectroscopie UV-Vis-PIR et IR, spectroélectrochimie, RPE, mesures de susceptibilité magnétique et cristallographie RX.

Dans une deuxième partie, nous tenterons d'interpréter le comportement électrochimique de ce complexe par des calculs DFT effectués sur les trois espèces **22**, **22⁺** et **22²⁺**.

A- Etude expérimentale

1) Synthèse de $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]$

La synthèse du complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]$ (**[22][PF₆]**) a été réalisée par voie classique selon une procédure analogue à celle utilisée précédemment pour la synthèse du mononucléaire $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})]$ (cf. Paragraphe IV-A-1-b). Dans une première étape, le ligand chlorure du complexe précurseur $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\text{Cl}]$ est facilement retiré par ajout d'hexafluorophosphate d'argent. Ensuite, la complexation du ligand pontant est réalisée par ajout d'un demi-équivalent de 1,4-dicyanamidobenzène (dicydH_2 , **4H₂**).



*Schéma V-1 : Synthèse du complexe **[22][PF₆]**.*

Le complexe est obtenu sous la forme monooxydée **22⁺** avec un contre-ion PF_6^- . En effet, le premier potentiel d'oxydation du complexe **22** étant relativement bas (-0,24 V vs. SCE dans le dichlorométhane, cf. Paragraphe V-2-a) et le milieu étant relativement oxydant (présence de sels d'argent), le complexe est oxydé au cours de la synthèse.

2) Caractérisation de $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]$

a) Electrochimie

- Voltamétrie cyclique et voltamétrie différentielle pulsée

Le complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]$ (**[22][PF₆]**) a été étudié en voltamétrie cyclique dans le diméthylformamide, l'acétonitrile et le dichlorométhane. La Figure V-1 montre le voltamogramme obtenu dans le dichlorométhane et le Tableau V-1 rassemble les données électrochimiques dans les différents solvants utilisés. Les potentiels $E_{1/2}$ ont été déterminés en effectuant la moyenne des potentiels de pic anodique et cathodique.

Le voltamogramme du complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ présente trois vagues réversibles en oxydation et une vague réversible en réduction.

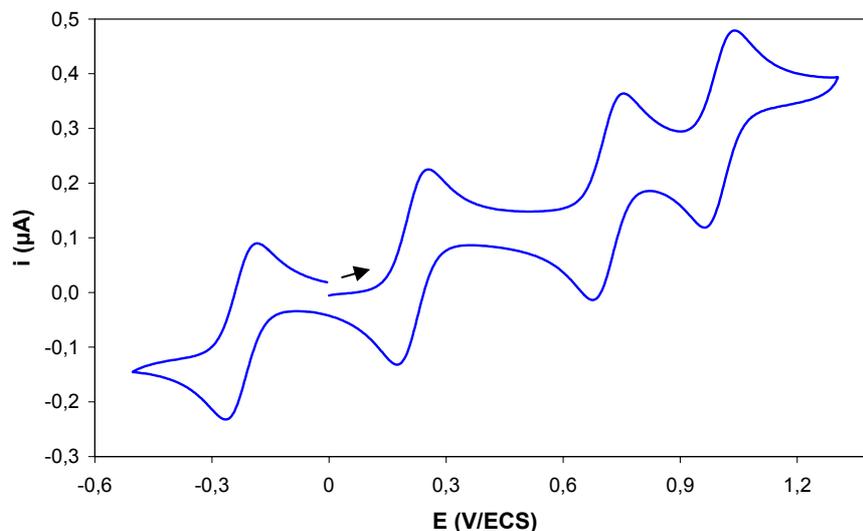


Figure V-1 : Voltamétrie cyclique du complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ (DCM, 0.1 M TBAH, électrode de travail à disque de platine, vitesse de balayage : $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, fenêtre d'étude : $0.0 \rightarrow +1.3 \rightarrow -0.5 \rightarrow 0.0 \text{ V}$)

Le complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ a également été étudié en voltamétrie différentielle pulsée. Sur le voltamogramme obtenu (Figure V-2), on observe quatre pics de même intensité, confirmant que les quatre processus sont tous monoélectroniques.

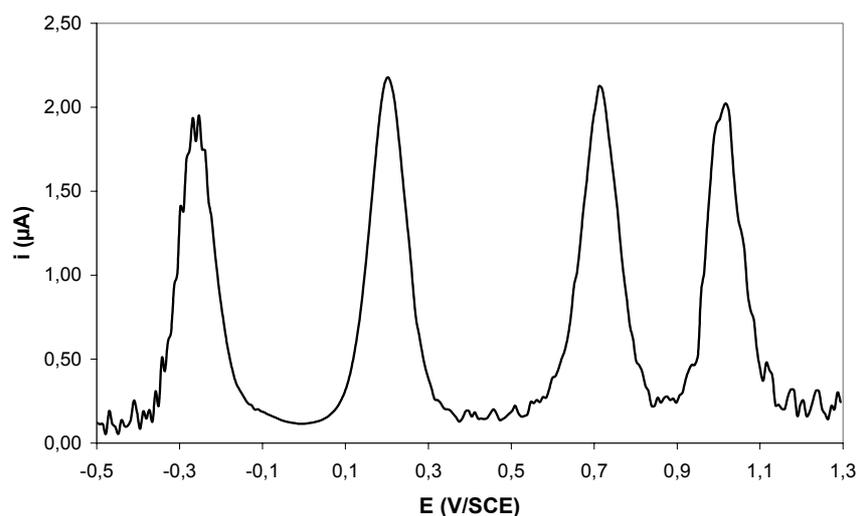


Figure V-2 : Voltamétrie différentielle pulsée du complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ (DCM, 0.1 M TBAH, électrode de travail tournante de platine, vitesse de balayage : $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, vitesse de rotation : $1000 \text{ tr}\cdot\text{mn}^{-1}$).

Tableau V-1 : Comparaison des potentiels d'oxydo-réduction (vs. ECS) de $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ avec ceux de quelques autres complexes dinucléaires possédant le ligand pontant 1,4-dicyanamidobenzène.

Complexe	E ₁ , V (ΔE, mV)	E ₂ , V (ΔE, mV)	E ₃ , V (ΔE, mV)	E ₄ , V (ΔE, mV)
$[\mathbf{22}][\text{PF}_6]^{\text{a}}$	-0.15 (78)	0.22 (73)	0.66 (78)	0.92 (73)
$[\mathbf{22}][\text{PF}_6]^{\text{b}}$	-0.10 (73)	0.34 (78)	0.76 (78)	-
$[\mathbf{22}][\text{PF}_6]^{\text{c}}$	-0.23 (78)	0.22 (73)	0.71 (73)	0.99 (78)
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_4^{\text{a,d}}$	-0.42	-0.13	0.57	1.03
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_4^{\text{a,e}}$	-0.28	0.09	0.70	1.08
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{ClO}_4]_4^{\text{a,f}}$	-0.15	0.26	0.85	1.10
$[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_2^{\text{b,g}}$	-0.02	0.43	-	-

^aDans CH₃CN; ^bDans le DMF; ^cDans CH₂Cl₂; ^dRef : [7]; ^eRef : [8]; ^fRef : [9]; ^gRef : [10].

- Question de l'attribution des quatre vagues observées en électrochimie

Bien que le complexe ait été obtenu sous sa forme monooxydée $\mathbf{22}^+$, il semble cependant plus clair de raisonner à partir de sa forme la plus réduite $\mathbf{22}$ et d'étudier son comportement en oxydation à partir de là.

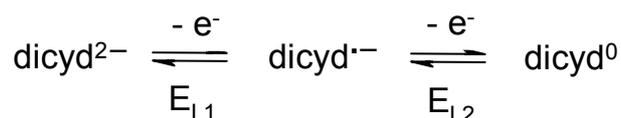
Le complexe présente donc en tout quatre vagues réversibles en électrochimie.

Par ailleurs, on peut envisager quatre couples d'oxydo-réduction pour ce complexe :

- D'une part, chaque ruthénium peut être oxydé réversiblement de Ru^{II} en Ru^{III}, ce qui correspond aux deux couples suivants:



- D'autre part, nous avons vu au Chapitre II que le ligand pontant dicyanamidobenzène peut être oxydé deux fois réversiblement, à des potentiels relativement bas (-0,43 V et 0,18 V dans le dichlorométhane, cf. Paragraphe II-B-3), ces deux oxydations correspondant aux deux couples $\text{dicyd}^{2-}/\text{dicyd}^{\cdot-}$ et $\text{dicyd}^{\cdot-}/\text{dicyd}^0$:



On observe donc quatre vagues en voltamétrie cyclique et quatre couples d'oxydo-réduction peuvent être envisagés pour ce complexe. La question est de déterminer dans quel ordre ces oxydations ont lieu, c'est-à-dire à quel couple rédox on peut attribuer chacune de ces vagues.

Si on regarde toutes les structures électroniques possibles pour chaque degré d'oxydation du complexe, on s'aperçoit que le système est relativement compliqué et qu'il présente un comportement très riche en oxydation :

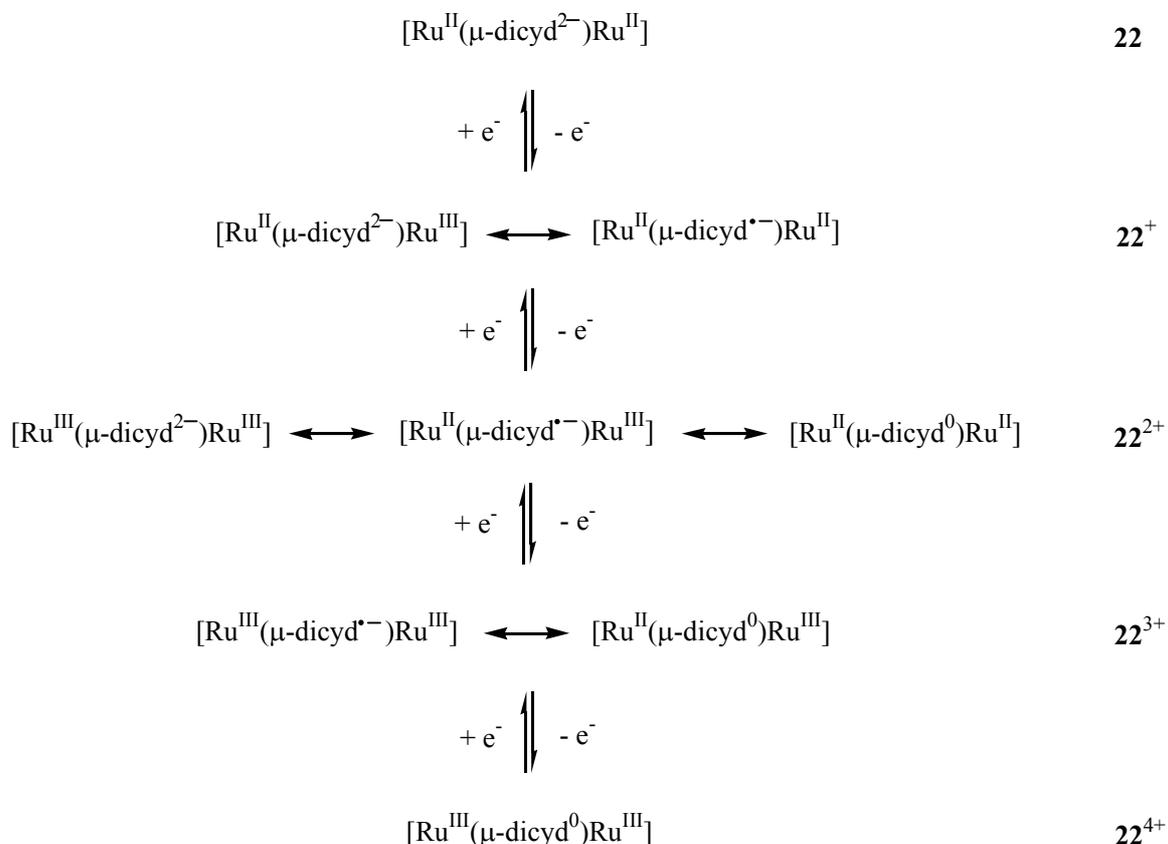


Schéma V-2 : Différentes structures électroniques envisageables selon le degré d'oxydation du complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]$ ($[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$).

On peut remarquer que la forme la plus complexe est la forme $\mathbf{22}^{2+}$, pour laquelle trois structures électroniques peuvent être écrites.

Nous allons donc commencer par essayer de déterminer quel site a été oxydé lors de la première oxydation $\mathbf{22} \rightarrow \mathbf{22}^+$. La première oxydation du complexe $\mathbf{22}$ a lieu à -0,23 V, c'est-à-dire à un potentiel inférieur de 0,4 V au potentiel d'oxydation du ruthénium dans le complexe mononucléaire $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})]$ (**18**) (0,20 V, cf. Tableau IV-2) et dans les complexes dinucléaires plus longs de cette famille (0,14-0,23 V, cf. Tableau VI-3). Or la première oxydation du ligand dicyanamidobenzène a lieu à -0,43 V. On peut donc se demander si le ligand 1,4 dicyanamidobenzène n'est pas oxydé avant le ruthénium, auquel cas le complexe synthétisé $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ ne serait pas un complexe à valence mixte (structure électronique $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^{2-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$) mais un complexe dinucléaire de ruthénium(II) ponté par le ligand radical anion dicyd $^{\bullet-}$ ($[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^{\bullet-}\text{-Ru}^{\text{II}}]$).

- Comparaison avec d'autres complexes dinucléaires pontés par le ligand dicyd²⁻

Le comportement électrochimique du complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ est tout à fait similaire à celui d'autres complexes dinucléaires possédant le même ligand pontant 1,4-dicyanamido-benzène (dicyd²⁻, $\mathbf{4}^{2-}$) avec d'autres ligands ancillaires autour du ruthénium, étudiés par Crutchley et coll. [7-10] (cf. Tableau V-1).

On remarque la grande influence de la nature des ligands ancillaires sur les quatre potentiels rédox. En particulier, le remplacement des groupements amines dans le complexe $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_4$ par des ligands π -accepteurs comme les ligands pyridine ou polypyridyles dans les complexes $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_4$, $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{ClO}_4]_4$ ou $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_2$ a pour effet d'augmenter les potentiels rédox. Ces potentiels sont d'autant plus élevés que le nombre de cycles pyridyles autour du métal est grand (cf. Tableau V-1).

Dans notre cas, chaque ruthénium est entouré d'un ligand π -accepteur, la terpyridine, et d'un ligand π -donneur, le 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate (thd⁻). On s'attend donc à des potentiels d'oxydo-réduction intermédiaires entre ceux des complexes $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_4$ et $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_2$, ce qui est effectivement le cas.

Curieusement, dans les quatre complexes évoqués plus haut, Crutchley et coll. attribuent systématiquement les deux premières vagues en oxydation aux deux couples rédox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$. Dans le cas du complexe $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_4$, cette attribution a été clairement démontrée par des mesures de susceptibilité magnétique sur ce complexe. Ce n'est par contre pas le cas pour les trois autres complexes et il est permis de douter de cette attribution, particulièrement pour le complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_2$. En effet, les orbitales du ruthénium sont beaucoup plus basses dans le fragment $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})]$ que dans le fragment $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$: à titre de comparaison, le potentiel d'oxydation du ruthénium est de -0,47 V pour le complexe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pcyd})][\text{PF}_6]$ [11] contre 0,65 V pour le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{pcyd})][\text{PF}_6]$ [12] dans l'acétonitrile. Or ce dernier potentiel est bien plus élevé que les deux potentiels d'oxydation du ligand dicyd²⁻ libre (-0,47 V et 0,21 V dans l'acétonitrile, cf. Tableau II-3), on peut donc raisonnablement se demander si, dans le cas du complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_2$, les deux premières vagues ne sont pas plutôt attribuables à l'oxydation du ligand pontant.

b) RPE

La spectroscopie RPE devrait permettre de déterminer si l'électron célibataire est porté par un ion ruthénium(III) ou bien par le ligand radical anion $\text{dicyd}^{\cdot-}$ dans le complexe $[\mathbf{22}][PF_6]$. Le spectre RPE de ce complexe a été enregistré en solution gelée dans le dichlorométhane à 100 K et est présenté Figure V-3.

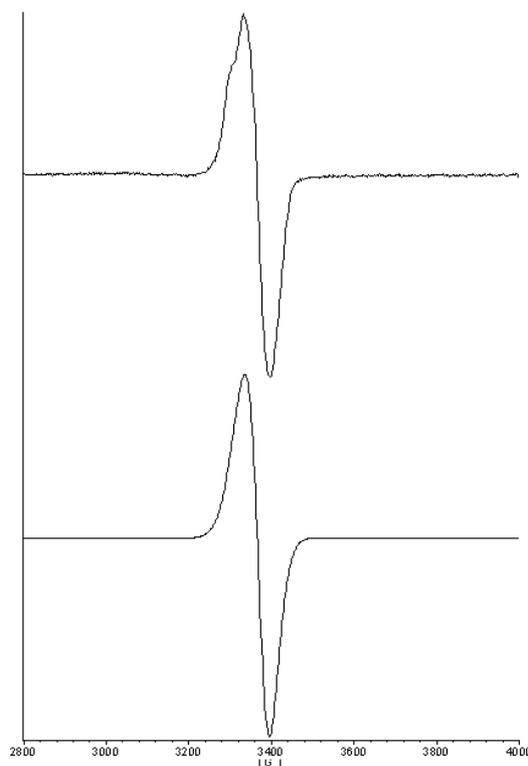


Figure V-3 : Spectre RPE expérimental (en haut) et simulé (en bas) du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-dicyd})][PF_6]$ ($[\mathbf{22}][PF_6]$) en solution gelée dans CH_2Cl_2 à 100 K.

On observe un signal isotrope avec $g = 2,02$ et une largeur de raie de 60 G. Ce signal est tout à fait caractéristique d'une espèce radicalaire [13], ce qui indique la présence de la forme oxydée radical anion du ligand pontant $\text{dicyd}^{\cdot-}$. Il semble donc que le ligand pontant soit oxydé avant le ruthénium.

De plus, en supposant que la forme $\mathbf{22}^+$ corresponde à l'espèce à valence mixte $[Ru^{II}\text{-dicyd}^{2-}\text{-}Ru^{III}]$, on devrait observer un signal RPE caractéristique du ruthénium (III), c'est-à-dire un signal orthorhombique avec un facteur de Landé moyen de l'ordre de 2,2 comme pour le mononucléaire $[Ru(tpy)(thd)(lpcyd)][PF_6]$ ($[\mathbf{18}][PF_6]$) (cf. Paragraphe IV-B-2). En effet, même un système à valence mixte totalement délocalisé de type classe III conserve les caractéristiques d'un ruthénium (III) en RPE, comme cela a pu être observé pour le complexe de Creutz et Taube [14]. Cette remarque constitue donc un argument supplémentaire en faveur de l'oxydation du ligand.

Il est intéressant cependant de comparer le spectre RPE du complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]$ (**[22]** $[\text{PF}_6]$) au spectre du radical anion dicyd⁻ non coordonné dans un sel de potassium [15]. Ce dernier donne un signal centré sur $g = 2,0034$, présentant une structure hyperfine (les constantes de couplage hyperfin avec les azotes et les hydrogènes ont été mesurées de l'ordre de 1 à 5 G) et des largeurs de raie de l'ordre de 0,2 G.

Le signal que nous observons ici est beaucoup plus large et la structure hyperfine n'est pas observée, en raison de la largeur du signal. Il est par contre tout à fait similaire au signal observé pour le sel d'argent du radical DI-dicyd⁻ (où DI-dicyd = 2,5-diiodo-1,4-dicyanamidobenzène), centré sur $g = 2,003$ et dont la largeur de raie est même plus grande (160 G à 100 K) [16]. Il a été proposé que cette importante largeur de raie pouvait être due à des interactions entre le système π du radical anion et les orbitales d du métal [17], inexistantes pour les sels de potassium, et qui interviennent certainement dans notre complexe.

Le spectre RPE observé ici est donc tout à fait cohérent avec la structure électronique $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^{\text{-}}\text{-Ru}^{\text{II}}]$.

c) Mesures de susceptibilité magnétique

Des mesures de susceptibilité magnétique pour des températures variant entre 2 et 50 K ont été réalisées sur le complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]$ (**[22]** $[\text{PF}_6]$). La courbe d'évolution du produit de la susceptibilité magnétique molaire (χ_m) par la température (T) en fonction de la température est représentée Figure V-4. A titre de comparaison, la courbe obtenue pour le complexe mononucléaire $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})][\text{PF}_6]$ (**[18]** $[\text{PF}_6]$) a été placée sur la même figure.

Le complexe **[22]** $[\text{PF}_6]$ suit la loi de Curie jusqu'à 10 K. La courbe obtenue a été modélisée de la même façon que pour le complexe mononucléaire **[18]** $[\text{PF}_6]$, un comportement tout à fait similaire étant observé à basse température. L'équation de Curie-Weiss utilisée (cf. Paragraphe IV-B-3) est rappelée ici :

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{où} \quad C = \frac{Ng^2\beta^2S(S+1)}{3k_B} \quad (\text{V-1})$$

Nous avons ainsi trouvé une constante de Curie de $C = 0,356 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, ce qui correspond à $g = 1,95$, et une constante de Weiss de $\theta = -0,40 \text{ K}$.

- La valeur de g est un peu faible (on devrait avoir $g > g_e$, où $g_e = 2,0023$ est le facteur de Landé de l'électron libre). La valeur mesurée en RPE était de $g = 2,02$. La différence peut

sans doute s'expliquer par la présence de traces d'eau dans l'échantillon, très difficiles à éliminer même après un séchage sous vide de 24h en présence d'un desséchant puissant comme l'oxyde de phosphore P_2O_5 . Si tel était le cas, la masse molaire de l'échantillon a été sous-estimée et donc aussi les valeurs de la constante de Curie et de g .

Les valeurs de C et g obtenues sont néanmoins bien inférieures à celles obtenues pour le mononucléaire $[18][PF_6]$ ($0,455 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ et $g = 2,20$) comme l'illustre bien la Figure V-4. Ces mesures sont donc en accord avec les observations faites en RPE, elles sont en faveur d'un spin $S=1/2$ porté par un radical organique plutôt que par un ion ruthénium(III) bas spin comme dans le complexe $[18][PF_6]$.

Il est intéressant de remarquer que la constante de Weiss mesurée est identique à celle obtenue pour le complexe mononucléaire oxydé $[Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)][PF_6]$, suggérant que les interactions intermoléculaires entre deux complexes dinucléaires 22^+ sont du même ordre de grandeur que celles entre deux complexes mononucléaires 18^+ .

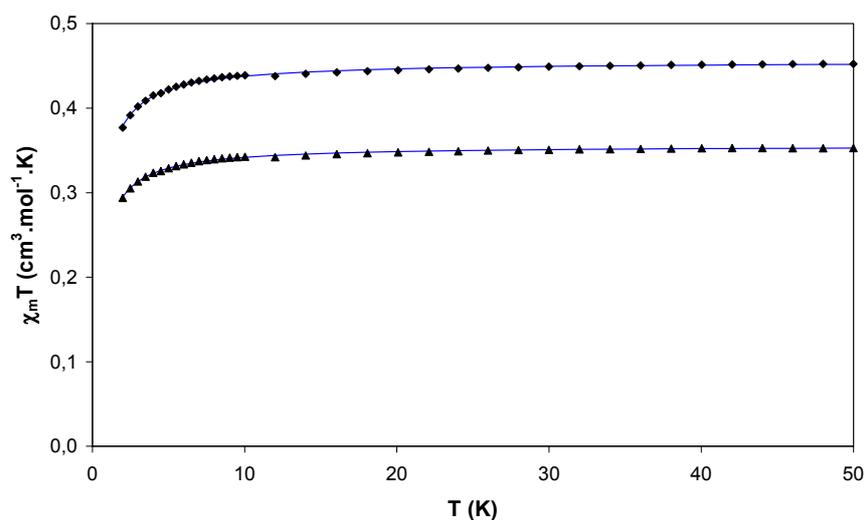


Figure V-4 : Evolution du produit $\chi_m T$ en fonction de la température : données expérimentales et courbes ajustées selon l'équation (V-1) (traits pleins). Comparaison des comportements des complexes $[18][PF_6]$ (losanges) et $[22][PF_6]$ (triangles).

d) Spectroscopie UV-Vis-Proche IR

Les spectres UV-Vis-Proche IR du complexe $\{[Ru(tpy)(thd)]_2(\mu\text{-dicyd})\}[PF_6]$ ($[22][PF_6]$) ont été réalisés dans le dichlorométhane, l'acétonitrile et le DMF. Les absorptions sont rassemblées dans le Tableau V-2. La Figure V-5 montre le spectre obtenu dans le dichlorométhane.

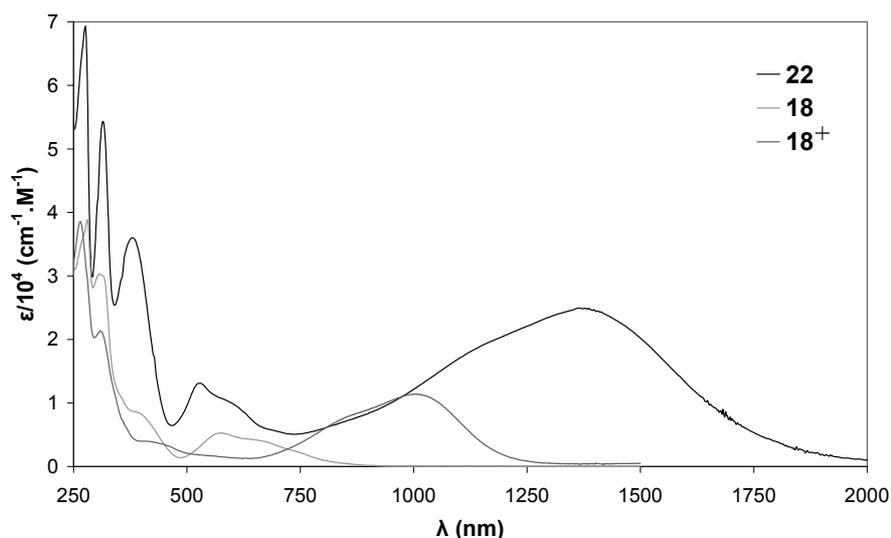


Figure V-5 : Comparaison du spectre UV-Vis-Proche IR du complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ avec ceux des complexes $\mathbf{18}$ et $[\mathbf{18}^+][\text{PF}_6]$ dans le dichlorométhane.

- Le complexe présente deux bandes fines et intenses vers 280 et 320 nm qui sont attribuables à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand terpyridine. Ces bandes sont à peu près deux fois plus intenses que celles observées pour le complexe mononucléaire $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})]$ ($\mathbf{18}$), ce qui est en accord avec l'attribution que nous proposons.

- La bande plus large et moins intense vers 530 nm peut être attribuée à des transitions de transfert de charge métal-ligand (MLCT) de type $d\pi(\text{Ru}(\text{II})) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$. Cette bande est légèrement décalée vers les plus petites longueurs d'onde par rapport aux bandes observées pour le complexe mononucléaire $\mathbf{18}$ (574 nm) et pour les complexes dinucléaires plus longs $\mathbf{23}$, $\mathbf{24}$, $\mathbf{25}$ et $\mathbf{26}$ (570-580 nm, cf. Tableau VI-4). Sous sa forme oxydée dicyd^{•+}, le ligand pontant est moins donneur, l'oxydation du ligand doit donc avoir pour effet de stabiliser légèrement les orbitales du ruthénium(II) et donc d'augmenter la différence d'énergie $d\pi(\text{Ru}(\text{II})) / \pi^*(\text{tpy})$. A titre d'exemple, l'énergie de cette transition MLCT passe de 568 nm dans le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{Ipcyd})]$, qui possède un ligand donneur de type phénylcyanamide, à 533 nm dans le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{CH}_3\text{CN})]$, qui possède un ligand nitrile plutôt π -accepteur [12]. L'intensité de cette transition est, par ailleurs, environ deux fois supérieure à celle du complexe mononucléaire $\mathbf{18}$ et comparable à celles des complexes dinucléaires plus longs $\mathbf{23}$, $\mathbf{24}$, $\mathbf{25}$ et $\mathbf{26}$, ce qui est en accord avec la structure électronique $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^{\bullet+}\text{-Ru}^{\text{II}}]$ présentant deux ruthénium(II).

- Le complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ présente en plus une transition à 380 nm difficilement attribuable. Le radical anion dicyd^{•-} présente une transition caractéristique à 362 nm mais la

transition observée ici est environ huit fois plus intense (cf. Chapitre II). Les autres transitions caractéristiques du radical anion (entre 500 et 750 nm) ne sont pas observables ici : en raison de leur faible intensité (environ 3×10^3 en $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) elles sont probablement masquées par les transitions MLCT, évoquées précédemment, qui sont quatre à cinq fois plus intenses.

- Enfin, **[22]** $[\text{PF}_6]$ présente une absorption large, intense et de basse énergie à 1366 nm. Cette transition correspond très certainement à une transition de transfert de charge métal-ligand (MLCT) de type $d\pi(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \text{SOMO}(\text{dicyd}^{\cdot-})$. On peut remarquer que la position de cette transition dépend de façon assez significative du solvant : 1366 nm dans le dichlorométhane, 1410 nm dans l'acétonitrile et 1486 nm dans le diméthylformamide.

Tableau V-2 : Absorptions UV-Vis-PIR dans différents solvants.

Complexes	λ en nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ en $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
18 ^a	281 (40), 307 (31), 574 (5.5)
[18] $[\text{PF}_6]$ ^a	265 (38), 309 (21), 1005 (11)
[22] $[\text{PF}_6]$ ^a	276 (73), 314 (57), 380 (36), 530 (14), 1366 (25)
[22] $[\text{PF}_6]$ ^b	276 (68), 316 (54), 380 (32), 528 (13), 1486 (22)
[22] $[\text{PF}_6]$ ^c	274 (61), 314 (47), 378 (31), 522 (11), 1410 (22)

^a Dans DCM, ^b Dans DMF, ^c Dans CH_3CN .

En conclusion, le spectre d'absorption électronique est, lui aussi, tout à fait en accord avec la structure électronique $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^{\cdot-}\text{-Ru}^{\text{II}}]$. Le complexe **[22]** $[\text{PF}_6]$ que nous avons synthétisé est donc un complexe dinucléaire de ruthénium(II) ponté par un ligand radical anion. De tels systèmes sont assez rares dans la littérature [4, 18].

3) Caractérisation du complexe totalement réduit $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})]$

a) Spectroélectrochimie UV-Vis-Proche IR

L'espèce réduite $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})]$ (**22**) a été générée par réduction par électrolyse du complexe **[22]** $[\text{PF}_6]$ suivie par spectroscopie UV-Vis-PIR. Ces études de spectroélectrochimie ont été réalisées dans le dichlorométhane, l'acétonitrile et le DMF.

Au cours de la réduction du complexe **[22]** $[\text{PF}_6]$ dans le dichlorométhane vers sa forme neutre **22** (cf. Figure V-6), on observe la disparition de la bande large et intense à 1366 nm ainsi que la disparition de la bande plus étroite à 380 nm. D'autre part, la transition MLCT $d\pi(\text{Ru}(\text{II})) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$ est déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde (588 nm au lieu de

530 nm). On retrouve un spectre UV-Vis-Proche IR tout à fait caractéristique d'un complexe $Ru^{II}\text{-}Ru^{II}$ de cette famille de composés (cf. Paragraphe VI-B-3).

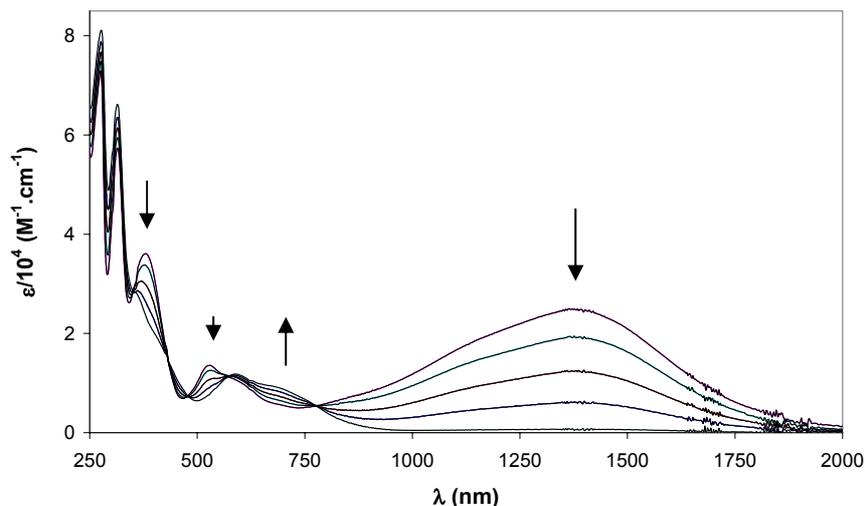


Figure V-6 : Suivi spectroélectrochimique de la réduction de $[22][PF_6]$ ($22^+ \rightarrow 22^0$) dans CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAH (électrolyse à -0,50 V vs. ECS)

Le Tableau V-3 regroupe les données spectroscopiques obtenues pour l'espèce réduite neutre 22^0 dans ces différents solvants. Dans l'acétonitrile, on observe la précipitation à l'électrode de l'espèce réduite 22 très peu soluble, nous ne disposons donc pas de données dans ce solvant.

Tableau V-3 : Absorptions UV-Vis-PIR dans différents solvants.

Complexes	λ en nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ en $M^{-1}.cm^{-1}$)
18^a	281 (40), 307 (31), 574 (5.5)
22^a	276 (81), 314 (66), 588 (12)
22^b	278 (73), 314 (61), 590 (11)

^a Dans DCM; ^b Dans DMF.

b) Spectroélectrochimie IR

La réduction du complexe $[22][PF_6]$ a également été suivie par spectroscopie IR dans le dichlorométhane (cf. Figure V-7). Cette étude a été restreinte à la zone $1950\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ où apparaissent les vibrations ν_{NCN} . Au cours de la réduction, la bande à 2111 cm^{-1} se décale vers les plus hautes énergies (2152 cm^{-1}) et augmente en intensité. On retrouve une énergie de la vibration ν_{NCN} proche de celle du complexe mononucléaire de ruthénium(II) $[Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]$ (**18**, 2175 cm^{-1}).

On constate que l'énergie de la vibration ν_{NCN} diminue lorsque le ligand pontant est oxydé. Nous avons vu précédemment que l'oxydation du ligand libre avait l'effet inverse (cf. Paragraphe II-B-2). Cela semblerait montrer que la coordination joue un rôle particulier sur les propriétés du ligand.

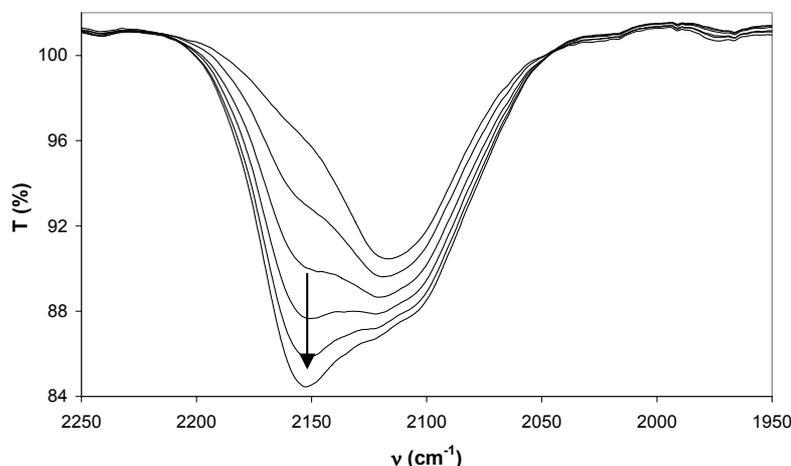


Figure V-7 : Suivi en spectroscopie IR de la réduction du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-dicyd})][PF_6]$ ($[22][PF_6]$) dans CH_2Cl_2 , 0.1M TBAH (électrolyse à -0.50 V vs ECS).

4) Caractérisation de l'espèce dioxydée $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-dicyd})]^{2+}$

Nous allons maintenant tenter de déterminer qui du métal ou du ligand pontant est oxydé au cours de la deuxième oxydation $22^+ \rightarrow 22^{2+}$.

a) Synthèse de $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-dicyd})][PF_6]_2$

Le complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-dicyd})][PF_6]_2$ a pu être synthétisé par oxydation chimique du complexe $[22][PF_6]$, selon le même protocole que pour l'oxydation du mononucléaire $[Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]$ (**18**) (cf. Schéma V-3). L'hexafluorophosphate de ferrocenium a été utilisé comme agent oxydant.

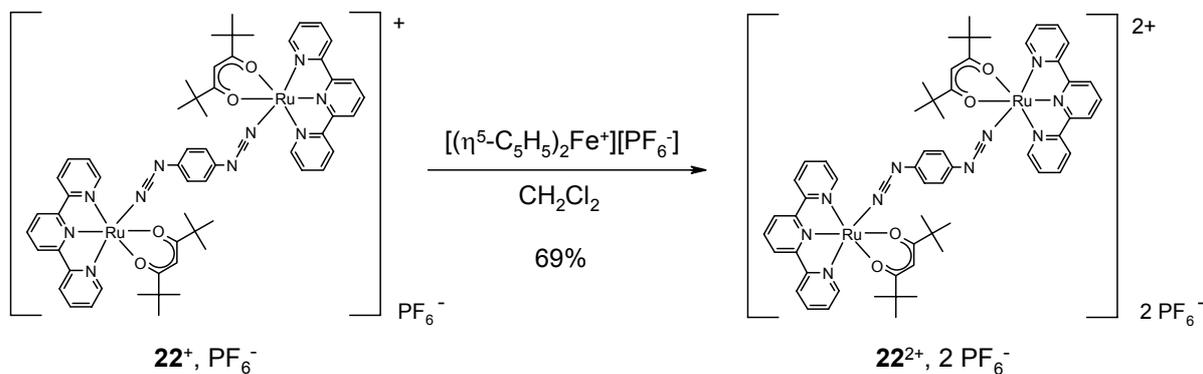


Schéma V-3 : Synthèse de $[22][PF_6]_2$, oxydation chimique de $[22][PF_6]$.

b) Spectroélectrochimie UV-Vis-PIR

L'oxydation du complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ a été suivie par spectroélectrochimie UV-Vis-Proche IR dans le dichlorométhane, l'acétonitrile et le diméthylformamide. La Figure V-8 montre l'évolution du spectre dans le dichlorométhane au cours de la première oxydation ($\mathbf{22}^+ \rightarrow \mathbf{22}^{2+}$). Les absorptions UV-Vis-PIR pour l'espèce $\mathbf{22}^{2+}$ dans les différents solvants utilisés sont rassemblées dans le Tableau V-4.

Tableau V-4 : Absorptions UV-Vis-PIR de $\mathbf{22}^{2+}$ dans différents solvants.

Complexes	λ en nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ en $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$\mathbf{22}^{2+ \text{ a}}$	274 (77), 312 (67), 472 (13), 1290 (54)
$\mathbf{22}^{2+ \text{ b}}$	274 (67), 314 (55), 464 (12), 1310 (48)
$\mathbf{22}^{2+ \text{ c}}$	272 (58), 310 (50), 466 (10), 1288 (50)

^a Dans DCM; ^b Dans DMF; ^c Dans CH_3CN .

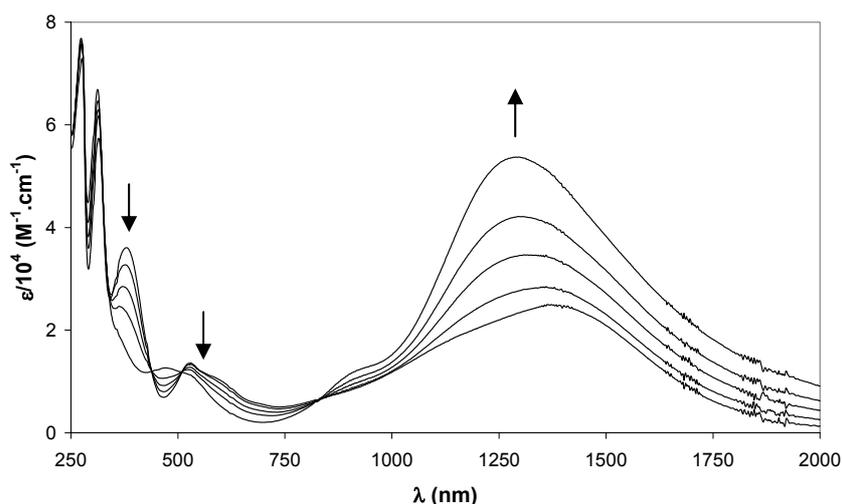


Figure V-8 : Suivi spectroélectrochimique de l'oxydation de $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ ($\mathbf{22}^+ \rightarrow \mathbf{22}^{2+}$) dans CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAH (électrolyse à 0,46 V vs. ECS)

Au cours de l'oxydation du complexe dinucléaire $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ vers sa forme dioxydée $\mathbf{22}^{2+}$, la transition à 380 nm disparaît, la transition à 530 nm diminue (ou est décalée vers les plus petites longueurs d'onde : 472 nm) et la transition à 1366 nm devient environ deux fois plus intense et est déplacée vers les plus grandes énergies (1290 nm). La position de cette dernière transition dépend relativement peu du solvant.

Si le ligand a été oxydé une deuxième fois, la structure électronique peut s'écrire $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^0\text{-Ru}^{\text{II}}]$, la transition à 1290 nm pourrait être attribuée à une transition de transfert de charge MLCT $d\pi(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \text{LUMO}(\text{dicyd}^0)$ et la transition à 472 nm pourrait être une

transition MLCT $d\pi(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$, encore décalée vers les plus hautes énergies par stabilisation des orbitales du métal du fait de l'oxydation du ligand pontant (cf. Paragraphe V-A-2-d).

Si l'on suppose maintenant que c'est un des ruthéniums qui a été oxydé au cours de cette deuxième oxydation, la structure électronique est alors $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^{\cdot-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$ et la transition dans le proche IR pourrait être une transition intervalence ou bien encore une transition MLCT $d\pi(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \text{SOMO}(\text{dicyd}^{\cdot-})$.

Dans l'hypothèse, peu probable, d'une structure électronique $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-dicyd}^{2-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$, la transition à 1290 nm pourrait être une transition LMCT du type $\text{HOMO}(\text{dicyd}^{2-}) \rightarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{III}})$. En effet, les complexes dinucléaires $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ de la série $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})]$ (**23**²⁺, **24**²⁺, **25**²⁺ et **26**²⁺) présentent tous une transition de ce type entre 1140 et 1310 nm (cf. Tableau VI-4). La transition observée ici est cependant environ deux fois plus intense, cette attribution est donc peu probable.

Le spectre d'absorption électronique ne permet donc pas de conclure quant à la nature du site de cette deuxième oxydation.

c) Spectroélectrochimie IR

L'oxydation du complexe **[22]** $[\text{PF}_6]$ a également été suivie par spectroélectrochimie IR dans le dichlorométhane. Au cours de l'oxydation $\mathbf{22}^+ \rightarrow \mathbf{22}^{2+}$, l'énergie de la vibration ν_{NCN} est décalée vers les plus basses énergies (2096 cm^{-1} au lieu de 2111 cm^{-1}) et son intensité augmente de façon spectaculaire.

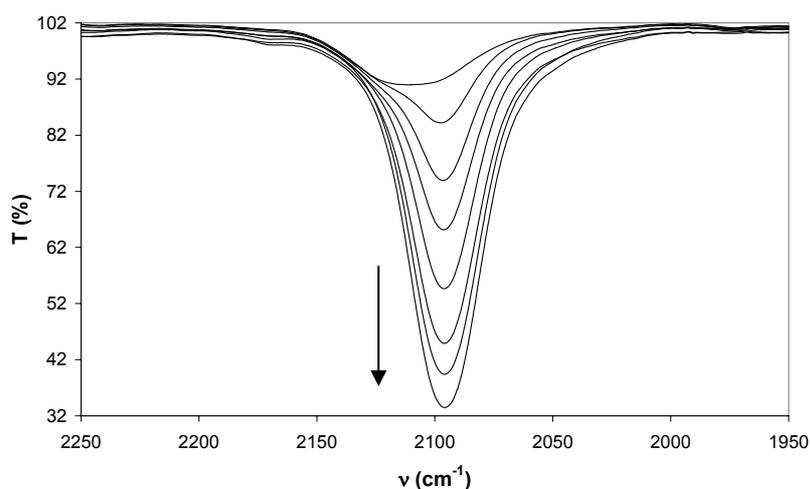


Figure V-9 : Suivi en spectroscopie IR de l'oxydation du complexe **[22]** $[\text{PF}_6]$ ($\mathbf{22}^+ \rightarrow \mathbf{22}^{2+}$) dans CH_2Cl_2 , 0.1M TBAH (électrolyse à 0.46 V vs ECS).

d) RPE

L'espèce dioxydée $\mathbf{22}^{2+}$ générée électrochimiquement a été étudiée par RPE en solution gelée dans le dichlorométhane à 100 K. On observe un signal très faible qui est un signal résiduel de l'espèce $\mathbf{22}^+$ restante, l'oxydation n'ayant pas été parfaitement totale. L'espèce $\mathbf{22}^{2+}$ est donc apparemment silencieuse en RPE.

e) RMN

L'espèce $\mathbf{22}^{2+}$ semblant silencieuse en RPE, nous avons enregistré un spectre RMN ^1H du complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_2$ obtenu par oxydation chimique du complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$. Cette espèce a été purifiée par cristallisation lente et les cristaux ainsi obtenus ont été dissous dans du dichlorométhane deutéré.

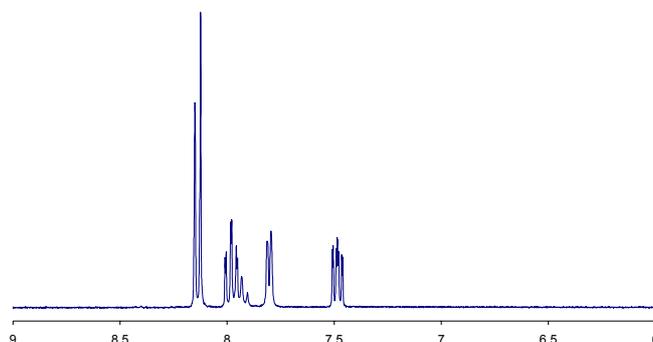


Figure V-10 : Spectre RMN ^1H du complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]_2$ dans CD_2Cl_2 . : détail de la région aromatique.

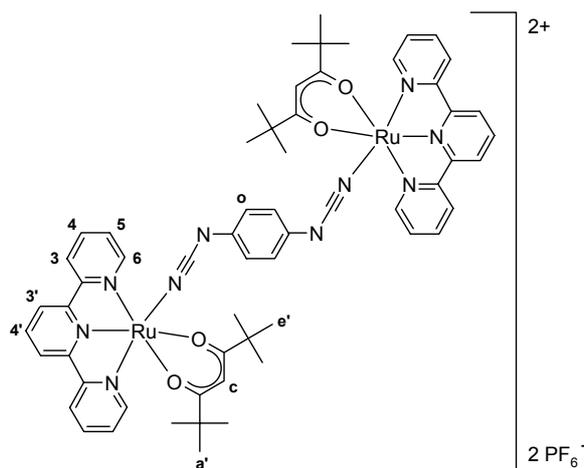


Schéma V-4 : Numérotation des protons du complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]_2$.

Sur le spectre RMN, on retrouve bien les signaux des ligands thd $^-$ et des terpyridines mais ces signaux sont décalés par rapport à ceux observés dans les complexes de ruthénium(II) mononucléaires et dinucléaires de cette famille (cf. Tableaux V-5, IV-1 et VI-

1). On n'observe pas de pic pouvant correspondre aux protons phényle du ligand pontant. Ceci pourrait être dû à la présence d'espèces paramagnétiques dans l'échantillon.

Tableau V-5 : RMN ^1H du complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]_2$ dans CD_2Cl_2 .

protons	H ₃	H _{3'}	H ₄	H _{4'}	H ₆	H ₅	H _c	H _{e'}	H _{a'}
δ (ppm)	8.14	8.14	7.98	7.93	7.80	7.48	5.81	1.41	0.85

Le spectre RMN obtenu est néanmoins en accord avec une espèce diamagnétique à température ambiante, ce qui est compatible avec les trois structures électroniques proposées pour cette espèce :

- la structure électronique $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^0\text{-Ru}^{\text{II}}]$ est clairement diamagnétique.
- dans le cas de la structure électronique $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^+\text{-Ru}^{\text{III}}]$, l'absence de signal en RPE peut être interprétée par un fort couplage antiferromagnétique entre l'ion Ru^{III} et le ligand pontant radical anion.
- pour la structure électronique $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-dicyd}^{2-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$, l'absence de signal en RPE peut être interprétée par un fort couplage antiferromagnétique entre les deux ions Ru^{III} .

f) Structure RX

Des cristaux du complexe dioxydé $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_2$ ($[\mathbf{22}][\text{PF}_6]_2$) ont pu être obtenus par diffusion lente de cyclohexane dans une solution du complexe dans le dichlorométhane. Le complexe cristallise dans le groupe d'espace C2/c suivant une maille monoclinique. Les données cristallographiques sont disponibles en Annexe II. La Figure V-11 montre que l'on distingue deux conformères indépendants dans la maille, notés **A** et **B**, et trois types de contre-ions hexafluorophosphates. Les deux conformères **A** et **B** cristallisent sur des positions de symétrie. Comme $Z = 8$, il y a donc en tout $4 + 4 = 8$ complexes $\mathbf{22}^{2+}$ par maille. En ce qui concerne les ions PF_6^- , un type cristallise en position générale et les deux autres occupent des positions de symétrie, ce qui fait donc $8 + 4 + 4 = 16$ contre-ions par maille. Le complexe est donc bien sous sa forme dioxydée $\mathbf{22}^{2+}$ avec deux contre-ions PF_6^- par complexe.

Les conformères **A** et **B** ont des structures très voisines. Ils possèdent un centre de symétrie au centre du noyau aromatique du ligand pontant et adoptent la conformation trans. Le diagramme ORTEP du conformère **A** est représenté Figure V-12, celui du conformère **B** a été placé en Annexe II.

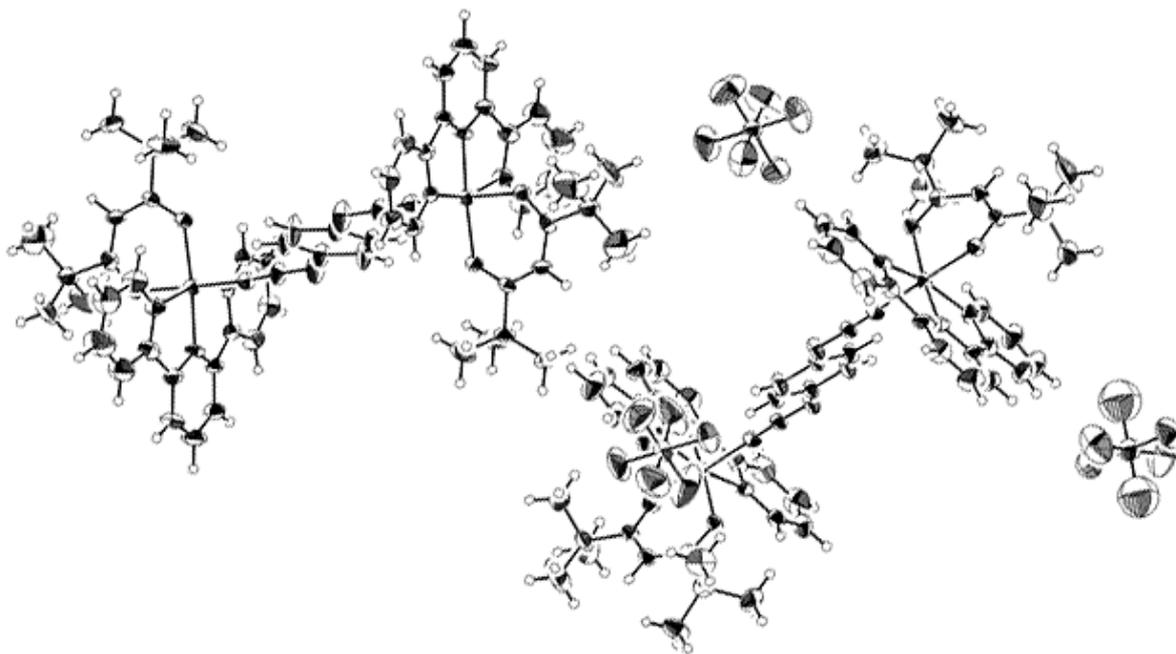


Figure V-11 : Dessin ORTEP des deux conformères **A** et **B** du complexe dinucléaire $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_2$ (**[22]** $[\text{PF}_6]_2$). Les ellipsoïdes représentent 30% de probabilité.

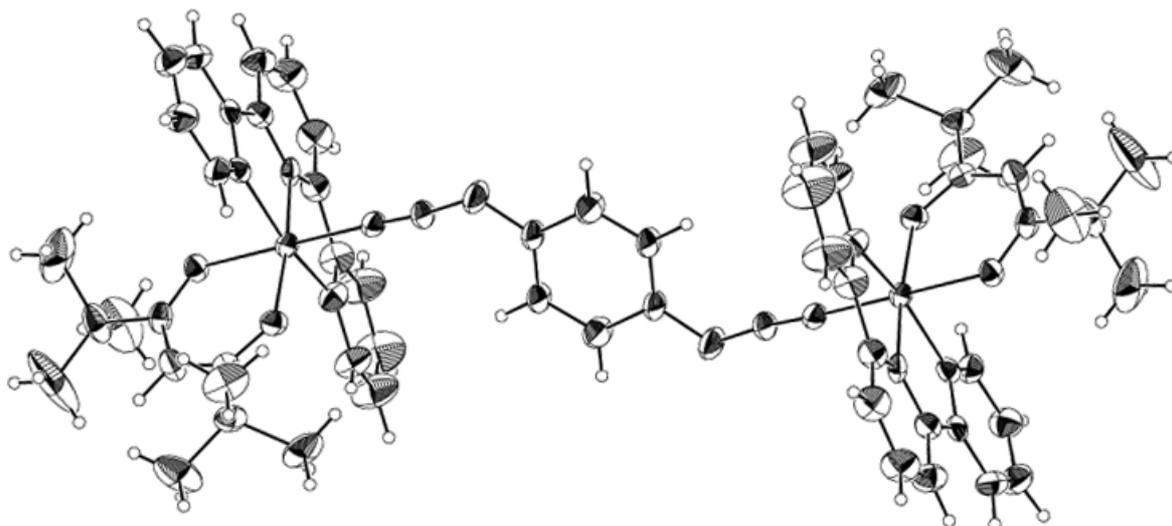


Figure V-12 : Dessin ORTEP du conformère **A** du complexe dinucléaire $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]_2$ (les contre-ions hexafluorophosphates ont été omis par soucis de clarté).

Cette structure rayons X va pouvoir nous fournir des informations intéressantes concernant la structure électronique du complexe $\mathbf{22}^{2+}$. En effet, les trois structures électroniques possibles pour l'espèce $\mathbf{22}^{2+}$ présentent chacune le ligand pontant dicyanamidobenzène à un degré d'oxydation différent : $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^0\text{-Ru}^{\text{II}}]$, $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^{\cdot-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$ et $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-dicyd}^{2-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$.

Comme nous l'avons vu au Chapitre II (Paragraphe II-B-5-b), au cours de l'oxydation du ligand de sa forme dicyd^{2-} vers sa forme dicyd^0 , celui-ci passe d'une forme benzénique à une forme quinonique, ce changement de structure s'accompagnant d'un raccourcissement des liaisons **b** et **d** et d'un allongement des liaisons **a** et **c** (cf. Schéma V-5). La comparaison de la structure du ligand pontant avec la structure de sa forme libre dianionique dicyd^{2-} et de sa forme oxydée neutre dicyd^0 devrait donc nous apporter des éléments de réponse quant à la structure électronique de l'espèce $\mathbf{22}^{2+}$.

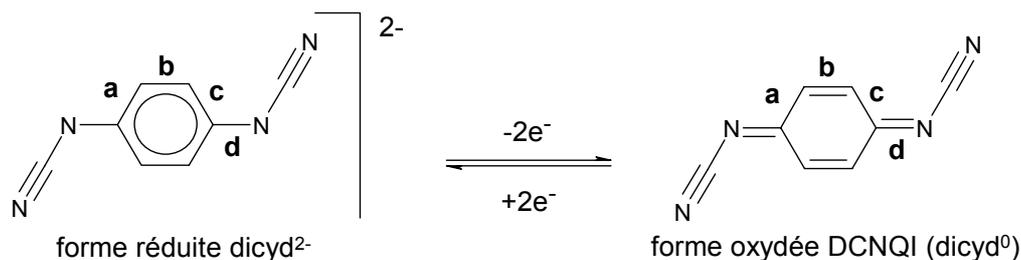


Schéma V-5 : Evolution de la structure du ligand dicyanamidobenzène après oxydation.

En comparant certaines longueurs de liaison (cf. Tableau V-6), on peut remarquer que la structure du ligand pontant dans le complexe $\mathbf{22}^{2+}$ est plutôt intermédiaire entre celle de la forme libre dianionique dicyd^{2-} et celle de la forme oxydée neutre dicyd^0 . Cela est surtout significatif pour la liaison carbone-azote **d** avec une longueur de 1,34(1) Å dans le complexe $\mathbf{22}^{2+}$ contre 1,39(1) Å et 1,302(2) Å pour dicyd^{2-} et dicyd^0 respectivement. Cette observation semble indiquer que le ligand pontant est sous sa forme monooxydée $\text{dicyd}^{\cdot-}$ dans le complexe $\mathbf{22}^{2+}$, le radical anion $\text{dicyd}^{\cdot-}$ adoptant une structure intermédiaire entre la structure benzénique du dianion dicyd^{2-} et la structure quinonique du DCNQI (dicyd^0), comme cela a été observé dans des sels du radical anion $\text{dicyd}^{\cdot-}$ avec des ions porphyrinatomanganèse(II) [19] (cf. Tableau V-6, entrées **b** et **c**).

Par ailleurs, dans le complexe dinucléaire de ruthénium(III) $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{TsO}]_4$ étudié par Crutchley et coll. [20] (Tableau V-6, entrée **a**), il est intéressant de remarquer que la géométrie du noyau benzénique du ligand dicyd^{2-} est quasiment identique à celle du ligand libre $[\text{AsPh}_4]_2[\text{dicyd}]$, ce qui montre que la complexation a très peu d'influence sur la structure de ce ligand.

On remarque également que la distance Ru-cyanamide (1,97 Å) pour l'espèce $\mathbf{22}^{2+}$ est intermédiaire entre la longueur moyenne d'une liaison Ru^{II} -cyanamide (2,02-2,09 Å, cf. Paragraphe III-B-3) et celle d'une liaison Ru^{III} -cyanamide (1,94 Å [11, 20]), ce qui peut être un argument supplémentaire en faveur de la structure électronique $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^{\cdot-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$.

Tableau V-6 : Comparaison de quelques longueurs (Å) et angles (°) de liaison pour différentes structures RX.

	DCNQI ^a	[AsPh ₄] ₂ [dicyd] ^b	22 ²⁺ (A)	22 ²⁺ (B)	a	b	c
a	1.446(2)	1.398 (8)	1.410 (13)	1.402 (12)	1.406 (20)	1.435 (6)	1.437 (3)
b	1.336(2)	1.385 (9)	1.359 (13)	1.348 (12)	1.386 (20)	1.352 (5)	1.364 (3)
c	1.450 (2)	1.399 (9)	1.396 (14)	1.418 (11)	1.386 (20)	1.428 (6)	1.411 (3)
d	1.303 (2)	1.388 (8)	1.335 (12)	1.350 (10)	1.376 (17)	1.359 (5)	1.350 (3)
e	1.334 (2)	1.299 (10)	1.280 (12)	1.287 (10)	1.298 (19)	1.309 (6)	1.306 (3)
f	1.150 (2)	1.172 (10)	1.152 (11)	1.154 (10)	1.151 (19)	1.163 (6)	1.156 (3)
g	-	-	1.966 (6)	1.969 (6)	1.938 (11)	2.261 (4)	2.249 (2)
α	119.5 (2)	118.7 (5)	124.4 (8)	124.0 (7)	119.7 (12)		
β	172.8 (2)	174.1 (6)	173.9 (10)	173.2 (8)	171.5 (15)	173.1 (4)	175.9 (2)
γ	-	-	174.0 (7)	173.3 (6)	175.1 (10)	158.4 (4)	150.7 (2)
T (K)	?	295	298	298	295	?	223

^a Ref : [21]; ^b Ref : [22].

a: $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{TsO}]_4$ (Ref : [20]).

b: $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TMesP}]^+[\text{DMeDCNQI}]^-$ = *meso*-tétrakis(2,4,6-triméthylphényl)porphyrinatomanganèse (III) 2,5-diméthyl-*N,N'*-dicyanoquinone diimine (Ref : [19]).

c: $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TMesP}]^+[\text{DMeODCNQI}]^-$ = *meso*-tétrakis(2,4,6-triméthoxyphényl)porphyrinatomanganèse (III) 2,5-diméthyl-*N,N'*-dicyanoquinone diimine (Ref : [19]).

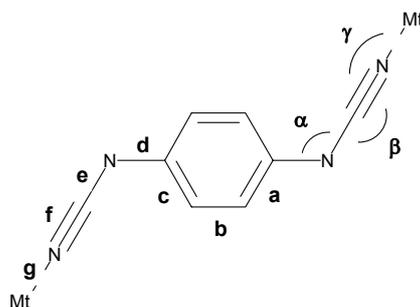


Schéma V-6 : Notation des longueurs et angles de liaisons.

La deuxième oxydation du complexe **22** porterait donc cette fois sur le ruthénium. Le complexe dioxydé $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]_2$ serait alors un bel exemple de système à valence mixte où l'interaction électronique se fait au travers d'un ligand pontant radical anion. A notre connaissance, un seul exemple d'un tel système a été décrit, il s'agit du complexe $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-abpy})]$ - où abpy = 2,2'-azobispyridine - étudié par Kaim et coll. [5].

5) Caractérisation de l'espèce oxydée trois fois $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})]^{3+}$

Pour l'espèce $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})]^{3+}$ ($\mathbf{22}^{3+}$), deux structures électroniques sont possibles : $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-dicyd}^{\cdot-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$ et $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^0\text{-Ru}^{\text{III}}]$. Cette espèce a été générée électrochimiquement et caractérisée par spectroscopie UV-Vis-PIR, RPE et IR.

a) Spectroélectrochimie UV-Vis-PIR

La deuxième oxydation du complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ ($\mathbf{22}^{2+} \rightarrow \mathbf{22}^{3+}$) a été suivie par spectroscopie UV-Vis-PIR dans le dichlorométhane (cf. Figure V-13) et dans l'acétonitrile. Le Tableau V-7 rassemble les bandes d'absorption de l'espèce $\mathbf{22}^{3+}$ dans ces deux solvants.

Au cours de l'oxydation de la forme $\mathbf{22}^{2+}$ vers la forme $\mathbf{22}^{3+}$, la transition à 1290 nm disparaît et une transition plus fine mais toute aussi intense apparaît à 1018 nm. Dans l'hypothèse où la structure électronique de l'espèce $\mathbf{22}^{3+}$ est $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-dicyd}^{\cdot-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$, la transition à 1018 nm pourrait être une transition de type LMCT SOMO(dicyd $^{\cdot-}$) \rightarrow $d\pi(\text{Ru}(\text{III}))$. Si l'espèce $\mathbf{22}^{3+}$ est plutôt décrite par la structure électronique $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^0\text{-Ru}^{\text{III}}]$, il pourrait s'agir d'une transition de type MLCT $d\pi(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow$ LUMO(dicyd 0) ou d'une transition intervalence. Une fois de plus, le spectre UV-Vis-PIR ne permet pas de conclure.

Tableau V-7 : Absorptions UV-Vis-PIR de $\mathbf{22}^{3+}$ dans le dichlorométhane et dans l'acétonitrile.

Complexes	λ en nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ en $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$\mathbf{22}^{3+ \text{ a}}$	274 (69), 314 (58), 436 (11), 610 (12), 1018 (50)
$\mathbf{22}^{3+ \text{ b}}$	274 (51), 314 (43), 432 (7.6), 614 (9.6), 986 (40)

^a Dans DCM, ^b Dans CH_3CN .

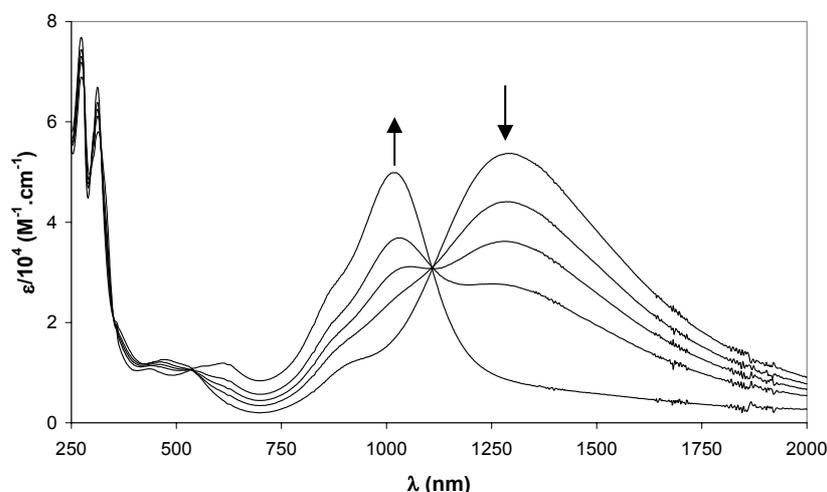


Figure V-13 : Suivi spectroélectrochimique de l'oxydation de $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ ($\mathbf{22}^{2+} \rightarrow \mathbf{22}^{3+}$) dans CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAH (électrolyse à 0,85 V vs. ECS).

b) Spectroélectrochimie IR

L'étude de l'oxydation $22^{2+} \rightarrow 22^{3+}$ en spectroélectrochimie IR (cf. Figure V-14) n'apporte pas beaucoup plus d'informations. Au cours de l'oxydation, la bande à 2096 cm^{-1} perd en intensité et reste à la même énergie. Ce comportement est difficilement interprétable, on aurait pu s'attendre à une variation de l'énergie de la vibration ν_{NCN} , celle-ci étant très sensible aux changements de l'environnement du groupe cyanamide.

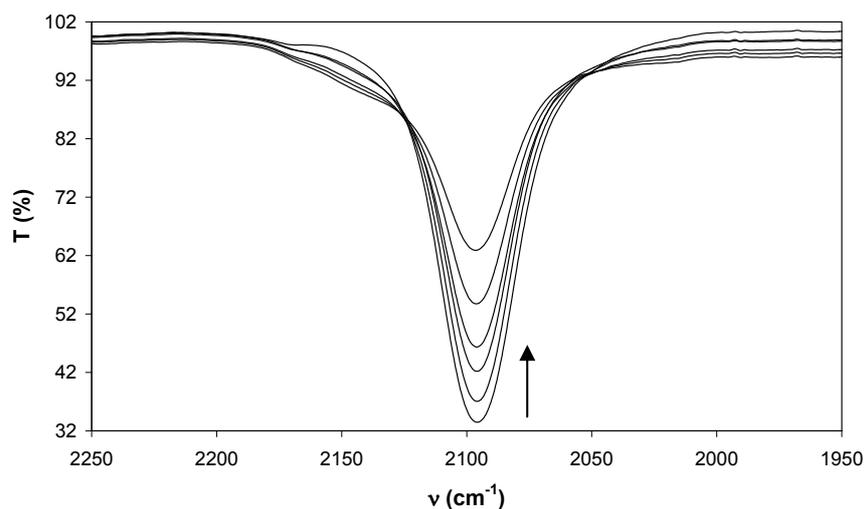


Figure V-14 : Suivi en spectroscopie IR de l'oxydation du complexe $[22][\text{PF}_6]$ ($22^{2+} \rightarrow 22^{3+}$) dans CH_2Cl_2 , 0.1M TBAH (électrolyse à 0.85 V vs ECS).

c) RPE

Le spectre RPE de l'espèce 22^{3+} générée électrochimiquement, en solution gelée dans le dichlorométhane à 100 K, est présenté Figure V-15. On observe un signal large, isotrope avec $g = 2,08$ et une largeur de raie de 290 G, ce qui est cinq fois plus large que le signal de l'espèce 22^+ .

Ce signal n'est pas caractéristique d'un ion ruthénium(III), qui est un système rhombique et devrait présenter un signal anisotrope avec une valeur moyenne de g de l'ordre de 2,2, comme nous l'avons vu précédemment pour le complexe mononucléaire $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})][\text{PF}_6]$ (cf. Paragraphe IV-B-2). On peut donc éliminer la structure électronique à valence mixte $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^0\text{-Ru}^{\text{III}}]$, ayant rappelé précédemment que même les complexes à valence mixte de type classe III conservent les caractéristiques d'un ion Ru^{III} en RPE (cf. Paragraphe V-A-2-b).

Ce signal n'est pas non plus caractéristique d'une espèce radicalaire (qui présenterait un signal isotrope relativement fin et centré sur $g=2,0$). Cependant, si l'on suppose que la

structure électronique de l'espèce $\mathbf{22}^{3+}$ est $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-dicyd}^{\cdot-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$, le spectre RPE pourrait être interprété comme étant le signal d'un spin effectif $S = 1/2$ résultant de l'interaction entre trois spins $1/2$ (portés par deux ions Ru^{III} et par le radical anion $\text{dicyd}^{\cdot-}$) fortement couplés.

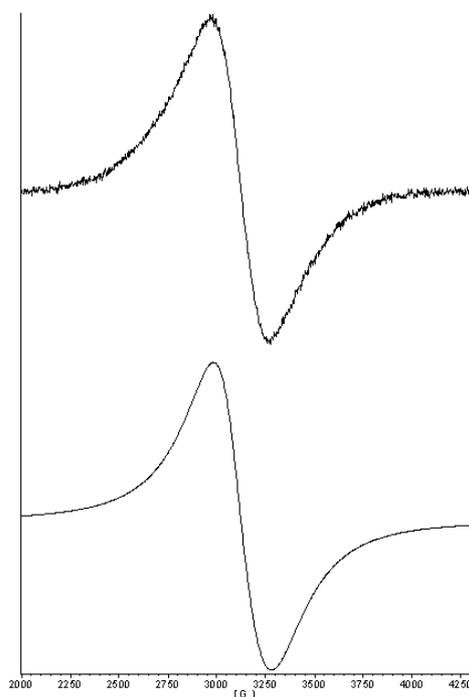


Figure V-15 : Spectre RPE expérimental (en haut) et simulé (en bas) du complexe $\mathbf{22}^{3+}$ en solution gelée dans CH_2Cl_2 à 100 K.

Le spectre RPE obtenu ici est donc en faveur de la structure électronique $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-dicyd}^{\cdot-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$ pour l'espèce $\mathbf{22}^{3+}$, la troisième oxydation du complexe $\mathbf{22}$ serait donc basée sur le métal.

6) Caractérisation de l'espèce oxydée quatre fois $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})]^{4+}$

a) Spectroélectrochimie UV-Vis-PIR

La dernière oxydation par électrolyse du complexe $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ ($\mathbf{22}^{3+} \rightarrow \mathbf{22}^{4+}$) a également été suivie par spectroscopie UV-Vis-PIR dans le dichlorométhane (cf. Figure V-16) et dans l'acétonitrile. Les absorptions électroniques de l'espèce $\mathbf{22}^{4+}$ dans ces deux solvants sont regroupées dans le Tableau V-8.

On observe la disparition de la transition à 1018 nm. Ceci est cohérent avec la structure électronique proposée pour l'espèce $\mathbf{22}^{3+}$ ($[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-dicyd}^{\cdot-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$) : dans cette dernière étape, l'oxydation porte alors sur le ligand, qui passe de la forme $\text{dicyd}^{\cdot-}$ à la forme dicyd^0 , causant ainsi la disparition de la transition LMCT SOMO($\text{dicyd}^{\cdot-}$) $\rightarrow d\pi(\text{Ru}(\text{III}))$.

Tableau V-8 : Absorptions UV-Vis-proche IR de 22^{4+} dans le dichlorométhane et dans l'acétonitrile.

Complexes	λ en nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ en $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
22^{4+} ^a	280 (78), 318 (66), 606 (12)
22^{4+} ^b	280 (55), 318 (51), 630 (12), 864 (13), 976 (13)

^a Dans DCM, ^b Dans CH_3CN .

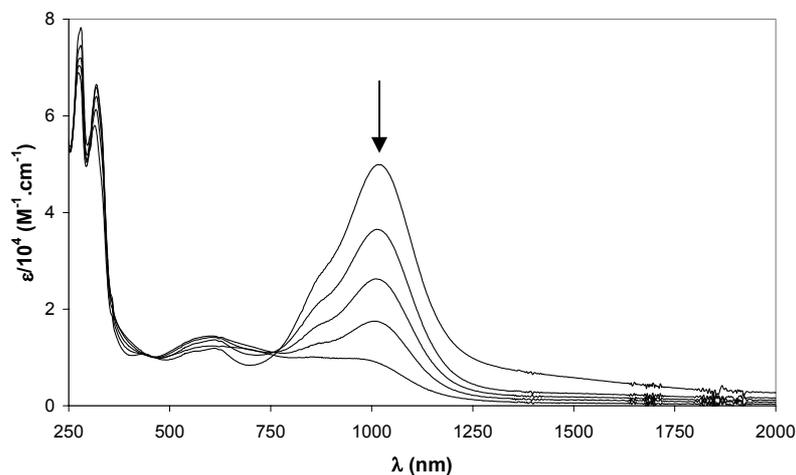


Figure V-16 : Suivi spectroélectrochimique de l'oxydation de $[22][\text{PF}_6]$ ($22^{3+} \rightarrow 22^{4+}$) dans CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAH (électrolyse à 1,30 V vs. ECS).

b) Spectroélectrochimie IR

La Figure V-17 montre l'évolution du spectre IR dans la zone 1950-2250 nm au cours de la dernière oxydation du complexe $[22][\text{PF}_6]$ ($22^{3+} \rightarrow 22^{4+}$). On observe la diminution de l'intensité de la bande à 2096 cm^{-1} . Nous ne sommes pas en mesure de proposer une interprétation à cette observation pour l'instant.

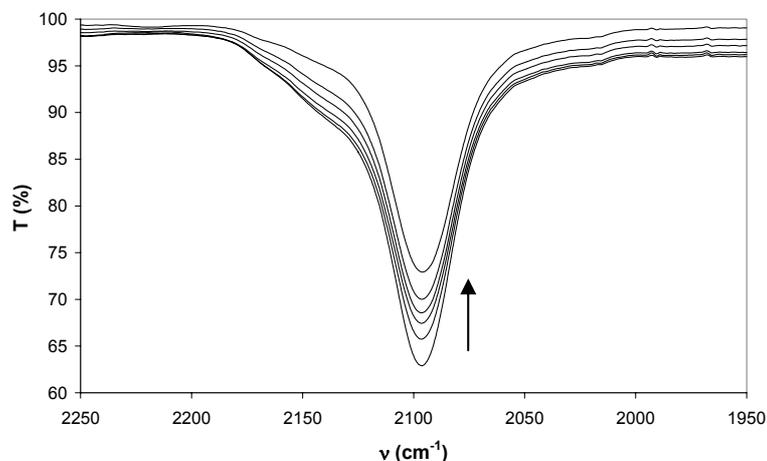


Figure V-17 : Suivi en spectroscopie IR de l'oxydation du complexe $[22][\text{PF}_6]$ ($22^{3+} \rightarrow 22^{4+}$) dans CH_2Cl_2 , 0.1M TBAH (électrolyse à 1.30 V vs ECS).

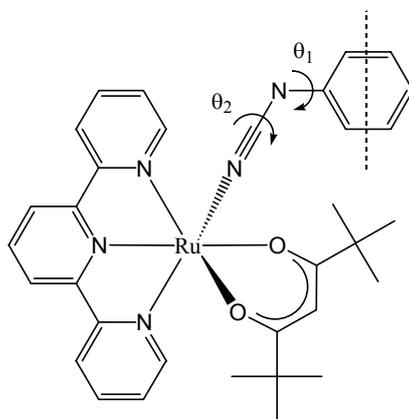
B- Etude théorique

Nous avons effectué des calculs DFT sur le complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})]$ (**22**) afin de mieux comprendre son comportement en oxydation et de tenter de valider les interprétations proposées d'après les résultats expérimentaux concernant le site d'oxydation à chaque étape.

1) Considérations géométriques

Le complexe **22** peut être vu comme étant constitué de deux entités mononucléaires similaires au complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})]$ (**18**) étudié au Chapitre IV, chacune possédant les mêmes degrés de liberté que ce dernier : concernant les ligands ancillaires, on peut considérer que la conformation du ligand terpyridine est bloquée et que les quatre groupes *tert*-butyles des ligands thd⁻ sont en quasi-libre rotation.

Concernant la géométrie du ligand pontant, les groupes cyanamides sont presque linéaires (l'angle N-C-N vaut environ 180°) et on peut identifier deux degrés de liberté sur chaque moitié : les angles dièdres θ_1 et θ_2 , définis au chapitre précédant (cf. Paragraphe IV-C-1) et rappelés sur le Schéma V-7 :



*Schéma V-7 : Degrés de liberté du complexe dinucléaire **22**. Deux angles de rotations, θ_1 et θ_2 , peuvent être identifiés sur chaque moitié.*

Les travaux préliminaires effectués sur le complexe mononucléaire $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})]$ (**18**) ont montré que la rotation θ_2 est quasi-libre et qu'il y a une barrière de rotation plus conséquente selon l'angle θ_1 , avec un minimum d'énergie pour $\theta_1 = 0^\circ$ ou 180° . Pour nos calculs, la valeur initiale de l'angle θ_1 a donc été prise égale à 0° et la valeur initiale de l'angle θ_2 a été arbitrairement choisie égale à 0° . Par la suite, ces angles étaient libres de varier au cours des optimisations de géométrie mais ils n'ont pas bougé

(variation maximale de l'ordre de $0,01^\circ$, ce qui est négligeable). Cette observation nous conforte dans le choix des valeurs initiales de ces angles.

De plus, le ligand pontant peut adopter une conformation *syn* (correspondant à $\theta_1 = 0^\circ$ et $\theta_1' = 180^\circ$) ou une conformation *anti* (correspondant à $\theta_1 = 0^\circ$ et $\theta_1' = 0^\circ$). Les structures RX connues des complexes possédant le ligand pontant dicyanamidobenzène [8, 9, 20] montrent que ces complexes adoptent en général la conformation *anti*, qui devrait intuitivement être plus stable, c'est pourquoi nous avons adopté cette conformation pour nos calculs.

Nous avons effectué des calculs sur les espèces **22**, **22⁺** et **22²⁺**. A titre de comparaison, la géométrie du ligand libre sous ses trois formes (dianionique dicyd^{2-} , radical anionique dicyd^- et neutre dicyd^0) a aussi été optimisée. Les représentations des orbitales frontières sont disponibles en Annexe III. Le Tableau V-9 regroupe quelques longueurs et angles de liaison pour les différentes géométries calculées, ces données étant comparées aux données expérimentales obtenues par cristallographie des rayons X lorsqu'elles sont disponibles.

Tableau V-9 : Longueurs (Å) et angles (°) de liaison expérimentaux et calculés.

	$[\text{AsPh}_4]_2$ [dicyd] ^a	DCNQI ^b exp.	dicyd^{2-}	dicyd^-	dicyd^0	22	22⁺	22²⁺	22²⁺ exp. (A)	22²⁺ exp. (B)
a	1.398(8)	1.446(2)	1.440	1.453	1.481	1.432	1.449	1.461	1.410(13)	1.402(12)
b	1.385(9)	1.336(2)	1.425	1.403	1.380	1.418	1.403	1.392	1.359(13)	1.348(12)
c	1.399(9)	1.450(2)	1.443	1.458	1.484	1.439	1.454	1.466	1.396(14)	1.418(11)
d	1.388(8)	1.303(2)	1.423	1.382	1.336	1.420	1.385	1.361	1.335(12)	1.350(10)
e	1.299(10)	1.334(2)	1.323	1.336	1.351	1.290	1.313	1.311	1.280(12)	1.287(10)
f	1.172(10)	1.150(2)	1.226	1.212	1.201	1.208	1.197	1.198	1.152(11)	1.154(10)
g	-	-	-	-	-	2.041	2.053	2.001	1.966(6)	1.969(6)
Ru-N ₁	-	-	-	-	-	2.097	2.106	2.121	2.099(7)	2.069(6)
Ru-N ₂	-	-	-	-	-	1.964	1.974	1.988	1.977(6)	1.946(6)
Ru-N ₃	-	-	-	-	-	2.097	2.106	2.121	2.062(6)	2.051(7)
Ru-O ₁	-	-	-	-	-	2.118	2.108	2.099	2.053(5)	2.057(5)
Ru-O ₂	-	-	-	-	-	2.095	2.083	2.054	2.024(5)	2.039(5)
α	118.7(5)	119.5(2)	121.9	122.1	123.0	123.4	123.1	125.2	124.4(8)	124.0(7)
β	174.1(6)	172.8(2)	173.2	172.7	172.3	174.5	173.8	173.1	173.9(10)	173.2(8)
γ	-	-	-	-	-	171.6	171.5	170.4	174.0(7)	173.3(6)

^a Ref : [21]; ^b Ref : [22].

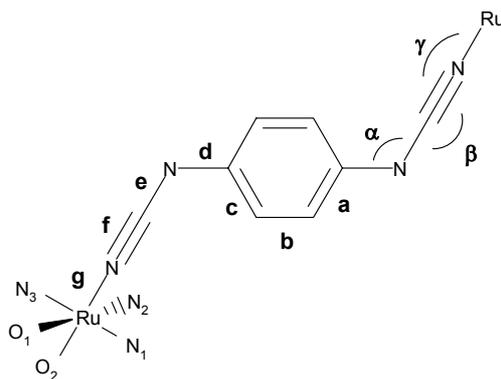


Schéma V-8 : Notations de quelques longueurs et angles de liaison pertinents.

Les géométries calculées pour dicyd^{2-} et dicyd^0 (DCNQI) sont proches des structures obtenues par rayons X. Le calcul a cependant tendance à surestimer légèrement les longueurs de liaison de l'ordre de 0,04 Å. Les géométries des espèces **22**, **22⁺** et **22²⁺** seront commentées dans les sous-parties suivantes.

2) Détermination du site d'oxydation

Nous allons maintenant nous intéresser à la question plus difficile du site d'oxydation. Pour y répondre, on dispose de différents éléments en utilisant les fichiers de sortie des calculs DFT :

- (i) la variation des charges atomiques (calculées selon les règles de Mulliken ou de Lowdin)
- (ii) la densité de spin dans le cas d'un système à couche ouverte comme l'espèce **22⁺**
- (iii) les diagrammes d'orbitales moléculaires

Il faut être prudent en utilisant les charges atomiques (méthode (i)) pour discuter des états d'oxydation formels, ces charges atomiques pouvant varier de façon continue sans refléter nécessairement la configuration électronique prépondérante. Il est cependant possible de rechercher des tendances dans l'évolution des charges calculées en comparant deux états d'oxydation différents du complexe.

La méthode (iii) est a priori moins satisfaisante, la méthode DFT ne reposant pas sur le concept des orbitales moléculaires et étant plutôt prévue pour calculer la densité de charge totale. Pour tester la validité de cette méthode, nous avons utilisé les énergies des orbitales pour prédire les énergies des transitions électroniques. Bien que nous ayons effectué ici uniquement des calculs DFT (et non pas TD-DFT), il y a en général une bonne corrélation entre les énergies des transitions mesurées expérimentalement et les différences d'énergie des orbitales [23].

Les longueurs d'onde calculées associées aux transitions électroniques de plus basse énergie pour les espèces **22**, **22⁺** et **22²⁺** ont été placées dans le Tableau V-10. Ces longueurs d'onde calculées sont comparées aux données issues des spectres UV-Vis expérimentaux :

- Pour l'espèce neutre **22**, la bande d'absorption à 588 nm peut être attribuée à la transition HOMO-1 \rightarrow LUMO ($d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$), ce qui confirme l'interprétation du spectre UV-Vis (cf. Paragraphe V-A-3-a).

- Pour l'espèce monooxydée **22⁺**, plusieurs transitions électroniques pourraient contribuer à la bande d'absorption à 530 nm : $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$, $(\mu\text{-dicyd}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$ ou $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow (\mu\text{-dicyd})$. La bande à 1366 nm ne peut pas être attribuée à partir de nos calculs.

- Pour l'espèce dioxydée **22²⁺**, la bande d'absorption à 472 nm peut être attribuée à la transition HOMO \rightarrow LUMO+1 ($d\pi(\text{Ru})\text{-thd} \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$) et la bande à 1290 nm correspond à la transition HOMO \rightarrow LUMO ($d\pi(\text{Ru})\text{-thd} \rightarrow (\mu\text{-dicyd})$).

Tableau V-10 : Longueurs d'onde (nm) calculées associées aux transitions électroniques entres orbitales frontières. Comparaison avec les longueurs d'onde mesurées par spectroscopie UV-Vis pour les espèces **22**, **22⁺** et **22²⁺**.

Espèce	Expérimental	HOMO-1 \rightarrow LUMO	HOMO \rightarrow LUMO	HOMO \rightarrow LUMO+1
22	588	603	1582	1493
22⁺	530, 1366	473 (α -spin)	593 (α -spin)	574 (α -spin)
		701 (β -spin)	609 (β -spin)	517 (β -spin)
22²⁺	472, 1290	1004	1241	483

Nous allons maintenant détailler les calculs effectués sur chacune des espèces **22⁰**, **22⁺** et **22²⁺**.

a) Calculs sur le complexe neutre **22**

Dans sa forme neutre, le complexe dinucléaire **22** présente deux centres ruthénium (II), liés chacun à un ligand terpyridine neutre, à un ligand thd⁻ anionique et au ligand pontant dianionique dicyd²⁻. L'état fondamental du complexe est donc un singulet à couche fermée, la géométrie a été optimisée au niveau RHF (Restricted Hartree Fock).

Il est intéressant de remarquer que la structure du ligand pontant dans le complexe **22** est très similaire à la géométrie optimisée du ligand libre dicyd²⁻, la plus grande variation pour les longueurs calculées **a**, **b**, **c** et **d** étant seulement de 0,01 Å. Cela montre que le noyau benzénique du ligand est presque inchangé par complexation, comme cela a été observé

expérimentalement par cristallographie des rayons X dans un complexe de ruthénium(III) (cf. Paragraphe V-A-4-f).

La HOMO du complexe est principalement localisée sur le ligand pontant dicyanamidobenzène, avec une contribution de 89% sur ce ligand (cf. Figure V-18).

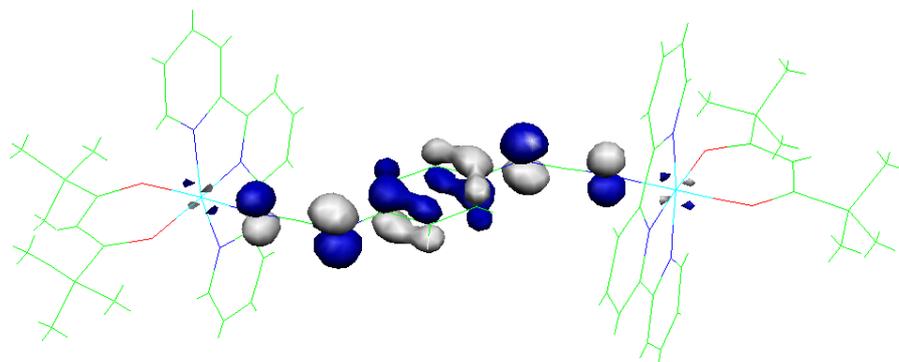


Figure V-18 : Orbitale la plus haute occupée (HOMO) du complexe 22.

Cette première observation est en faveur de l'oxydation du ligand pontant avant l'oxydation du métal, comme cela a été montré expérimentalement par RPE sur le complexe 22^+ . On ne peut cependant pas tirer des conclusions à la seule observation de cette HOMO car des réorganisations orbitales peuvent se produire une fois le complexe oxydé. Nous avons donc poursuivi nos investigations par des calculs sur les formes oxydées du complexe, 22^+ et 22^{2+} . Nous avons limité notre étude à ces deux formes étant donné la complexité de ces calculs et le temps nécessaire à leur réalisation.

b) Calculs sur l'espèce monooxydée 22^+

L'état fondamental de l'espèce 22^+ est un doublet (ce qui a été confirmé par le spectre RPE et par mesure de susceptibilité magnétique), il faut donc faire un calcul à couche ouverte. L'optimisation de géométrie a été effectuée au niveau UHF (Unrestricted Hartree Fock). La contamination de spin trouvée est négligeable avec $\langle S^2 \rangle = 0,764$, ce qui diffère de la valeur théorique $\langle S^2 \rangle = S(S+1) = 0,750$ de moins de 2%.

Le calcul réalisé étant auto-cohérent, la forme de la SOMO (cf. Figure V-19) peut donner des informations sur le site d'oxydation. La SOMO est délocalisée sur le ligand pontant (74%) avec une contribution sur les deux ions ruthénium (19%, cf. Tableau V-11). Cela est tout à fait en accord avec l'oxydation du ligand à ce stade. On peut cependant remarquer que la participation du ligand pontant à cette orbitale, bien qu'encore très significative, a diminué après oxydation (on passe de 89% à 74%).

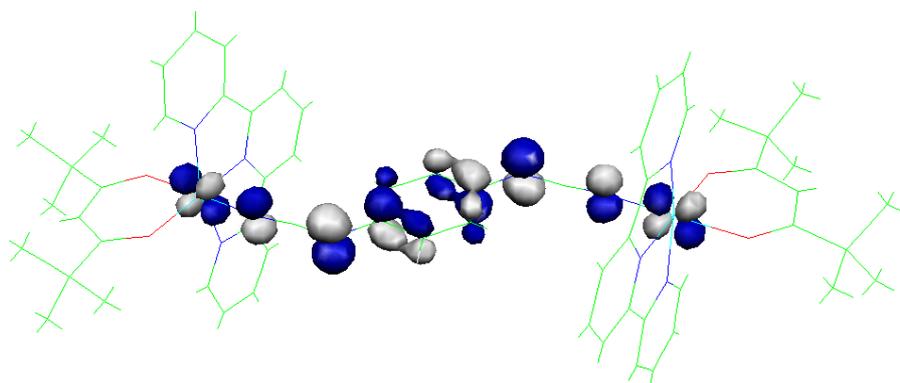


Figure V-19 : Orbitale simplement occupée (SOMO) du complexe 22^+ .

La présence d'un ligand pontant radical anionique est confirmée par l'analyse de la densité totale de spin, qui se trouve à 90% sur le ligand pontant (cf. Tableau V-11). Cela montre clairement que c'est le ligand qui a été oxydé et que les deux sites ruthénium sont restés intouchés.

Tableau V-11 : Densité de spin totale ($\rho_{\alpha-\beta}$) et densité électronique sur la SOMO (ρ_{SOMO}) pour le complexe 22^+ (contributions sur les différents fragments).

Fragment	Ru ₁	Ru ₂	dicyd	tpy ₁	tpy ₂	thd ₁	thd ₂
$\rho_{\alpha-\beta}$ (Mulliken)	0.05	0.05	0.92	0.00	0.00	0.00	0.00
$\rho_{\alpha-\beta}$ (Lowdin)	0.06	0.06	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00
ρ_{SOMO} (Mulliken)	0.09	0.09	0.74	0.02	0.02	0.02	0.02

L'évolution des charges atomiques ($22 \rightarrow 22^+$, cf. Tableau V-12) montre la même tendance. Il est cependant plus difficile de conclure, la charge 1+ étant répartie principalement sur le ligand pontant (59%) ainsi que sur les ligands terpyridine (28%) et tétraméthylheptanedionate (14%).

Tableau V-12 : Evolution des charges atomiques après oxydation du complexe 22 (calculées à partir des analyses de population de Mulliken et de Lowdin et regroupées par fragments).

Fragment	Ru ₁	Ru ₂	dicyd	tpy ₁	tpy ₂	thd ₁	thd ₂
$\Delta Q (22 \rightarrow 22^+)$ (Mulliken)	0.01	0.01	0.53	0.14	0.14	0.08	0.08
$\Delta Q (22 \rightarrow 22^+)$ (Lowdin)	-0.01	-0.01	0.59	0.14	0.14	0.07	0.07
$\Delta Q (22^+ \rightarrow 22^{2+})$ (Mulliken)	-0.02	-0.02	0.40	0.19	0.19	0.13	0.13
$\Delta Q (22^+ \rightarrow 22^{2+})$ (Lowdin)	0.03	0.03	0.42	0.16	0.16	0.11	0.11
$\Delta Q (22 \rightarrow 22^{2+})$ (Mulliken)	-0.01	-0.01	0.93	0.34	0.34	0.21	0.21
$\Delta Q (22 \rightarrow 22^{2+})$ (Lowdin)	0.02	0.02	1.01	0.30	0.30	0.18	0.18

Pour finir, si on compare la structure calculée du ligand pontant dans le complexe $\mathbf{22}^+$ à la géométrie optimisée du radical anion dicyd $^{\cdot-}$ (cf. Tableau V-9), on n'observe que très peu de différences, la plus grande variation pour les longueurs calculées **a**, **b**, **c** et **d** étant seulement de 0,004 Å.

Tous ces arguments montrent bien que l'on a oxydé le ligand avant le métal à ce stade, l'espèce $\mathbf{22}^+$ peut donc être décrite par la structure électronique $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^{\cdot-}\text{-Ru}^{\text{II}}]$.

c) Calculs sur l'espèce dioxydée $\mathbf{22}^{2+}$

L'espèce $\mathbf{22}^{2+}$ est silencieuse en RPE, l'état fondamental est donc singulet. Cet état peut, en principe, être soit un singulet à couche fermée ou bien un singulet à couche ouverte avec un couplage antiferromagnétique. Le calcul d'un singulet à couche ouverte étant très fastidieux, nous n'avons fait que le calcul du singulet à couche fermée. L'optimisation de géométrie a été réalisée au niveau RHF (Restricted Hartree Fock).

Les paramètres structuraux calculés pour le complexe $\mathbf{22}^{2+}$ dans son état singulet à couche fermée sont en relativement bon accord avec les valeurs correspondantes obtenues par diffraction des rayons X (cf. Tableau V-9) : la plus grande différence entre les longueurs de liaison expérimentales et calculées est seulement de 0,07 Å.

L'orbitale d'où les électrons ont été retirés est devenue la plus basse vacante (LUMO, cf. Figure V-20). Celle-ci est toujours principalement distribuée sur le ligand pontant (70%) avec une contribution sur les deux ions ruthénium (18%). La HOMO (cf. Figure V-21) concerne principalement le centre métallique, avec une contribution de 43% sur les deux ions ruthénium, 43% sur les ligands thd $^-$ et seulement 9% sur le ligand pontant. La composition de la LUMO ne nous permet pas de conclure clairement car elle suggère que la seconde oxydation se fait à moitié sur le ligand pontant (40%) et à moitié sur la partie $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})]$ (60%).

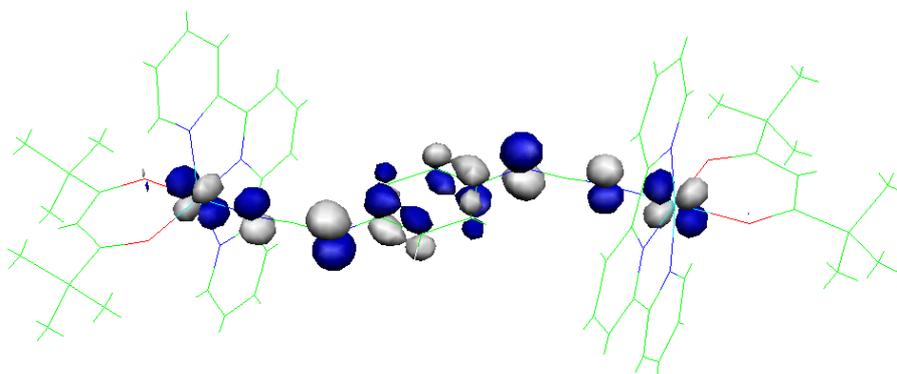


Figure V-20 : Orbitale la plus basse vacante (LUMO) du complexe $\mathbf{22}^{2+}$.

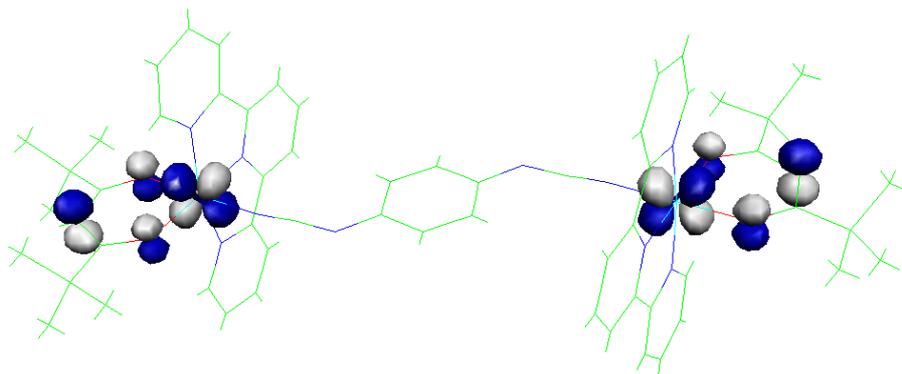


Figure V-21 : Orbitale la plus haute occupée (HOMO) du complexe 22^{2+} .

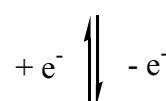
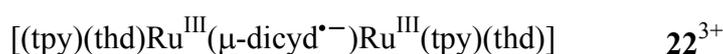
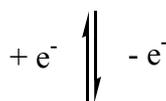
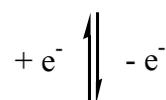
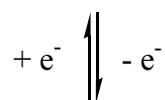
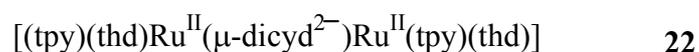
En revanche, l'évolution des charges atomiques ($22 \rightarrow 22^{2+}$, cf. Tableau V-12) montre que la charge $2+$ est distribuée pour moitié sur le ligand pontant (46 à 50%) et pour moitié sur l'entité $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})]$ (50 à 52%), ce qui est plutôt en faveur de l'oxydation du ligand suivie d'une oxydation du métal.

Par ailleurs, la structure optimisée (cf. Tableau V-9) montre que la géométrie du ligand pontant est intermédiaire entre les structures calculées pour les formes dicyd^- et dicyd^0 du ligand libre, mais plutôt légèrement plus proche de la forme radical anionique dicyd^- . Un autre argument en faveur de l'oxydation du métal est le raccourcissement de $0,05 \text{ \AA}$ de la liaison métal-ligand (\mathbf{g}) de l'espèce 22^+ à l'espèce 22^{2+} . Cette tendance peut s'expliquer d'un point de vue électrostatique : si on suppose que l'oxydation de 22^+ à 22^{2+} est basée sur le métal, la charge du ligand est alors inchangée (-1) alors que les charges formelles sur le métal augmentent de $2+$ à $2,5+$. On peut alors s'attendre à ce que l'attraction entre le métal et le ligand augmente et donc que la distance métal-ligand diminue. A l'inverse, si on suppose que le ligand est oxydé une deuxième fois lors de cette étape, sa charge doit passer de -1 à 0 alors que les charges formelles sur le métal restent les mêmes ($2+$). Cela devrait se traduire par un allongement de la liaison métal-ligand, ce qui n'est pas le cas.

En résumé, la détermination du site de la deuxième oxydation de ($22^+ \rightarrow 22^{2+}$) est moins évidente que pour la première oxydation mais les résultats que nous venons de discuter sont plutôt en faveur d'une oxydation basée sur le ruthénium, comme les résultats expérimentaux semblaient l'indiquer.

Conclusion du Chapitre V

Les études spectroscopiques, électrochimiques et spectroélectrochimiques que nous avons menées ont révélé le rôle du ligand pontant dicyanamidobenzène dans les propriétés du complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})][\text{PF}_6]$ (**22**)[PF₆]. Nous avons tenté d'établir la structure électronique pour les différents degrés d'oxydation du complexe **22** en utilisant différentes techniques expérimentales. Les calculs théoriques DFT effectués pour les trois formes **22**, **22**⁺ et **22**²⁺ sont en accord avec les résultats expérimentaux. Nous proposons donc maintenant les structures électroniques suivantes pour chaque degré d'oxydation :



Il a ainsi été montré que :

- Le ligand dicyanamidobenzène est oxydé le premier, avant les deux ruthéniums. Cela met bien en évidence la « non-innocence » de ce ligand.

- Tout porte à croire que la seconde oxydation concerne l'un des deux ruthéniums, formant le système $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dicyd}^{\bullet-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$, ce qui constituerait l'un des rares exemples [5] de système à valence mixte où l'interaction électronique est relayée par un ligand à couche ouverte.

- La troisième oxydation forme le système $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-dicyd}^{\cdot-}\text{-Ru}^{\text{III}}]$, ce qui ouvre la perspective d'étudier à la fois la communication électronique dans le système $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ et la communication magnétique dans le système $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ à travers le même ligand pontant radical anionique $\text{dicyd}^{\cdot-}$.

Un simple argument électrostatique permet d'interpréter qualitativement l'ordre de ces oxydations, une fois admis que la première oxydation, à partir de **22**, se fait sur le ligand pontant. Si ce dernier est oxydé en premier, il sera plus difficile à oxyder une deuxième fois. C'est donc l'un des deux ruthéniums qui est oxydé lors de la deuxième oxydation et ensuite l'autre métal, qui est plus éloigné du premier métal oxydé que ne l'est le ligand. Pour finir, le ligand est oxydé une deuxième fois car il n'y a plus d'autre option.

Le but premier de cette étude était la recherche de systèmes à valence mixte présentant une bonne communication électronique. Le dicyanamidobenzène était supposé être bien adapté pour relayer l'interaction métal-métal en raison de la proximité en énergie de sa HOMO avec les orbitales des ions métalliques. Pour cette même raison, nous avons trouvé un système complexe, qui pose des problèmes d'interprétation, mais aussi plus riche puisqu'on va pouvoir éventuellement moduler finement l'interaction entre les deux ions métalliques en jouant sur le ligand pontant ou les ligands ancillaires.

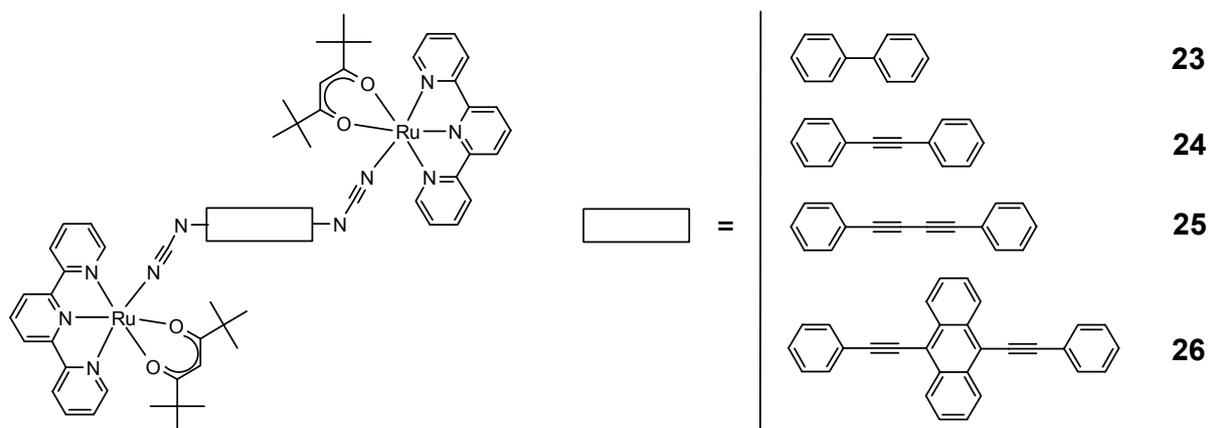
Bibliographie du chapitre V

- [1] Ward, M.D. and McCleverty, J.A. "Non-innocent behavior in mononuclear and polynuclear complexes: consequences for redox and electronic spectroscopic properties", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, (3), 275-288.
- [2] Chaudhuri, P., Verani, C.N., Bill, E., Bothe, E., Weyhermueller, T. and 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.
- [3] Chakraborty, S., Laye, R.H., Paul, R.L., Gonnade, R.G., Puranik, V.G., Ward, M.D. and Lahiri, G.K. "A dinuclear bis(bipyridine)ruthenium(II) complex, $[(bpy)_2Ru^{II}\{L^{2-}\}Ru^{II}(bpy)_2]^{2+}$, incorporating an unusual non-innocent bridging ligand containing a *p*-benzoquinonediimine fragment: synthesis, structure, redox, and UV/VIS/NIR and EPR spectroelectrochemical properties", *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, (6), 1172-1179.
- [4] Kasack, V., Kaim, W., Binder, H., Jordanov, J. and Roth, E. "When Is an Odd-Electron Dinuclear Complex a Mixed-Valent Species? Tuning of Ligand-to-Metal Spin Shifts in Diruthenium(III,II) Complexes of Noninnocent Bridging Ligands OC(R)NNC(R)O", *Inorg. Chem.* **1995**, 34, (7), 1924-1933.
- [5] Sarkar, B., Patra, S., Fiedler, J., Sunoj, R.B., Janardanan, D., Mobin, S.M., Niemeyer, M., Lahiri, G.K. and Kaim, W. "Theoretical and Experimental Evidence for a New Kind of Spin-Coupled Singlet Species: Isomeric Mixed-Valent Complexes Bridged by a Radical Anion Ligand", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, (35), 5655-5658.
- [6] Maurer, J., Winter, R.F., Sarkar, B., Fiedler, J. and Zalis, S. "Bridge dominated oxidation of a diruthenium 1,3-divinylphenylene complex", *Chem. Comm.* **2004**, (17), 1900-1901.
- [7] Naklicki, M.L. and Crutchley, R.J. "Solvent trapped valency in the [bis(pentaammineruthenium)-(μ-1,4-dicyanamidobenzene)] trication", *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 225, 123-127.
- [8] Rezvani, A.R., Bensimon, C., Crompt, B., Reber, C., Greedan, J.E., Kondratiev, V.V. and Crutchley, R.J. "Inner Coordination Sphere Control of Metal-Metal Superexchange in Ruthenium Dimers", *Inorg. Chem.* **1997**, 36, (15), 3322-3329.
- [9] Evans, C.E.B., Yap, G.P.A. and Crutchley, R.J. "Comparison of Hole-Transfer Superexchange in Dinuclear Mixed-Valence Ruthenium Complexes", *Inorg. Chem.* **1998**, 37, (24), 6161-6167.
- [10] Rezvani, A.R., Evans, C.E.B. and Crutchley, R.J. "Strong Metal-Metal Coupling in a Dinuclear Terpyridinebipyridineruthenium Mixed-Valence Complex Incorporating the Bridging Ligand 1,4-Dicyanamidobenzene Dianion", *Inorg. Chem.* **1995**, 34, (18), 4600-4604.
- [11] Crutchley, R.J., McCaw, K., Lee, F.L. and Gabe, E.J. "Pentaammineruthenium(III) phenylcyanamide complexes: crystal structure determination and the dependence of $b_1^* \leftarrow b_1$ LMCT oscillator strength on the nature of the phenylcyanamide ligand", *Inorg. Chem.* **1990**, 29, (14), 2576-2581.

- [12] Sondaz, E. "Synthèses et caractérisations de complexes Ruthénium-cyanamides: composés modèles pour l'étude de la communication électronique", Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2001.
- [13] Wertz, J.E. and Bolton, J.R., in *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, Chapman and Hall ed., 1986, p. 242.
- [14] Stebler, A., Ammeter, J.H., Fürholz, U. and Ludi, A. "The Creutz-Taube Complex Revisited: A Single-Crystal EPR Study", *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2764-2767.
- [15] Gerson, F., Gescheidt, G., Möckel, R., Aumüller, A., Erk, P. and Siegfried, H. "The Radical Anions of N,N'-Dicyanoquinone Diimines, a New Class of Electron Acceptors", *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1665-1672.
- [16] Sakurai, T., Nakagawa, N., Okubo, S., Ohta, H., Kanoda, K. and Hiraki, K. "ESR Measurements of (DCNQI)₂Ag Single Crystals", *J. Phys. Soc. Jpn.* **2001**, *70*, (6), 1794-1800.
- [17] Mori, T., Inokuchi, H., Kobayashi, A., Kato, R. and Kobayashi, H. "Electrical conductivity, thermoelectric power, and ESR of a new family of molecular conductors, dicyanoquinonediimine-metal [(DCNQI)₂M] compounds", *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 5913-5923.
- [18] Kaim, W., Ernst, S. and Kasack, V. "ESR of Homo- and Heteroleptic Mono- and Dinuclear Tris(α -diimine)ruthenium Radical Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, (1), 173-178.
- [19] Sugiura, K., Mikami, S., Johnson, M.T., Raebiger, J.W., Miller, J.S., Iwasaki, K., Okada, Y., Hino, S. and Sakata, Y. "Ferrimagnetic ordering of one-dimensional N,N'-dicyanoquinone diimine (DCNQI) electron transfer salts with porphyrinatomanganese(II)", *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2152-2158.
- [20] Aquino, M.A.S., Lee, F.L., Gabe, E.J., Bensimon, C., Greedan, J.E. and Crutchley, R.J. "Superexchange metal-metal coupling in dinuclear pentaammineruthenium complexes incorporating a 1,4-dicyanamidobenzene dianion bridging ligand", *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, (13), 5130-5140.
- [21] Aquino, M.A.S., Crutchley, R.J., Lee, F.L., Gabe, E.J. and Bensimon, C. "Structure of 1,4-benzenedicyanamide dianion derivatives", *Acta Cryst. C* **1993**, *49*, (8), 1543-1547.
- [22] Kato, R., Kobayashi, H. and Kobayashi, A. "Crystal and electronic structures of conductive anion-radical salts, (2,5-R₁R₂-DCNQI)₂Cu (DCNQI = N,N'-dicyanoquinonediimine; R₁, R₂ = CH₃, CH₃O, Cl, Br)", *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, (14), 5224-5232.
- [23] Guirado, G., Coudret, C., Hliwa, M. and Launay, J.-P. "Understanding Electrochromic Processes Initiated by Dithienylcyclopentene Cation-Radicals", *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, (37), 17445-17459.

Chapitre VI : Interactions électroniques et magnétiques dans des complexes dinucléaires de la série [Ru(tpy)(thd)]

Dans ce dernier chapitre, nous présentons l'étude de quatre complexes dinucléaires de la série [Ru(tpy)(thd)] dont les distances métal-métal sont comprises entre 16,0 et 25,1 Å :



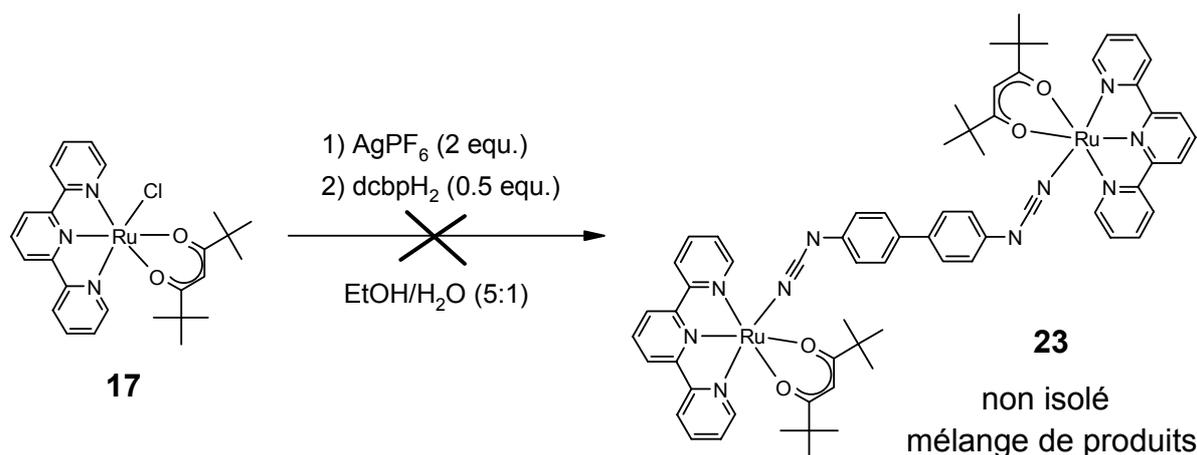
La synthèse de ces quatre complexes dinucléaires sera détaillée dans une première partie et leur caractérisation par RMN, électrochimie et spectroscopie UV-Vis-PIR sera vue dans une deuxième partie. La troisième partie sera consacrée à l'étude spectroélectrochimique de ces complexes permettant de déterminer le paramètre de couplage électronique V_{ab} dans les formes à valence mixte $Ru^{II}-Ru^{III}$ et la loi de décroissance de ce paramètre avec la distance métal-métal. Dans une quatrième partie, la détermination par des études RPE à température variable du paramètre de couplage magnétique J dans les espèces homovalentes paramagnétiques $Ru^{III}-Ru^{III}$ (générées électrochimiquement) et la loi de décroissance de ce paramètre avec la distance métal-métal seront décrites. Enfin, dans une dernière partie, les lois de décroissance obtenues pour les paramètres J et V_{ab} seront comparées afin d'établir une éventuelle corrélation entre ces paramètres.

A- Synthèses

1) Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-dcbp)]$

- Essai par une voie de synthèse classique

Une première voie de synthèse envisageable pour ce composé est une synthèse classique par complexation du ligand pontant 4,4'-dicyanamidobiphényle ($dcbpH_2$, **5H₂**) sur deux complexes précurseurs $[Ru(tpy)(thd)Cl]$ (**17**). On peut envisager une synthèse dans des conditions similaires à celles de $[Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]$ (**18**). Le ligand chlorure du complexe $[Ru(tpy)(thd)Cl]$ (**17**) peut être déplacé par ajout d'hexafluorophosphate d'argent puis de 0,5 équivalents du ligand $dcbpH_2$ (**5H₂**) (cf. Schéma VI-1). Dans ces conditions, on obtient un mélange de produits inséparables par chromatographie, le complexe dinucléaire n'a pas pu être isolé bien que présent dans le brut réactionnel (d'après les analyses en spectrométrie de masse).



*Schéma VI-1 : Essai de synthèse classique du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-dcbp)]$ (**23**).*

Etant donné la difficulté de séparation des produits et surtout la toxicité de la benzidine (composé de départ de la synthèse du ligand pontant), nous avons abandonné cette voie de synthèse.

- Synthèse modulaire

Le complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-dcbp)]$ (**23**) présente un motif biphényle symétrique. Il existe de nombreuses méthodes de formation de liaisons aryle-aryle [1]. On peut citer d'abord les réactions d'homocouplage réducteur de type Ullmann [2] entre deux halogénoaryles, les catalyseurs utilisés étant principalement le cuivre, le nickel, le palladium ou le zinc. Une autre possibilité est un couplage croisé entre un halogénoaryle et un aryle

nucléophile comme par exemple un arylstannane (Stille [3]), un acide ou un ester arylboronique (Suzuki [4]), ou un arylzincique (Negishi [5]).

On peut donc raisonnablement envisager la synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})]_2(\mu\text{-dcbp})$ (**23**) à partir du complexe iodophényle $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})]$ (**18**).

Une première réaction d'homocouplage (cf. Schéma VI-2-a) avait déjà été testée avec le catalyseur NiCl_2 en présence du réducteur zinc(0) et de phosphines [6, 7] sur le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{Ipcyd})]^+$ [8] puis sur $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{Ipcyd})]$ (**12**) [9]. Dans ces conditions, aucun produit d'homocouplage n'est obtenu, on observe la formation des complexes phosphoniums $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{PPh}_4\text{cyd})]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{PPh}_4\text{cyd})]^+$ (où $\text{PPh}_4\text{cyd} = 4\text{-}(\text{triphénylphosphonio})\text{phénylcyanamide}$).

Elodie Sondaz a aussi tenté un couplage avec un intermédiaire stanné (cf. Schéma VI-2-b) adapté de la méthode de Stille [10] (0,5 équivalents de $(\text{SnBu}_3)_2$ en présence du catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, formation in situ de l'arylstannane puis couplage croisé avec le iodoaryle) sur le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{Ipcyd})]^+$ [8]. Cela a abouti à la formation d'un complexe dinucléaire avec un ligand pontant bis(4-cyanamidophényl)diphénylphosphonium (le mécanisme de formation des complexes phosphoniums a été décrit au Paragraphe III-A-3).

Il semble donc que la présence de phosphines pose problème pour ce type de couplage sur les complexes iodophénylcyanamides. Forts de cette observation, nous avons donc testé des méthodes de couplage sans phosphines sur le complexe iodophényle $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})]$ (**18**).

Nous avons d'abord testé un protocole d'homocouplage catalysé par le zinc en présence de base et de formate d'ammonium proposé par Gowda et coll. [11] mais sans succès (cf. Schéma VI-2-c). Le formate est un donneur d'hydrure qui joue ici le rôle de réducteur pour régénérer le zinc (0). Notre insuccès était peut-être dû à des problèmes d'activation du zinc, souvent délicate.

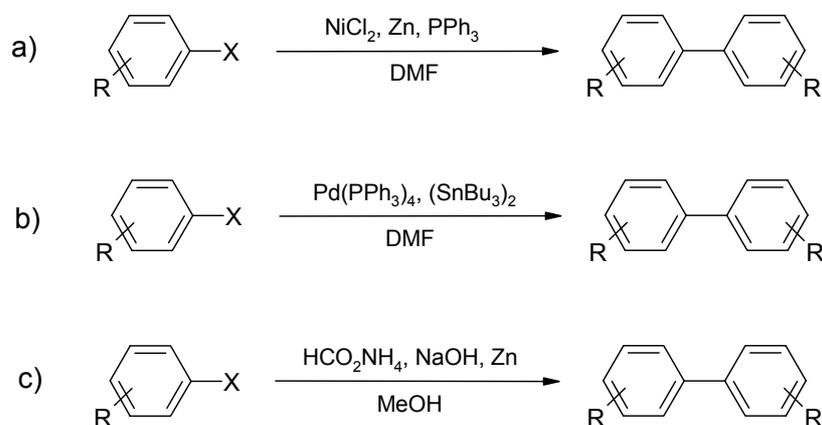


Schéma VI-2 : Différentes méthodes de synthèse de composés biphényles testées sans succès.

Le complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-dcbp)]$ (**23**) a finalement pu être synthétisé par une méthode dérivée du couplage croisé de Suzuki entre un halogénoaryle et un ester arylboronique [12]. Le complexe $[Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]$ (**18**) est mis en solution dans le DMF avec 0,5 équivalents de bis(pinacolato)diborane en présence du catalyseur $PdCl_2dppf$ ($dppf = 1,1'$ -bis(diphénylphosphino)ferrocène) et de la base K_2CO_3 (cf. Schéma VI-3). Il s'agit d'une synthèse « one-pot », l'ester boronique du pinacol étant formé in situ puis couplé avec le iodophényle restant. L'analyse du brut de réaction par CCM montre la présence de quatre produits difficilement séparés par chromatographie sur colonne. Le complexe biphenyle correspond à la quatrième fraction et il faut deux (voire trois) colonnes de chromatographie successives pour l'obtenir pur d'où le faible rendement obtenu (13%). Le composé majoritaire correspond au produit d'hydrodéhalogénéation $[Ru(tpy)(thd)(pcyd)]$ (20%). Sa formation peut s'expliquer par un clivage de la liaison carbone-iodure ou bien de la liaison carbone-bore de l'ester boronique intermédiaire [13].

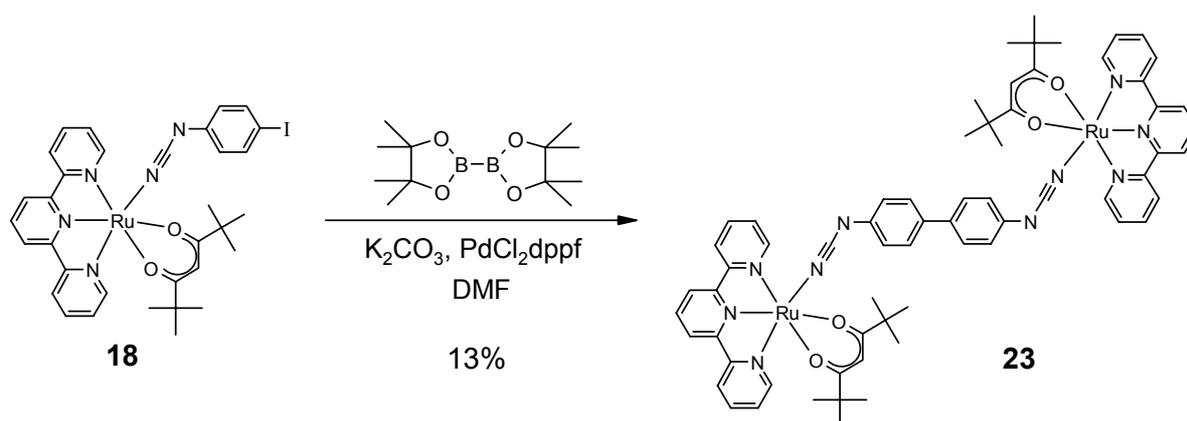


Schéma VI-3 : Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-dcbp)]$ (**23**).

2) Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-bcpa)]$

Pour la synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-bcpa)]$ (**24**), nous avons envisagé une réaction de couplage croisé de type Sonogashira entre le complexe $[Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]$ (**18**) et le complexe $[Ru(tpy)(thd)(epcyd)]$ (**21**).

La réaction a d'abord été mise au point à partir du complexe **21** isolé pur. Les essais préliminaires pour la synthèse du complexe analogue de la famille $[Ru(tpy)(acac)]$ ayant montré que la fonction alcyne du complexe $[Ru(tpy)(acac)(epcyd)]$ (**14**) était peu acide, il devait en être de même pour le complexe $[Ru(tpy)(thd)(epcyd)]$ (**21**), d'autant plus qu'il possède des groupements donneurs méthyles supplémentaires. Nous avons donc testé la

réactivité du complexe **21** dans des conditions classiques de couplage de type Sonogashira mais en présence d'une base relativement forte, le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU), pour favoriser la formation de l'alcynure (cf. Schéma VI-4). Le complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpa})]$ (**24**) a ainsi été obtenu avec un rendement de 55% pour cette dernière étape, ce qui fait un rendement global maximal de 32% à partir du complexe **18** (le complexe **21** étant synthétisé à partir du complexe **18** avec un rendement maximal de 58%, cf. Paragraphe IV-A-1-c).

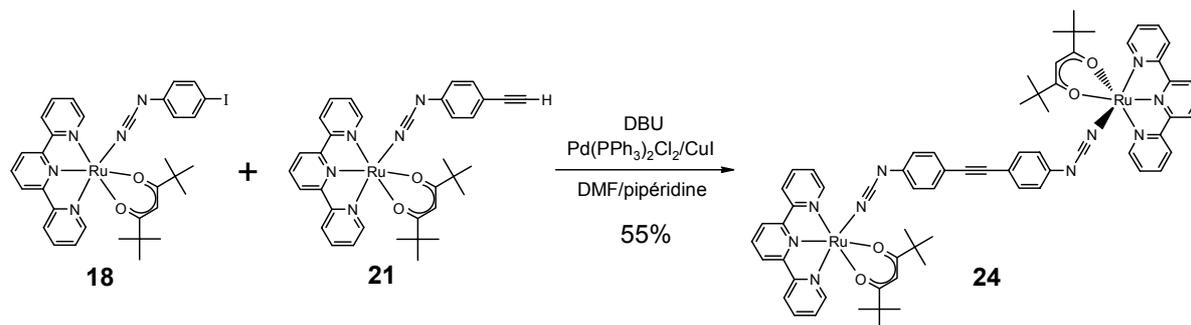


Schéma VI-4 : Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpa})]$ (**24**), première méthode.

Nous avons ensuite testé une déprotection de la fonction alcyne du complexe $[Ru(tpy)(thd)(TMSepcyd)]$ (**20**) directement suivie de la réaction de couplage avec $[Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]$ (**18**), sans effectuer la purification du complexe alcyne qui semble poser problème (cf. Schéma VI-5). Le rendement obtenu dans ce cas est du même ordre de grandeur que précédemment (57%), mais à partir du complexe alcyne protégé **20**. Le rendement global à partir du complexe **18** est cette fois de 51% (la synthèse du complexe **20** se faisant avec un rendement de 90% à partir du complexe **18**, cf. Paragraphe IV-A-1-c).

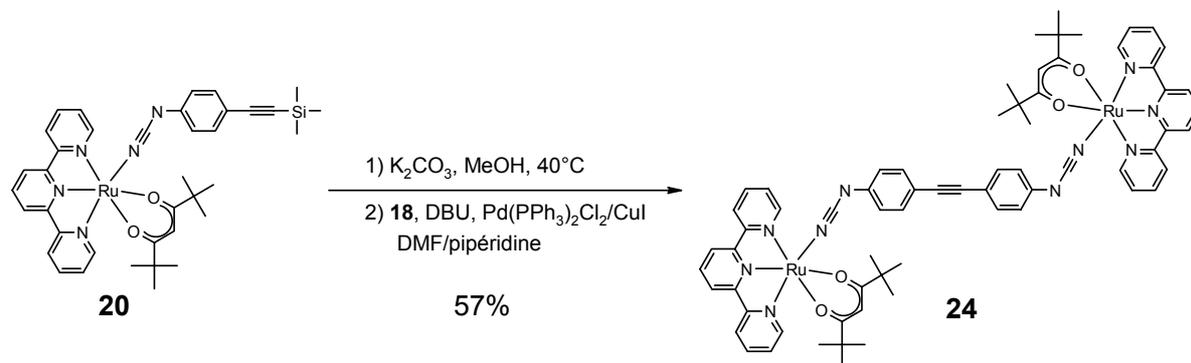
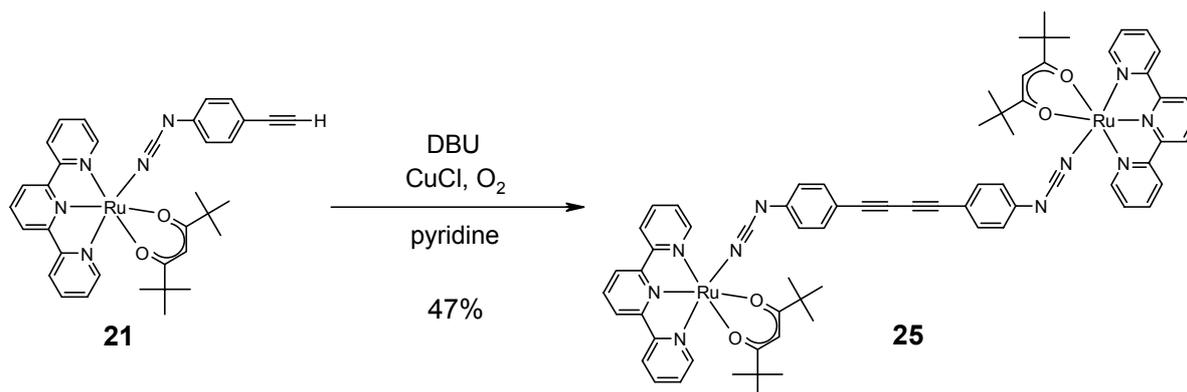


Schéma VI-5 : Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpa})]$ (**24**), deuxième méthode.

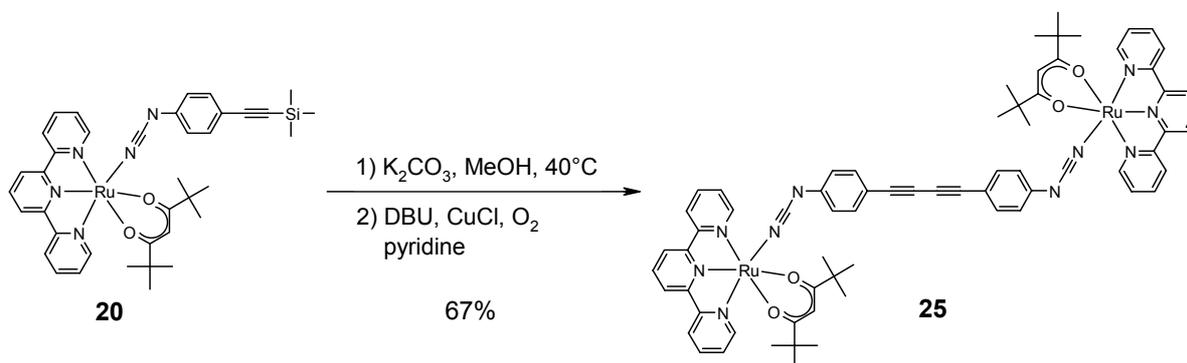
3) Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpda})]$ (**25**)

La synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpda})]$ (**25**) a fait l'objet du travail de DEA d'Alexandra Fateeva [14]. Elle est similaire à celle du complexe analogue de la famille $[Ru(tpy)(acac)]$ (cf. Paragraphe III-A-3-b). Il s'agit d'une réaction d'homocouplage de type Glaser entre deux complexes $[Ru(tpy)(thd)(epcyd)]$ (**21**), réalisée en présence de DBU, de chlorure de cuivre (I) et de dioxygène dans la pyridine (cf. Schéma VI-6). Le complexe **25** est ainsi obtenu avec un rendement de 47%.



*Schéma VI-6 : Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpda})]$ (**25**), première méthode.*

Nous avons également tenté une déprotection de la fonction alcyne du complexe $[Ru(tpy)(thd)(TMSepcyd)]$ (**20**) dans le méthanol, directement suivie de la réaction d'homocouplage dans la pyridine sans isoler l'alcyne (cf. Schéma VI-7). Comme dans le cas de la synthèse du complexe **24**, cela permet de supprimer l'étape de purification du complexe alcyne et le rendement global à partir du complexe précurseur iodé **18** en est augmenté : 60% au lieu de 27%.



*Schéma VI-7 : Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpda})]$ (**25**), deuxième méthode.*

Remarque : nous avons préalablement tenté de réaliser l'homocouplage dans le mélange méthanol/pyridine pour limiter les manipulations de l'alcyne déprotégé (évaporation à sec) mais dans ce milieu, la réaction d'homocouplage est beaucoup plus lente, les résultats ne sont pas très satisfaisants.

4) Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (**26**)

Le complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (**26**) a été synthétisé par une réaction de couplage croisé de type Sonogashira entre le complexe $[Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]$ (**18**) et le 9,10-diéthynylantracène (**10**). Celui-ci est formé in situ par déprotection du 9,10-bis(3-hydroxy-3-méthylbutynyl)anthracène (**8**) par le tertiobutanolate de potassium. Avec cette stratégie de synthèse « one-pot » (déprotection du dialcyne puis couplage), le complexe dinucléaire **26** est obtenu avec un rendement de 35% (cf. Schéma VI-8).

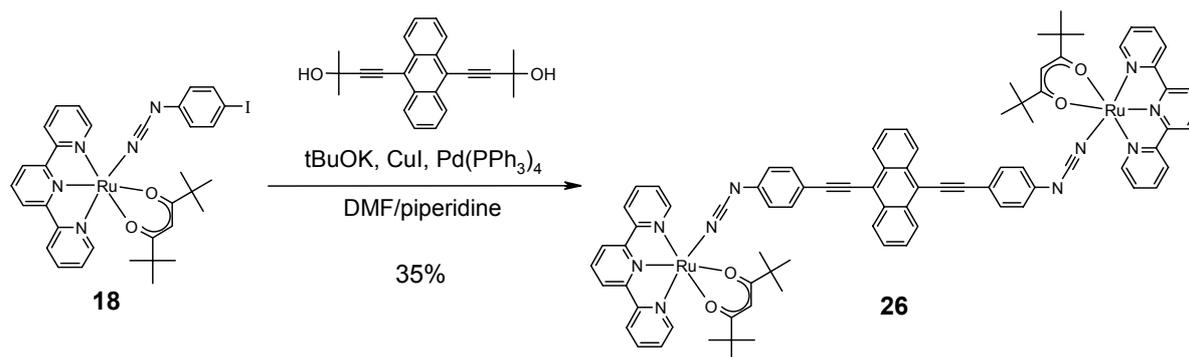


Schéma VI-8 : Synthèse du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (**26**).

B- Caractérisation

1) RMN

- Solubilité et choix du solvant de RMN

C'est dans le mélange CD_2Cl_2/CD_3OD (4:1) que la solubilité des complexes dinucléaires $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-dcbp})]$ (**23**), $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpa})]$ (**24**), $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpda})]$ (**25**) et $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (**26**) est la meilleure, c'est donc dans ce mélange de solvants que les expériences RMN ont été réalisées. Les complexes dinucléaires ayant tendance à s'oxyder partiellement à l'air, il a été ajouté un peu d'hydrazine, un réducteur qui permet de réduire la fraction oxydée des complexes et d'éliminer ainsi toute trace de paramagnétisme résiduel tendant à élargir, voire supprimer, certains signaux.

- Attribution des signaux

Les expériences de RMN 1D 1H et ^{13}C ont été complétées par des expériences 2D - COSY (1H - 1H), HMBC (1H - ^{13}C), HMQC (1H - ^{13}C) et NOESY (1H - 1H) - afin d'attribuer complètement tous les signaux.

Les spectres RMN ^1H des complexes (cf. Figure VI-1 et Tableau VI-1) sont tout à fait similaires, on ne constate aucun changement notable à part pour le complexe $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (**26**) qui présente des signaux supplémentaires correspondant aux protons du noyau anthracène. Pour ce complexe, on peut remarquer également que tous ses protons sont déblindés, cet effet étant surtout significatif au niveau des protons H_o et H_m qui sont plus proches de l'anthracène.

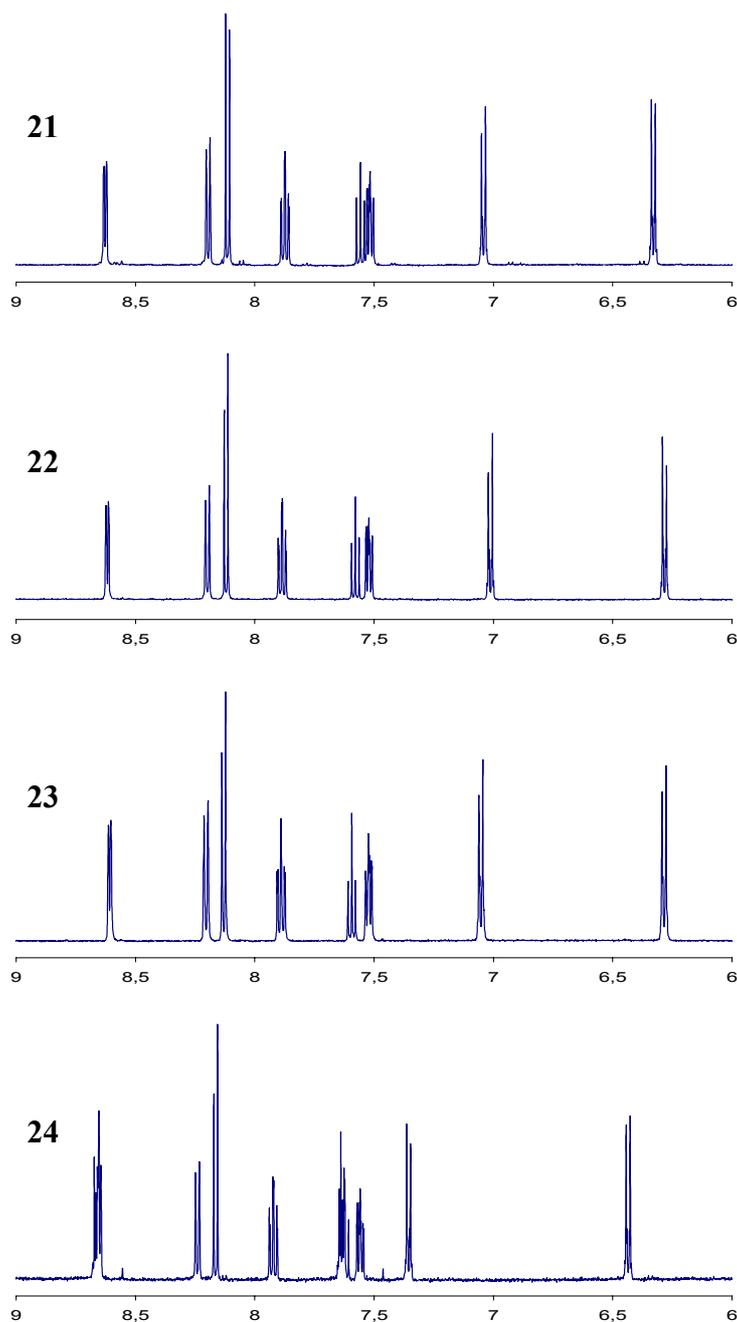


Figure VI-1 : Représentation de la région aromatique des spectres RMN ^1H des complexes dinucléaires $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dcbp})]$ (**23**), $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpa})]$ (**24**), $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpda})]$ (**25**) et $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (**26**) dans le mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$ (4 : 1).

Tableau VI-1 : RMN ^1H des complexes dinucléaires dans le mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$ (4:1) : déplacements chimiques en ppm.

Complexe	H ₆	H ₃	H _{3'}	H ₄	H _{4'}	H ₅	H _m	H _o	H _c	H _{e'}	H _{a'}	H _k	H _l
23	8.63	8.20	8.11	7.88	7.56	7.52	7.04	6.33	5.65	1.55	0.48	-	-
24	8.62	8.20	8.12	7.89	7.58	7.52	7.01	6.28	5.65	1.55	0.49	-	-
25	8.61	8.21	8.13	7.89	7.59	7.52	7.05	6.29	5.65	1.54	0.48	-	-
26	8.65	8.24	8.17	7.92	7.62	7.56	7.36	6.44	5.67	1.57	0.50	8.67	7.64

Tableau VI-2 : RMN ^{13}C des complexes dinucléaires dans le mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$ (4:1) : déplacements chimiques en ppm.

Complexe	C ₂	C _{2'}	C ₃	C _{3'}	C ₄	C _{4'}	C ₅	C ₆	C _a	C _{a'}	C _b	C _c
23	159.8	161.1	121.5	120.4	135.4	127.3	126.2	150.8	40.3	27.6	197.1	89.0
24	159.8	161.0	121.6	120.4	135.5	127.5	126.2	150.8	40.3	27.6	197.1	89.0
25	159.8	161.0	121.6	120.4	135.5	127.6	126.2	150.8	40.3	27.6	197.1	89.0
26	159.8	161.1	121.6	120.4	135.6	127.6	126.3	150.8	40.3	27.6	197.2	89.1

C _d	C _e	C _{e'}	C _f	C _o	C _m	C _p	C _g	C _h	C _i	C _j	C _k	C _l	C _{NCN}
197.0	41.7	28.7	149.6	118.7	126.3	131.1	-	-	-	-	-	-	124.6
197.0	41.6	28.7	152.0	118.5	131.7	112.2	88.2	-	-	-	-	-	124.6
197.0	41.6	28.7	153.9	118.6	133.1	109.6	82.7	72.2	-	-	-	-	124.6
197.0	41.8	28.7	153.7	118.8	132.4	111.2	104.6	84.6	118.3	131.7	127.3	126.5	124.7

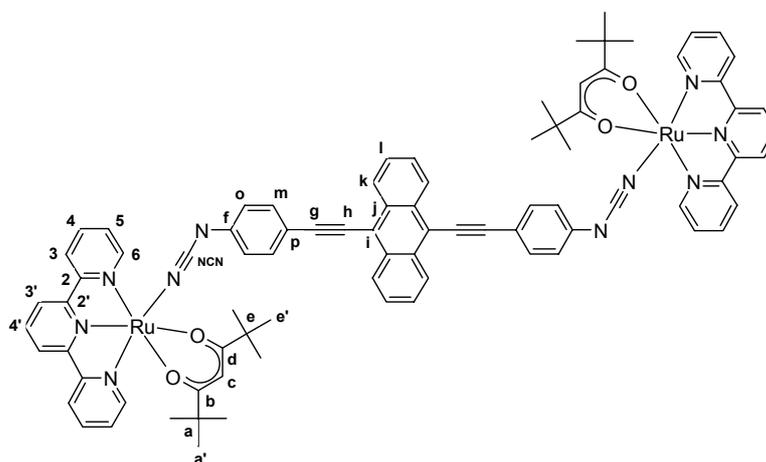


Schéma VI-9 : Numérotation des atomes pour le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})]_2(\mu\text{-bcpea})$ (**26**).

Les spectres RMN ^{13}C (cf. Tableau VI-2) permettent de mieux différencier les quatre complexes du fait qu'ils présentent tous un nombre de carbones différent. De plus, on peut observer des différences notables entre les différents signaux des carbones communs aux quatre complexes. Les déplacements chimiques des carbones des ligands ancillaires terpyridine et tétraméthylheptanedionate sont quasi-constants, ceux-ci étant peu affectés par

les changements de structure du ligand pont car assez éloignés de celui-ci. Par contre, les signaux des carbones du ligand pontant sont modifiés par l'ajout d'une ou deux triples liaisons carbone-carbone : le carbone C_p est blindé et les carbones C_f et C_m sont déblindés. Étonnamment, l'ajout du noyau anthracène n'a que peu d'effet sur les signaux des carbones (à l'exception des carbones C_g et C_h) contrairement à ce qui a été observé pour les signaux des protons sur le spectre 1H .

2) Electrochimie

Le comportement électrochimique des complexes dinucléaires a été étudié par voltamétrie cyclique sur électrode de platine dans le dichlorométhane (cf. Figure VI-2 et Tableau VI-3).

En réduction, on n'observe pas de vague correspondant à la réduction des terpyridines, cette vague étant confondue avec le mur du solvant.

En oxydation, on observe plusieurs vagues. La première vague vers 0,2V, réversible, correspond à l'oxydation Ru^{II}/Ru^{III} .

- Pour les complexes dont la distance métal-métal est la plus longue (**24**, **25** et **26**, $R_{MM} = 18.5$, 21.0 et 25.1 Å respectivement), les potentiels d'oxydation des centres ruthénium sont trop proches pour être distingués, on observe donc une vague unique biélectronique correspondant à la superposition des deux vagues monoélectroniques d'oxydation successive des deux ruthéniums. On note cependant que la diminution de la distance métal-métal entraîne l'augmentation de l'écart ΔE entre le potentiel de pic anodique et le potentiel de pic cathodique : $\Delta E = 83$ mV pour le complexe le plus long (**26**, $R_{MM} = 25.1$ Å), 88 mV pour **25** ($R_{MM} = 21.0$ Å) et 108 mV pour **24** ($R_{MM} = 18.5$ Å). On peut expliquer cette variation de l'écart ΔE par l'augmentation de l'écart entre les potentiels d'oxydation E°_1 et E°_2 des deux ruthéniums quand la distance métal-métal diminue.

- Dans le cas du complexe présentant la plus courte distance métal-métal (**23**, $R_{MM} = 16.0$ Å), l'écart ΔE est beaucoup plus grand (188 mV) et on observe un début de séparation des deux vagues monoélectroniques correspondant à l'oxydation successive des deux centres ruthénium. La détermination des constantes de comproportionation de ces complexes sera vue au Paragraphe VI-C-1.

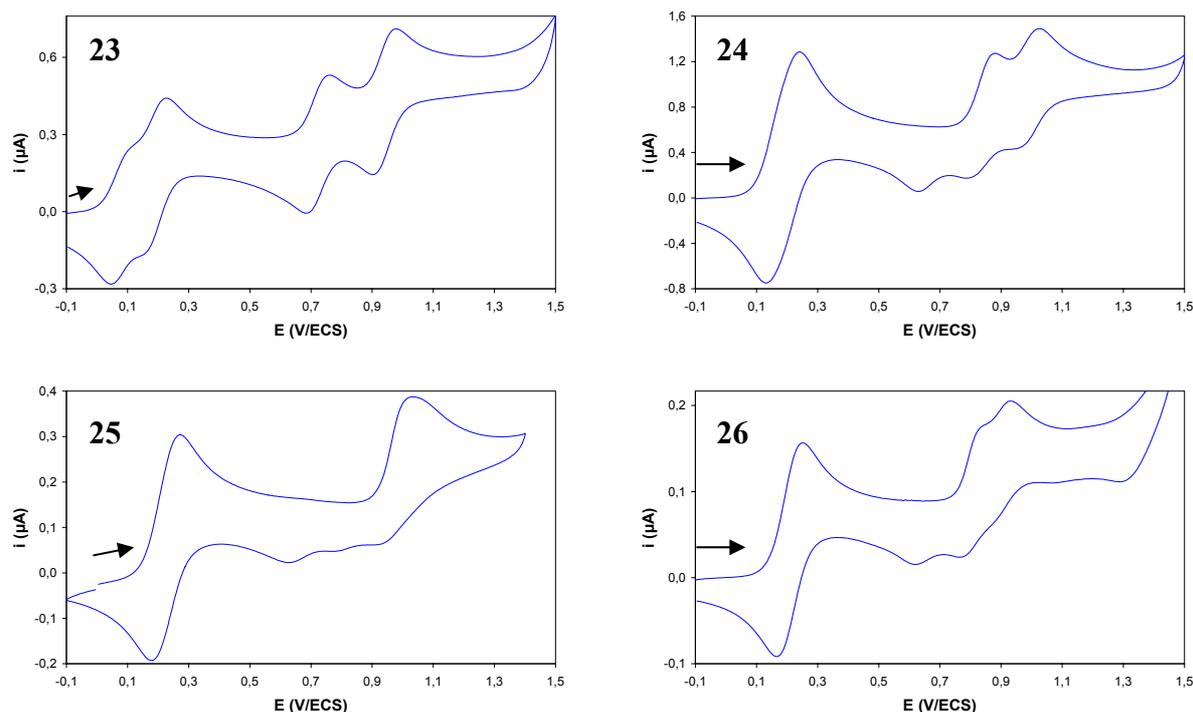


Figure VI-2 : Voltamétrie cyclique des complexes $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-dcbp)]$ (**23**), $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-bcpa)]$ (**24**), $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-bcpda)]$ (**25**) et $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-bcpea)]$ (**26**) (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAH, électrode de travail à disque de platine, vitesse de balayage : $0.1 V.s^{-1}$).

Pour les trois complexes **24**, **25** et **26**, les vagues plus ou moins irréversibles entre 0.7 et 1.1 V correspondent à l'oxydation des deux groupes phénylcyanamides des ligands pontants. Comme dans le cas des complexes mononucléaires (cf. Paragraphe IV-A-2-b), un pic retour est observé vers 0,6 V, lié à la formation d'une espèce électroactive après réaction rapide des radicaux issus de l'oxydation du ligand.

- Pour le complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-bcpda)]$ (**25**), les deux vagues d'oxydation du ligand pontant sont confondues en une vague biélectronique irréversible, sans doute du fait de la plus grande distance entre les groupes phénylcyanamides.
- Pour le complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-bcpea)]$ (**26**) dont le ligand pontant est encore plus long, on observe cependant deux vagues mais dans ce cas, l'une d'elle est probablement due à l'oxydation du noyau anthracène (cf. Paragraphe II-B-3).

Dans le cas du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-dcbp)]$ (**23**), on peut remarquer que les deux vagues d'oxydation du ligand pontant sont quasi-réversibles. Cette observation n'est pas surprenante puisque nous avons vu (cf. Paragraphe II-B-3) que le ligand libre $dcbp^{2-}$ présentait deux vagues réversibles en oxydation. D'autre part, le voltamogramme obtenu ici pour le complexe **23** est tout à fait comparable à celui obtenu par Crutchley et coll. [15] pour le complexe $[\{Ru(NH_3)_5\}_2(\mu-dcbp)][PF_6]_4$ dans l'acétonitrile : on remarque que les potentiels

d'oxydation du ligand pontant sont sensiblement les mêmes (0,725 V et 0,938 V pour **23** contre 0,775 V et 0,945 V pour [$\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-dcbp})$]). Par contre, du fait du remplacement des ligands NH_3 par une terpyridine (π -acceptrice) et un ligand thd^- (π -donneur), les deux ruthéniums sont oxydés à un potentiel supérieur dans le cas du complexe **23** (0,137 V au lieu de -0,215 V).

Tableau VI-3: Données électrochimiques, vs ECS, dans CH_2Cl_2 , 0.1M TBAH, 0.1 V/s

Complexe	Ru ^{II/III} $E_{1/2}$, V (ΔE , mV)	Ligand E_a (V)
[Ru(tpy)(thd)Cl] (17)	0.20 (83)	-
[Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (18)	0.20 (78)	1.06
[$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dcbp})$] (23)	0.14 (180)	0.73 (78) – 0.94 (73)
[$\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-dcbp})$][PF ₆] ₄ (Réf. [15]) ^a	-0,22 (100)	0,78 (80) – 0,95 (85)
[$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpa})$] (24)	0.19 (108)	0.88 - 1.03
[$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpda})$] (25)	0.23 (88)	1.03
[$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpea})$] (26)	0.21 (83)	0.76 – 0.93

$E_{1/2} = (E_a + E_c)/2$; $\Delta E = |E_a - E_c|$; E_a : potentiel de pic anodique; ^aDans CH_3CN .

3) Spectroscopie UV-Vis-PIR

Les complexes dinucléaires ont été caractérisés par spectroscopie UV-Vis-proche IR dans le dichlorométhane (cf. Tableau VI-4 et Figure VI-3). Les spectres sont tout à fait comparables à ceux des mononucléaires et dinucléaires possédant un ligand de type phénylcyanamide déjà étudiés (Paragaphes III-B-5 et IV-A-2-c) :

- les transitions fines et intenses vers 280 et 320 nm correspondent à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des terpyridines.

- la bande plus large et moins intense vers 570 nm est attribuable à des transitions de transfert de charge métal-ligand (MLCT) de type $d\pi(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$. On peut remarquer que sa position et son intensité sont constantes pour les trois complexes [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dcbp})$] (**23**), [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpa})$] (**24**) et [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpda})$] (**25**). Dans le cas du complexe [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpea})$] (**26**), ces transitions se superposent avec une transition

intra-ligand du ligand bcpea^{2-} , comme dans le cas du complexe analogue $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (**16**) (cf. Paragraphe III-B-5-b).

- enfin, les transitions à 357 nm pour **23**, 386 nm pour **24** et 408 nm pour **25** peuvent être attribuées à des transitions intra-ligand concernant le ligand pontant, ces transitions étant décalées vers les plus basses énergies à mesure que la conjugaison du ligand pont augmente.

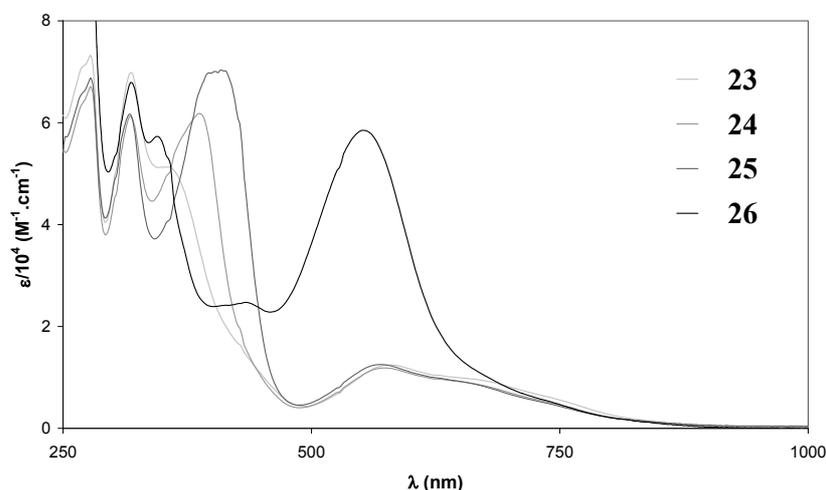


Figure VI-3 : Spectres UV-Vis-PIR des complexes $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dcbp})]$ (**23**), $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpa})]$ (**24**), $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpda})]$ (**25**) et $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (**26**) dans le dichlorométhane.

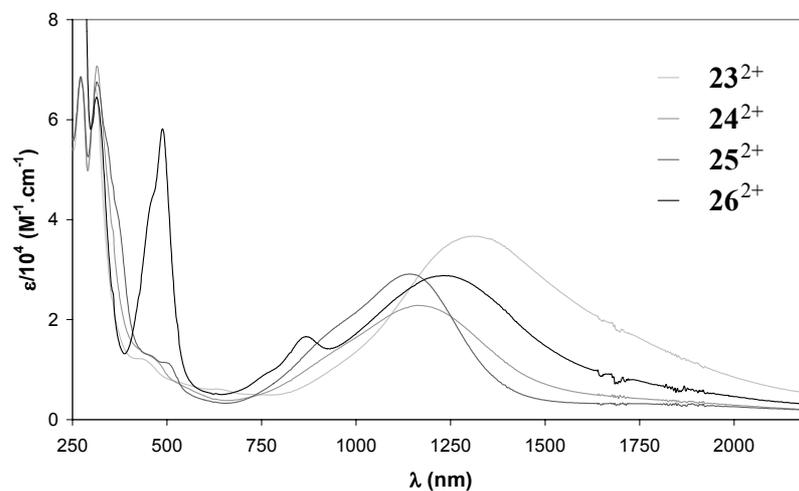


Figure VI-4 : Spectres UV-Vis-PIR des complexes $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dcbp})]^{2+}$ (**23**²⁺), $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpa})]^{2+}$ (**24**²⁺), $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpda})]^{2+}$ (**25**²⁺) et $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpea})]^{2+}$ (**26**²⁺) dans le dichlorométhane.

Les spectres des espèces oxydées $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ générées par électrolyse sont représentés Figure VI-4 et les données rassemblées dans le Tableau VI-4.

Comme observé précédemment pour d'autres complexes de Ru^{III} possédant un ligand de type phénylcyanamide, on note la disparition de la bande vers 570 nm correspondant aux

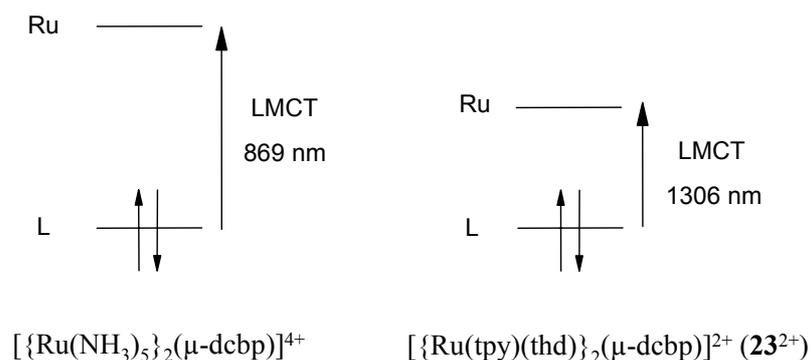
transitions MLCT de type $d\pi(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$ et l'apparition d'une bande plus large et plus intense dans le proche infrarouge (1000-1500 nm), attribuée à une transition de transfert de charge du ligand pontant dicyanamide vers le métal (LMCT) de type $\pi(\mu\text{-L}) \rightarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{III}})$. L'énergie et l'intensité de cette transition varient selon les complexes, ce qui est en accord avec l'attribution proposée : le ligand pontant étant impliqué dans cette transition, on peut s'attendre à ce que les caractéristiques de cette transition dépendent de la structure de ce ligand.

La transition à 488 nm pour le complexe **26**²⁺ correspond à une transition intra-ligand du ligand pontant bcpea²⁻.

Tableau VI-4: Absorptions UV-Vis-PIR dans le dichlorométhane

Complexe	λ_{max} en nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ en $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
23	278 (73), 318 (69), 357sh (51), 578 (12)
24	278 (67), 318 (61), 386 (62), 574 (12)
25	278 (69), 318 (62), 408 (70), 570 (13)
26	270 (115), 318 (68), 344 (57), 434 (25), 552 (59)
23 ²⁺	272 (68), 312 (66), 1306 (37)
24 ²⁺	272 (69), 314 (71), 1160 (23)
25 ²⁺	272 (69), 314 (68), 1141 (29)
26 ²⁺	276 (121), 314 (65), 488 (58), 868 (17), 1234 (29)

Le spectre du complexe **23**²⁺ peut être comparé ici à celui obtenu par Crutchley et coll. [15] pour le complexe $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-dcbp})][\text{PF}_6]_4$ dans l'acétonitrile. On remarque une différence notable au niveau de la position de la transition LMCT : 869 nm au lieu de 1306 nm pour le complexe **23**²⁺. Même si ces deux complexes n'ont pas été étudiés dans les mêmes solvants, cet écart est suffisamment grand pour être significatif. Nous avons vu que les ruthéniums étaient plus difficilement oxydés dans le cas du complexe **23** alors que les potentiels d'oxydation du ligand pontant dcbp²⁻ restaient sensiblement les mêmes (cf. Paragraphe VI-B-2). Dans le complexe **23**, les orbitales centrées sur les ruthéniums sont donc plus basses en énergie et plus proches de la HOMO du ligand pontant. Il n'est donc pas étonnant d'observer une transition LMCT de plus basse énergie pour le complexe **23**²⁺ que pour le complexe $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-dcbp})][\text{PF}_6]_4$ (cf. Schéma VI-10).



*Schéma VI-10 : Diagrammes orbitaux simplifiés pour les complexes **23²⁺** et $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-dcbp})][\text{PF}_6]_4$.*

C- Etude des formes à valence mixte Ru^{II}-Ru^{III} : détermination du paramètre de couplage électronique V_{ab}

Nous avons vu au Chapitre I (cf. Paragraphe I-B-4) que le paramètre de couplage électronique V_{ab} dans un complexe dinucléaire pouvait être déterminé à partir des caractéristiques de la bande intervalence du spectre d'absorption de l'espèce à valence mixte.

L'étude que nous avons réalisée en électrochimie montre que les potentiels d'oxydation des deux centres métalliques dans les complexes dinucléaires **23**, **24**, **25** et **26** sont bien trop proches pour espérer isoler l'espèce à valence mixte pure et donc obtenir directement son spectre d'absorption. Il était donc nécessaire de commencer par déterminer la constante de comproportionation K_C qui relie les concentrations des différentes espèces en solution (cf. Paragraphe I-B-4) afin de corriger ensuite le spectre obtenu à mi-oxydation des contributions des formes homovalentes (Ru^{II}-Ru^{II} et Ru^{III}-Ru^{III}).

1) Voltamétrie différentielle pulsée : détermination de la constante de comproportionation K_C .

La constante K_C est reliée aux potentiels d'oxydation E°_1 et E°_2 des deux centres métalliques. Ces potentiels ont été déterminés par analyse des voltamogrammes obtenus en voltamétrie différentielle pulsée (cf. Paragraphe I-B-4).

Pour le complexe le plus court (**23**), le voltamogramme présente deux pics bien distincts. Ces deux pics se rapprochent au fur et à mesure que la distance métal-métal augmente (cf. Figure VI-5).

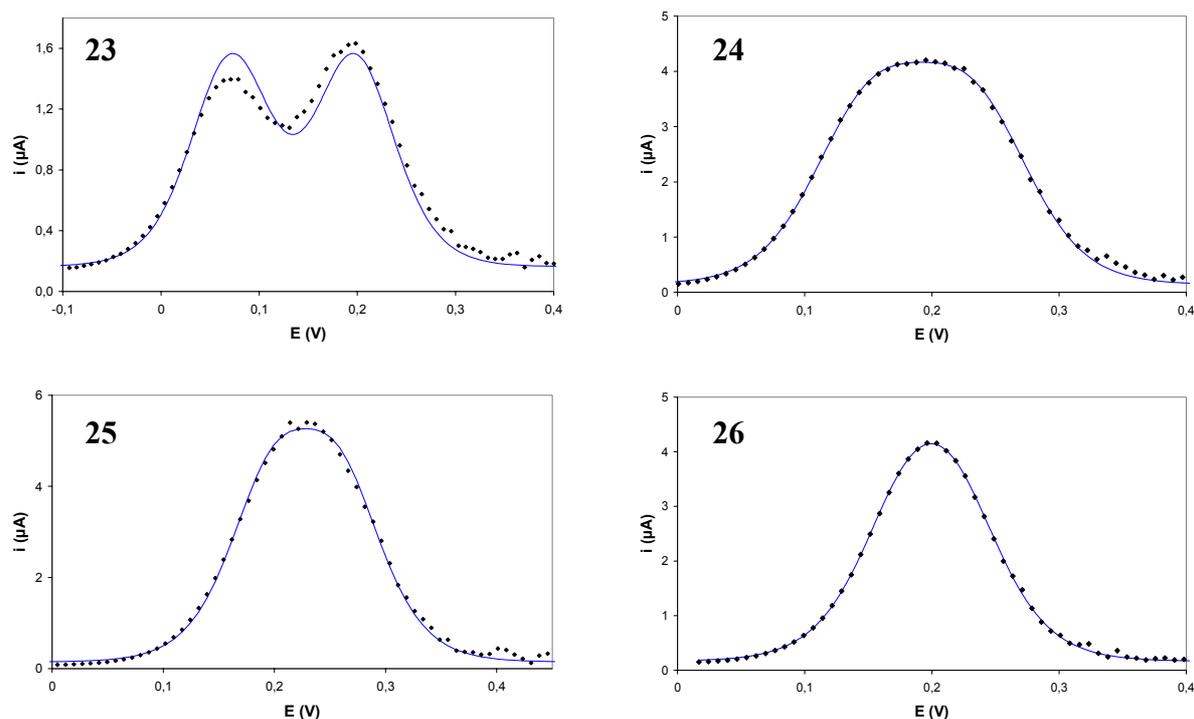


Figure VI-5 : Voltamétrie différentielle pulsée des complexes **23**, **24**, **25** et **26** (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAH, électrode tournante de platine). Points expérimentaux (losanges) et courbes théoriques ajustées (traits pleins).

Le tableau VI-5 donne les potentiels d'oxydation des centres métalliques ainsi que la valeur de K_C pour chaque complexe.

Tableau VI-5 : Potentiels d'oxydation des ruthéniums et constantes de comproportionation pour les complexes **23**, **24**, **25** et **26** dans le dichlorométhane.

Complexe	E°_1 (V/ECS)	E°_2 (V/ECS)	K_C
23	0.091	0.219	145 ± 5
24	0.184	0.268	26 ± 2
25	0.205	0.271	13 ± 1
26	0.184	0.234	7.0 ± 0.5

Les valeurs de K_C obtenues pour les complexes $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpda})]$ (**25**) et $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (**26**) sont supérieures aux valeurs mesurées pour les complexes $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\}_2(\mu\text{-bcpda})]$ (**15**) et $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (**16**) dans le diméthylformamide (5,9 et 5,4 respectivement, cf. Paragraphe III-B-4-b). Il est cependant difficile de conclure sur ces valeurs car la constante de comproportionation K_C dépend de la constante diélectrique du solvant. Dans un modèle simple, basé sur la répulsion entre les charges successivement introduites, on trouve que [16]:

$$K_C = 4 \exp\left(\frac{1}{\varepsilon R_{MM} k_B T}\right) \quad (\text{VI-1})$$

Le dichlorométhane et le diméthylformamide ont des constantes diélectriques assez différentes (8.93 et 37.0 respectivement). On s'attend donc à voir la constante K_C augmenter quand on passe du diméthylformamide au dichlorométhane.

Pour les trois complexes les plus longs, la valeur de la constante de comproportionation K_C est assez faible. Comme nous l'avons rappelé précédemment, cela ne signifie cependant pas nécessairement que le couplage électronique est très faible (cf. Chapitre III, Paragraphe III-B-4-b).

2) Spectroélectrochimie

Des études spectroélectrochimiques ont été effectuées sur les complexes **23**, **24**, **25** et **26** (cf. Figures VI-6, VI-7, VI-8 et VI-9). L'oxydation par électrolyse à potentiel contrôlé des complexes **23**, **24**, **25** et **26** en solution dans le dichlorométhane a été suivie par spectroscopie UV-Vis-PIR, les spectres étant enregistrés à intervalles de charge réguliers. Le potentiel d'électrolyse a été choisi de 0,46 V, ce qui permet d'oxyder uniquement les centres métalliques.

Au cours de l'oxydation, pour les quatre complexes, les bandes entre 500 et 750 nm correspondant à des transitions MLCT de type $d\pi(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$ voient leur intensité diminuer et on voit apparaître deux nouvelles bandes :

- Celle qui se situe entre 1100 et 1300 nm a une intensité croissante au cours de l'oxydation et correspond à une transition LMCT de type $\pi(\mu\text{-L}) \rightarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{III}})$, caractéristique des complexes de Ru^{III} (L représente ici le ligand pontant de type dicyanamide).

- La deuxième bande dans le proche infrarouge (entre 1500 et 2000 nm) correspond à une transition de transfert de charge métal-métal ou transition intervalence, caractéristique de l'espèce à valence mixte $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$. L'intensité de cette bande atteint un maximum à la mi-oxydation puis diminue ensuite lorsque l'oxydation est prolongée. Pour le complexe le plus court [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dcbp})$] (**23**), cette bande intervalence est tout à fait identifiable ($\lambda = 2078$ nm, cf. Figure VI-6). Cependant, à mesure que la distance métal-métal augmente (du complexe **23** au complexe **26**), l'intensité de cette bande diminue (effet hypochrome) et sa position est décalée vers les plus basses longueurs d'onde (effet hypsochrome), elle est donc de plus en plus recouverte par la bande de transfert de charge LMCT ($\lambda = 1100\text{-}1400$ nm) et

devient difficilement discernable, particulièrement pour le complexe le plus long [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpea})$] (**26**) (cf. Figure VI-9).

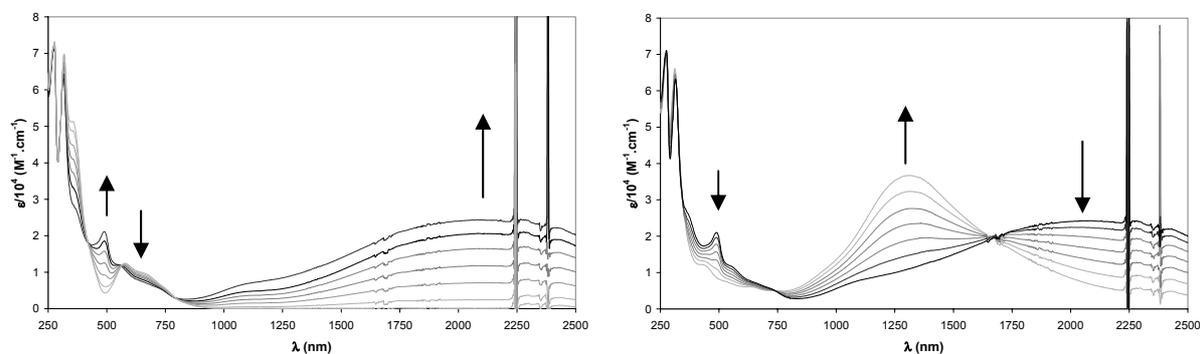


Figure VI-6 : Suivi spectroélectrochimique de l'oxydation du complexe [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dcbp})$] (**23**) dans le dichlorométhane, 0.1 M TBAH (électrolyse à 0,46 V vs. ECS). A gauche : $23 \rightarrow 23^+$. A droite : $23^+ \rightarrow 23^{2+}$.

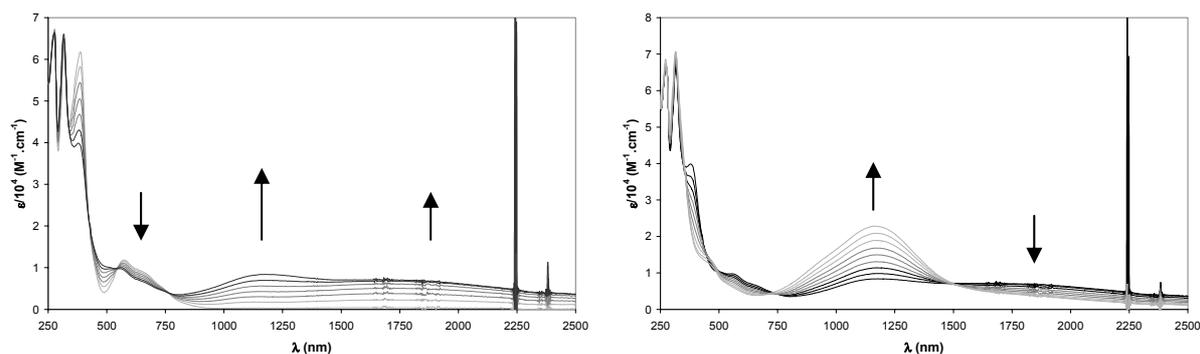


Figure VI-7 : Suivi spectroélectrochimique de l'oxydation du complexe [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpa})$] (**24**) dans le dichlorométhane, 0.1 M TBAH (électrolyse à 0,46 V vs. ECS). A gauche : $24 \rightarrow 24^+$. A droite : $24^+ \rightarrow 24^{2+}$.

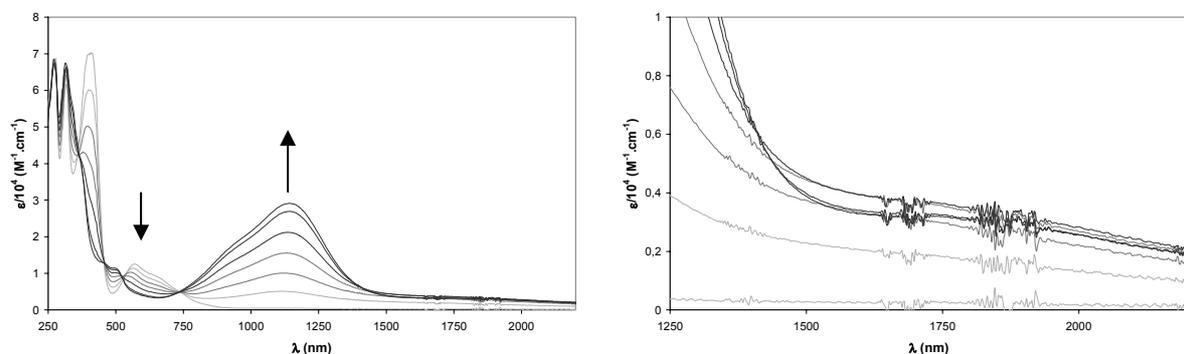


Figure VI-8 : Suivi spectroélectrochimique de l'oxydation du complexe [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpda})$] (**25**) dans le dichlorométhane, 0.1 M TBAH ($25 \rightarrow 25^{2+}$, électrolyse à 0,50 V vs. ECS). A gauche : zone de 250 à 2200 nm. A droite : agrandissement de la zone 1250-2200 nm.

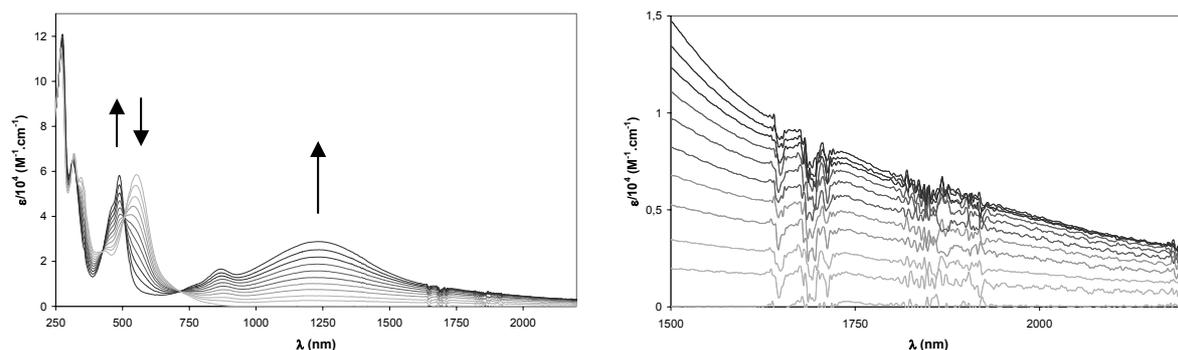


Figure VI-9 : Suivi spectroélectrochimique de l'oxydation du complexe $[Ru(tpy)(thd)]_2(\mu-bcpea)$ (26) dans le dichlorométhane, 0.1 M TBAH ($26 \rightarrow 26^{2+}$, électrolyse à 0,46 V vs. ECS). A gauche : zone de 250 à 2200 nm. A droite : agrandissement de la zone 1500-2200 nm.

3) Déconvolution du spectre de l'espèce à valence mixte

Comme nous l'avons vu au Paragraphe I-B-4, le spectre de l'espèce à valence mixte est obtenu en retranchant les contributions des espèces homovalentes du spectre obtenu à mi-oxydation (cf. Equation (I-13)). La bande intervalence se recouvrant partiellement avec une transition de transfert de charge LMCT, une décomposition des spectres en gaussiennes a été réalisée afin d'obtenir les paramètres exacts de la bande intervalence (cf. Figure VI-10). Les paramètres obtenus sont rassemblés dans le Tableau VI-6.

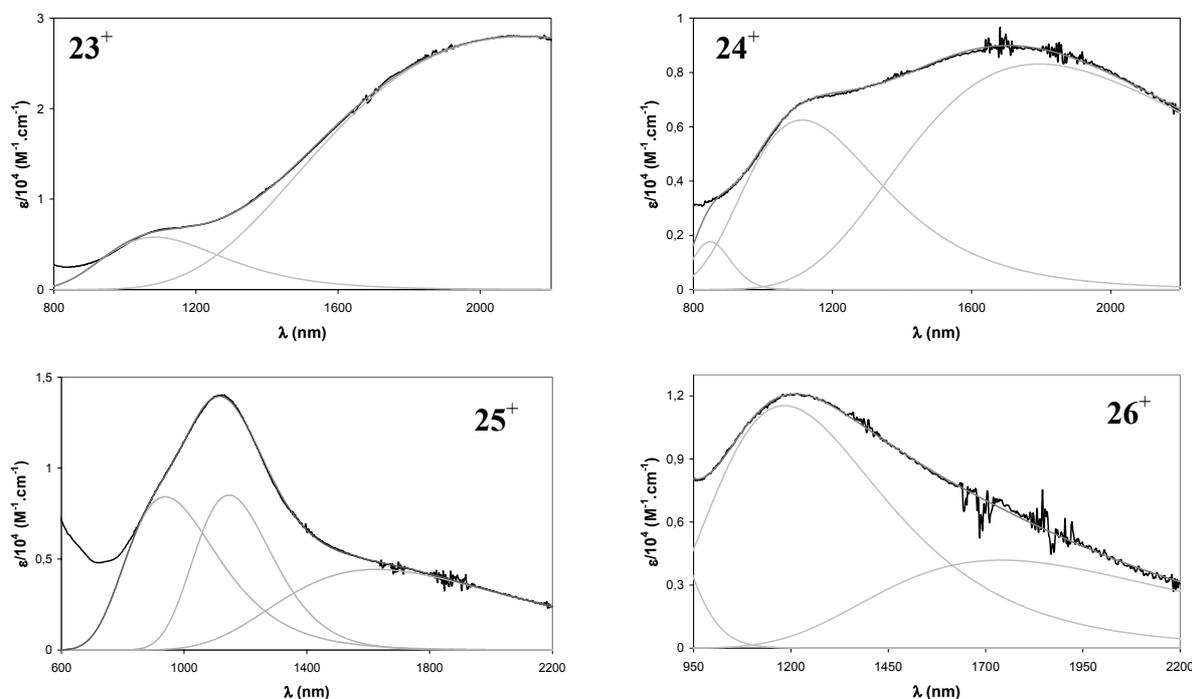


Figure VI-10 : Déconvolution de la région proche IR des spectres UV-Vis-PIR des espèces à valence mixte 23^+ , 24^+ , 25^+ et 26^+ dans le dichlorométhane.

4) Paramètre de couplage électronique V_{ab}

Le paramètre de couplage électronique V_{ab} est alors déterminé à partir des paramètres de la bande intervalence et de la distance métal-métal selon la formule de Hush (cf. Paragraphe I-B-4) rappelée ici :

$$V_{ab} = \frac{2,05 \times 10^{-2} \sqrt{\epsilon_{\max} \bar{V}_{\max} \Delta \bar{V}_{1/2}}}{R_{MM}} \quad (\text{VI-2})$$

Il se pose ici la question de la détermination de R_{MM} , la distance à travers l'espace entre les deux ions métalliques. En effet, les complexes dinucléaires peuvent adopter deux conformations : syn et anti ($\theta_1 = 0^\circ$ et $\theta_1' = 180^\circ$ ou $\theta_1 = \theta_1' = 0^\circ$, selon les notations du Paragraphe IV-C-1). La distance métal-métal est très différente entre ces deux conformations (cf. Schéma VI-11).

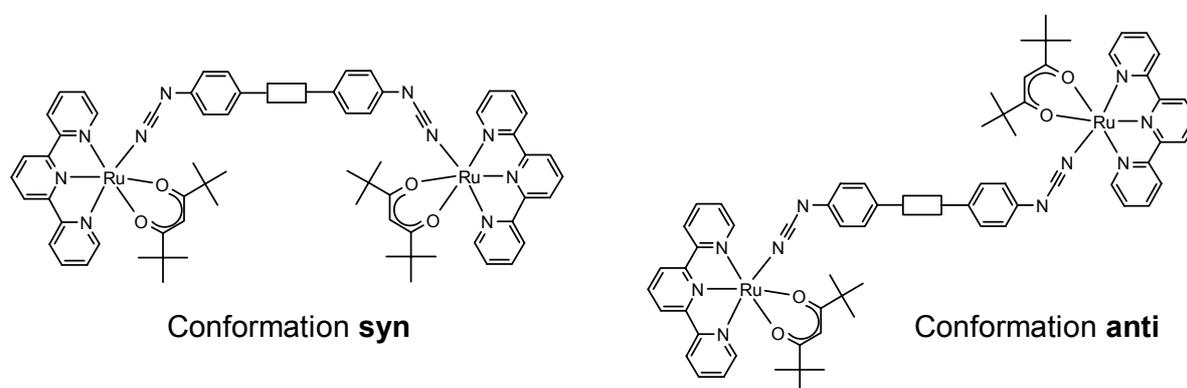


Schéma VI-11 : Conformations syn et anti des complexes dinucléaires.

Etant donné la distance qui sépare les deux fragments métalliques, on peut considérer que les angles θ_1 et θ_1' sont indépendants et que les conformations syn et anti ont des énergies voisines (cf. Figure VI-11). Les populations des complexes en syn et en anti seront donc comparables. Il semble alors raisonnable de considérer R_{MM} comme étant la moyenne des distances métal-métal dans les deux conformations syn et anti. Ces distances ont été évaluées sur des structures optimisées en mécanique moléculaire grâce au logiciel Cerius.

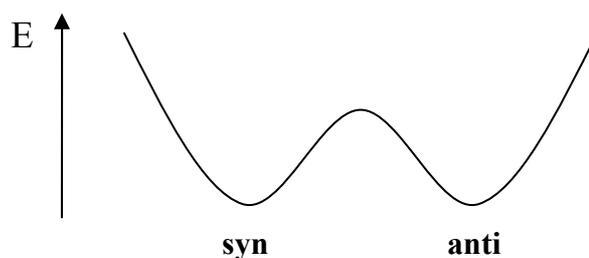


Figure VI-11 : Courbe d'énergie potentielle qualitative reliant les conformations syn et anti.

Tableau VI-6 : Distance métal-métal, paramètres de la bande intervalence et paramètre de couplage électronique pour les espèces à valence mixte 23^+ , 24^+ , 25^+ et 26^+ .

Complexe	R_{MM} (Å)	$\bar{\nu}_{max}$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ (cm^{-1})	$\epsilon_{max} \times 10^3$ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	V_{ab} (eV)
23^+	16.0	3800 ± 300	4290 ± 300	23.9 ± 2.1	0.099 ± 0.005
24^+	18.5	5020 ± 120	3910 ± 290	7.0 ± 1.0	0.051 ± 0.003
25^+	21.0	5950 ± 150	3760 ± 240	3.6 ± 0.7	0.034 ± 0.002
26^+	25.1	5830 ± 380	3420 ± 310	3.0 ± 1.1	0.024 ± 0.003

La valeur obtenue pour le complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-dcbp)]^+$ (23^+) (0.099 eV) peut être comparée à celle obtenue par Crutchley et coll. [15] pour le complexe $[\{Ru(NH_3)_5\}_2(\mu-dcbp)]^{3+}$: 0,039 eV. Le couplage électronique est donc meilleur dans le cas de notre famille de complexes $[Ru(tpy)(thd)]$. On pouvait s'y attendre d'après les résultats d'électrochimie et de spectroscopie UV-Vis-PIR (cf. Paragraphes VI-B-2 et VI-B-3) : nous avons vu que, dans le cas du complexe 23 , les orbitales du métal sont plus proches de la HOMO du ligand pontant, ce qui favorise le superéchange par transfert de trou.

La Figure VI-12 montre l'évolution du paramètre V_{ab} en fonction de la distance métal-métal.

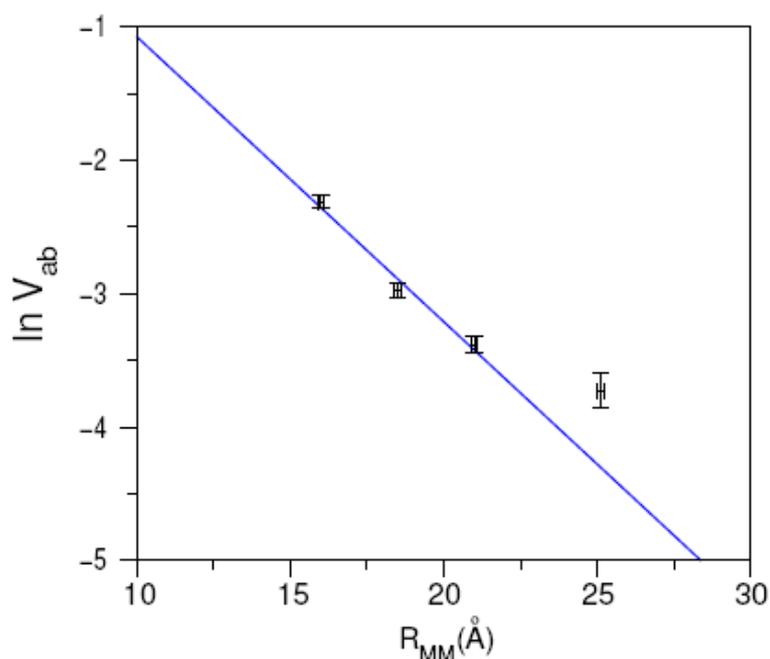


Figure VI-12 : Loi de décroissance du paramètre de couplage électronique avec la distance métal-métal. La grandeur $\ln(V_{ab})$ (où V_{ab} est en eV) est tracée en fonction de R_{MM} .

La loi de décroissance a été déterminée à partir des trois premières valeurs, correspondant à la répétition du motif alcyne $C\equiv C$: $[(\text{tpy})(\text{thd})\text{Ru-NCN-Ph-(C}\equiv\text{C)}_n\text{-Ph-NCN-Ru(tpy)(thd)}]$ avec $n = 0, 1$ ou 2 pour les complexes **23**, **24** et **25** respectivement. On retrouve une loi de décroissance exponentielle de ce paramètre avec la distance métal-métal (cf. Paragraphe I-B-2) :

$$V_{ab} = V_{ab}^{\circ} \exp(-\gamma R_{MM}) \quad (\text{VI-3})$$

avec un coefficient de décroissance γ de $0,21 \pm 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ (coefficient de corrélation $R^2=0,981$).

La valeur obtenue pour le complexe le plus long présentant une sous unité diéthynylantracène apparaît sensiblement supérieure à la valeur extrapolée pour la même distance métal-métal à partir de la loi de décroissance déterminée. L'effet amplificateur de l'antracène sur le couplage électronique a déjà été souligné par plusieurs travaux [17-20]: l'incorporation de l'unité antracène augmente la conjugaison et réduit le gap HOMO-LUMO du ligand pontant. La HOMO du ligand pontant est alors plus haute en énergie et plus proche des orbitales $d\pi$ du métal, favorisant de ce fait le superéchange par transfert de trou.

La valeur obtenue pour le coefficient de décroissance est assez surprenante car deux à trois fois supérieure aux valeurs mesurées jusqu'ici (comprises entre $0,07$ et $0,12 \text{ \AA}^{-1}$, cf. Paragraphe I-B-2). Ceci pourrait s'expliquer par la nature des sous-unités répétitives du ligand pontant. Le modèle de superéchange de McConnell [21], repris et perfectionné par Joachim [22, 23], souligne en effet le rôle de la structure du pont dans le couplage électronique (cf. Paragraphe I-B-3-c). Pour tous les complexes évoqués sur la Figure I-12, les ligands pontants présentent des espaceurs de type polyène ou polyphénylène, à part la série 4 où le ligand pontant présente des motifs polyène ou diéthynylaryle. Si l'on regarde plus en détails cette série, seule les deux premières valeurs correspondent à la répétition d'un même motif alcyne et dans ce cas on mesure une pente $\gamma = 0,16 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui est déjà plus proche de la valeur que nous obtenons ici.

On peut citer également des travaux effectués sur des molécules appartenant à la famille oligo(phényléthynylène) fonctionnalisées par une fonction thiol à une extrémité et par un centre rédox (ferrocène ou $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pp})]$) à l'autre extrémité. Ces molécules, diluées dans des couches d'hydroxycalcéthiols, ont été étudiées par différentes techniques et trois valeurs assez différentes ont été estimées pour le coefficient de décroissance γ : $0,11 \text{ \AA}^{-1}$ [24], $0,18 \text{ \AA}^{-1}$ [25] et $0,29 \text{ \AA}^{-1}$ [26]. La valeur que nous obtenons ici pour des motifs polyéthynylène est tout à fait dans la moyenne de ces trois valeurs.

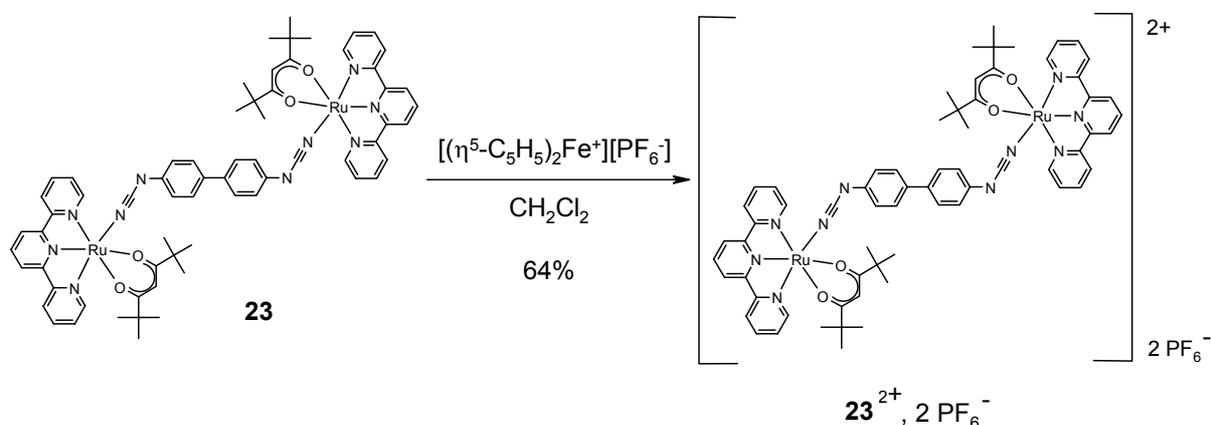
Il semble donc que le coefficient de décroissance dans des complexes dont les ligands pontants présentent des motifs de type polyéthynylène soit plus élevé que dans le cas de motifs de type polyphénylène ou polyène.

D- Etude des formes homovalentes paramagnétiques Ru^{III} - Ru^{III} : détermination du paramètre de couplage magnétique J

Comme nous l'avons vu au Chapitre I (Paragraphe I-C-3), le paramètre de couplage magnétique J dans les espèces homovalentes paramagnétiques est en général déterminé par des mesures de susceptibilité magnétique à température variable. Nous avons donc pour cela commencé par tenter d'isoler les espèces Ru^{III} - Ru^{III} suffisamment pures.

1) Oxydation chimique

Des essais d'oxydation chimique ont été effectués sur les quatre complexes dinucléaires **23**, **24**, **25** et **26**. Nous avons utilisé pour cela un protocole identique à celui de la synthèse du complexe mononucléaire $[Ru^{III}(tpy)(thd)(Ipcyd)][PF_6]$ (**[18]** $[PF_6]$) par oxydation du complexe **18** (cf. Paragraphe IV-B-1): oxydation par l'hexafluorophosphate de ferrocenium dans le dichlorométhane (cf. Schéma VI-12).



*Schéma VI-12 : Oxydation chimique du complexe **23**, synthèse de $[23][PF_6]_2$.*

Les formes Ru^{III} - Ru^{III} des complexes $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-dcbp})]$ (**23**) et $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-bcpda})]$ (**25**) ont ainsi été obtenues sous forme de sels d'hexafluorophosphate avec des rendements de 64% et 82% respectivement. La purification est la même que pour le complexe **[18]** $[PF_6]$ et est tout aussi délicate.

On vérifie l'absence de ferrocenium par spectrométrie de masse (absence de pic à $m/z = 186$, correspondant à $[Fc]^+$) et par électrochimie en voltamétrie linéaire sur électrode

tournante (cf. Figure VI-13, absence de vague à 0,46 V/ECS). Cette dernière analyse permet également de vérifier qu'il n'y a pas eu de dégradation du produit.

On s'aperçoit cependant que l'oxydation n'a pas été totale :

- le complexe **23** a été oxydé à environ 96%, ce qui correspond à des proportions de l'ordre de 92% et 8% pour les formes $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ et $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ respectivement.

- le complexe **25** a été oxydé à environ 94%, ce qui correspond à des proportions de l'ordre de 88% et 12% pour les formes $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ et $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ respectivement.

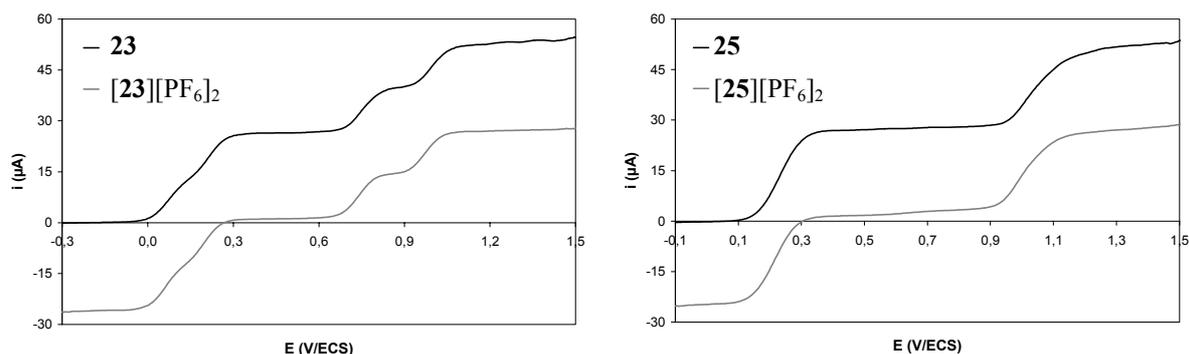


Figure VI-13 : Voltamétrie linéaire des complexes $[\text{23}][\text{PF}_6]_2$ (à gauche) et $[\text{25}][\text{PF}_6]_2$ (à droite) (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAH, électrode tournante de platine, vitesse de balayage : $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, vitesse de rotation : $1000 \text{ tr}\cdot\text{mn}^{-1}$). Comparaison avec les complexes **23** et **25** respectivement.

Il est difficile d'obtenir une oxydation totale : si on augmente la quantité d'oxydant, l'excès de ce dernier est quasiment impossible à éliminer par la suite. Pour effectuer des mesures de susceptibilité magnétique, il est en effet important d'éliminer au maximum le ferrocenium qui a un fort signal. Par contre, la présence de l'espèce à valence mixte $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ devrait poser moins de problèmes, à condition de tenir compte d'un terme de paramagnétisme supplémentaire dans la modélisation des courbes obtenues.

Les spectres UV-Vis-PIR de $[\text{23}][\text{PF}_6]_2$ et $[\text{25}][\text{PF}_6]_2$ sont semblables aux spectres obtenus pour les espèces 23^{2+} et 25^{2+} générées électrochimiquement, ce qui constitue un autre argument permettant de montrer qu'il n'y a pas eu de dégradation du produit.

Les formes $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ des complexes $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpa})]$ (**24**) et $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-bcpea})]$ (**26**) n'ont malheureusement pas pu être obtenues de cette façon. Dans le cas de ces deux complexes, on observe la dégradation du produit oxydé lors de la purification. Cela se traduit par l'apparition d'une tache supplémentaire en CCM et une vague vers 0.6 V en voltamétrie linéaire sur électrode tournante (un début de dégradation est d'ailleurs visible sur le voltamogramme du complexe $[\text{25}][\text{PF}_6]_2$, cf. Figure VI-13).

Des mesures préliminaires de susceptibilité magnétique ont été réalisées sur les deux complexes $[23][PF_6]_2$ et $[25][PF_6]_2$. Les résultats obtenus, incohérents et difficilement exploitables, ne seront pas présentés ici.

2) Etude RPE

Etant donné les difficultés rencontrées pour oxyder chimiquement les complexes dinucléaires et isoler les formes homovalentes $Ru^{III}-Ru^{III}$, nous avons opté pour une autre méthode pour mesurer le paramètre de couplage magnétique J . Comme nous l'avons vu au Paragraphe I-C-3-b, une étude RPE en fonction de la température permet également de mesurer cette grandeur.

a) Oxydation électrochimique

Les espèces $Ru^{III}-Ru^{III}$ ont été générées électrochimiquement. On vérifie que l'oxydation est quasi-totale (et qu'il n'y a pas eu décomposition des complexes) par voltamétrie linéaire (cf. Figure VI-14). Les voltamogrammes obtenus permettent d'estimer que les complexes dinucléaires ont été oxydés à 98%, il reste donc des traces d'espèce à valence mixte dont il faudra tenir compte en RPE.

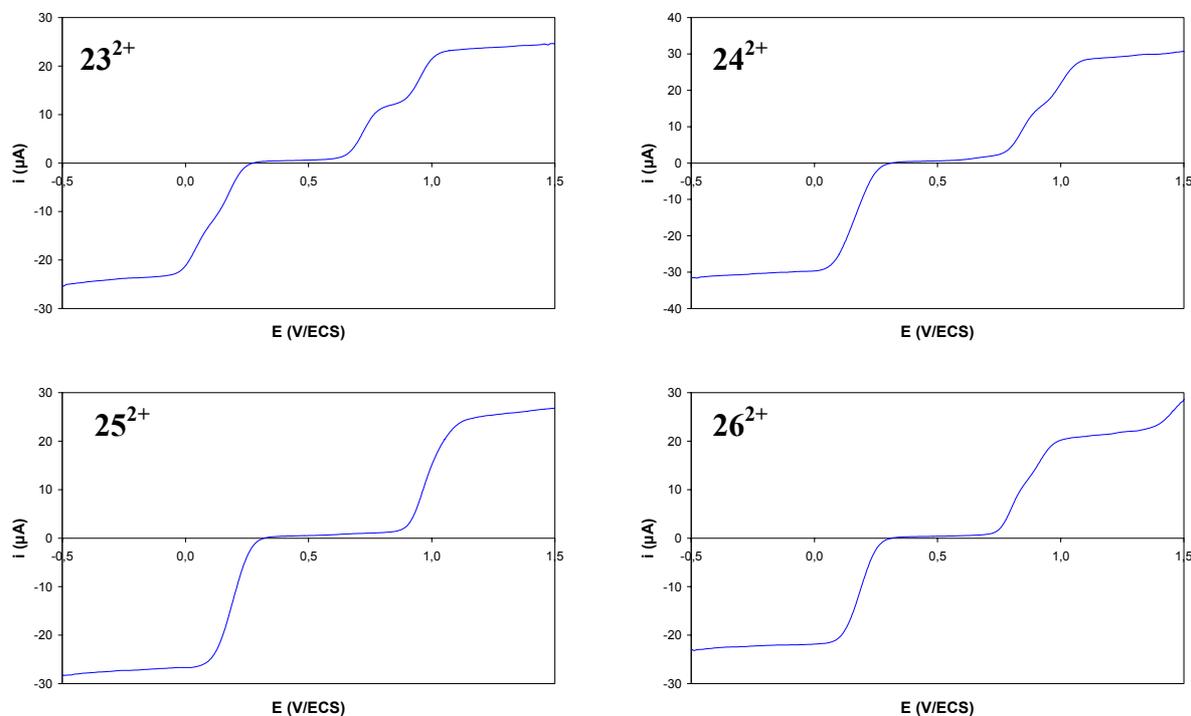


Figure VI-14 : Voltamétrie linéaire des complexes 23^{2+} , 24^{2+} , 25^{2+} et 26^{2+} générés électrochimiquement (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAH, électrode tournante de platine, vitesse de balayage : $0.1 V.s^{-1}$, vitesse de rotation : $1000 tr.mn^{-1}$).

b) Spectres RPE

Les spectres RPE des espèces oxydées ont été enregistrés en solution gelée dans le dichlorométhane à 30 K et sont présentés Figure VI-14.

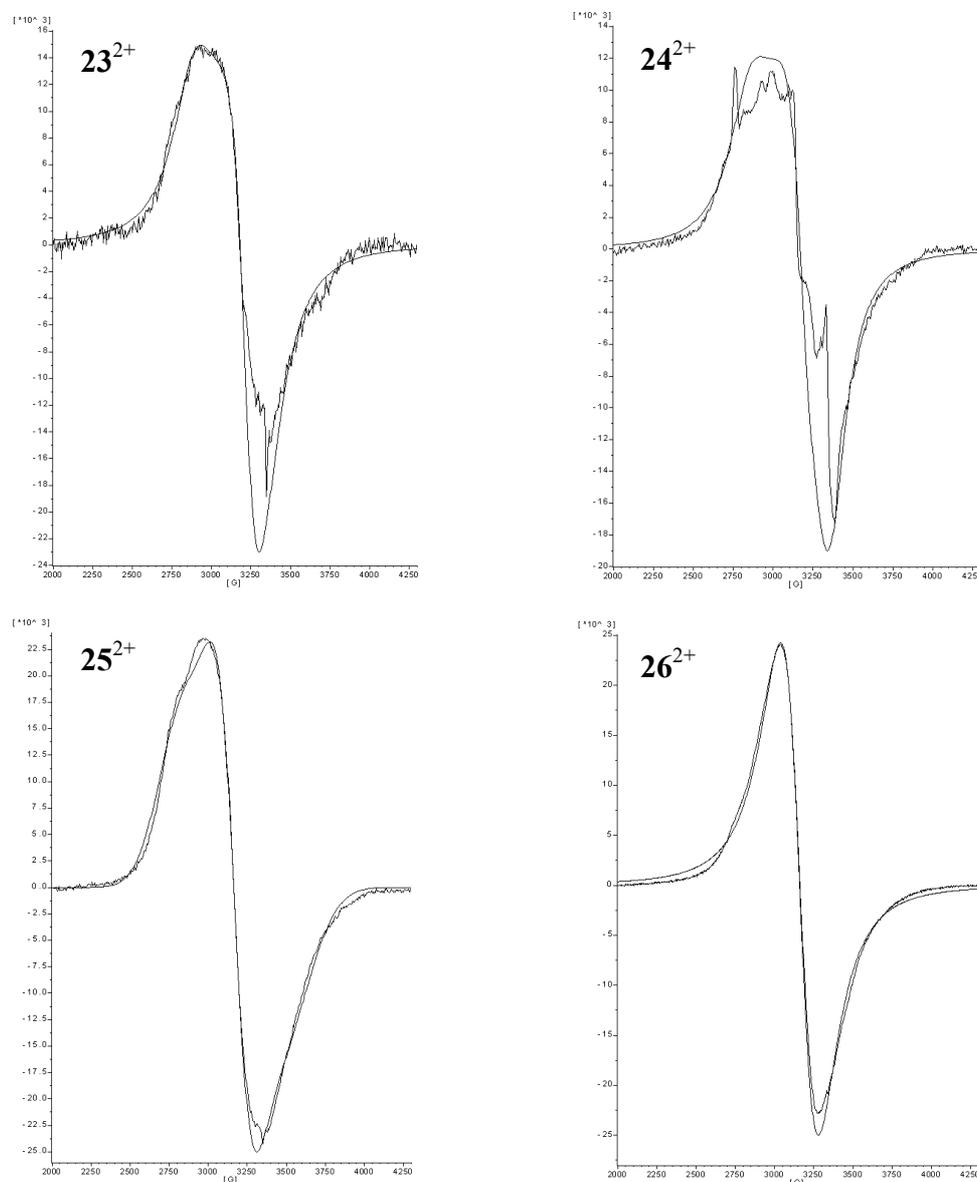


Figure VI-15 : Spectres RPE expérimentaux et simulés des complexes 23^{2+} , 24^{2+} , 25^{2+} et 26^{2+} en solution gelée dans CH_2Cl_2 (30 K).

On observe un signal large, plus ou moins anisotrope. Les valeurs des composantes g_x , g_y et g_z obtenues pour les différents complexes sont rassemblées dans le Tableau VI-7. Les valeurs moyennes du facteur de Landé g sont comprises entre 2.15 et 2.19, ce qui est tout à fait comparable à la valeur obtenue pour le complexe mononucléaire $[Ru^{III}(tpy)(thd)(Ipcyd)][PF_6]$ (2.16, cf. Paragraphe IV-B-2). Il s'agit ici du signal d'un spin effectif $S = 1$ résultant de l'interaction entre deux spins $S = \frac{1}{2}$ portés par les deux ions

ruthénium(III). Comme cela a déjà été observé dans d'autres dimères de ruthénium(III) [27], ce signal conserve les caractéristiques des spins $\frac{1}{2}$ portés par les ions ruthénium(III) des complexes mononucléaires mais avec des largeurs de raies plus importantes.

On observe par ailleurs un signal faible à champ moitié, caractéristique d'un état triplet de spin, correspondant à des transitions interdites $\Delta M_S=2$ [28].

Tableau VI-7 : Données RPE pour les complexes 23^{2+} , 24^{2+} , 25^{2+} et 26^{2+} en solution gelée dans CH_2Cl_2 (30 K).

Complexe	g_x	g_y	g_z	$\langle g \rangle$
23^{2+}	2.35	2.11	2.05	2.17
24^{2+}	2.38	2.14	2.02	2.19
25^{2+}	2.41	2.14	1.93	2.17
26^{2+}	2.20	2.14	2.10	2.15

c) Mesure de J

Une étude de l'intensité du signal RPE en fonction de la température a ensuite été réalisée. La Figure VI-16 présente les courbes d'évolution du produit de l'intensité totale du signal (I_{totale}) par la température (T) en fonction de la température. Ces courbes ont été modélisées selon l'expression suivante :

$$I_{totale} = \frac{C_1}{T} \times \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right)} + \frac{C_2}{T} \quad (VI-4)$$

où C_1 et C_2 sont des constantes.

- Le premier terme correspond au signal de l'espèce homovalente paramagnétique Ru^{III} - Ru^{III} où les deux spins $\frac{1}{2}$ portés par les ions Ru^{III} sont en interaction antiferromagnétique (cf. Paragraphe I-C-3-b).

- Le deuxième terme permet de prendre en compte le paramagnétisme résiduel lié à la présence de l'espèce à valence mixte Ru^{II} - Ru^{III} , l'oxydation n'ayant pas été totale.

Les spectres RPE ayant été enregistrés en solution gelée, les espèces paramagnétiques sont diluées dans le solvant et on peut négliger toute interaction magnétique intermoléculaire. C'est l'avantage de cette méthode par rapport aux mesures de susceptibilité magnétique qui sont faites sur des échantillons en poudre ou sur des cristaux. On s'affranchit également en

RPE des espèces diamagnétiques puisque seules les espèces paramagnétiques donnent un signal.

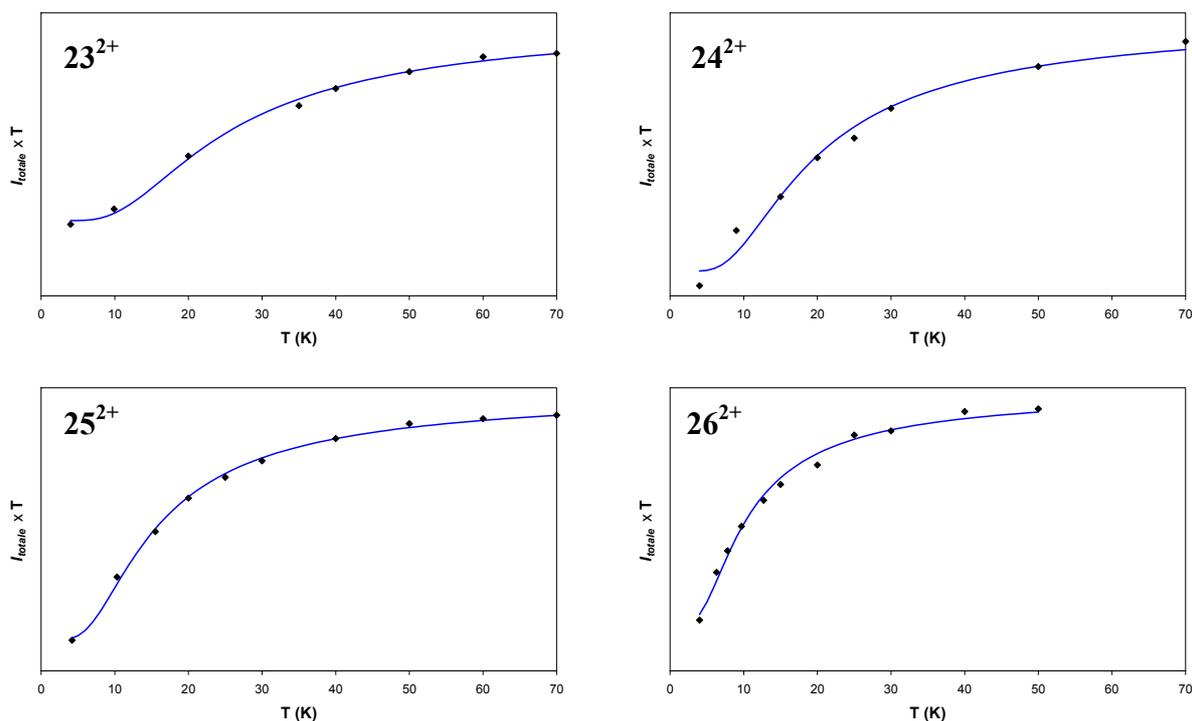


Figure VI-16 : Evolution du produit $I_{totale} \times T$ des signaux RPE des complexes 23^{2+} , 24^{2+} , 25^{2+} et 26^{2+} en fonction de la température : points expérimentaux (losanges) et courbes ajustées selon l'équation VI-4 (traits pleins).

Etant donné le peu de points expérimentaux recueillis, la mesure du paramètre de couplage magnétique n'est pas très précise. Par ailleurs, lorsque les signaux sont peu intenses, la ligne de base est difficile à corriger ce qui peut introduire des erreurs lors de l'étape de double intégration du signal issu du spectromètre. Cela était notamment le cas pour les deux complexes les plus courts dont les signaux étaient particulièrement faibles.

Le Tableau VI-8 regroupe les valeurs des différents paramètres des courbes théoriques les mieux ajustées aux points expérimentaux en utilisant l'équation (VI-4). Le facteur d'accord R entre les points expérimentaux et la courbe la mieux ajustée a été calculé selon l'expression :

$$R = \frac{\sum |I_{totale} - I_{fit}|^2}{\sum I_{totale}^2} \quad (VI-5)$$

Tableau VI-8 : Distance métal-métal, paramètres des courbes ajustées et paramètre de couplage magnétique J pour les complexes 23^{2+} , 24^{2+} , 25^{2+} et 26^{2+} .

Complexe	R_{MM} (Å)	C_1^a	C_2^a	J (cm ⁻¹)	R
23^{2+}	16.0	1.2×10^{11}	3.3×10^{10}	-33 ± 4	0.0004
24^{2+}	18.5	5.8×10^9	4.2×10^8	-25 ± 3	0.0043
25^{2+}	21.0	1.1×10^{11}	9.9×10^9	-20 ± 2	0.0003
26^{2+}	25.1	2.2×10^{10}	3.4×10^9	-13 ± 2	0.0010

^aUnité arbitraire

Les couplages magnétiques observés sont relativement forts compte tenu de la distance métal-métal, comme nous l'attendions en utilisant des ligands pontants π -donneurs avec une orbitale HOMO haute en énergie. Les formes Ru^{II}-Ru^{III} de nos complexes présentent déjà des interactions électroniques relativement élevées qui se font principalement par un mécanisme de superéchange par transfert de trou, impliquant un mélange entre les orbitales $d\pi$ (Ru^{II}) et la HOMO π du ligand pontant (cf. Paragraphe I-B-3). L'oxydation de ces systèmes en Ru^{III}-Ru^{III} entraîne une stabilisation des orbitales $d\pi$ du ruthénium(III), réduisant ainsi la différence d'énergie entre les orbitales $d\pi$ (Ru^{III}) et la HOMO du ligand pontant (cf. Schéma VI-13). Cet effet doit donc favoriser d'autant plus le superéchange par transfert de trou, d'où les forts couplages magnétiques observés.

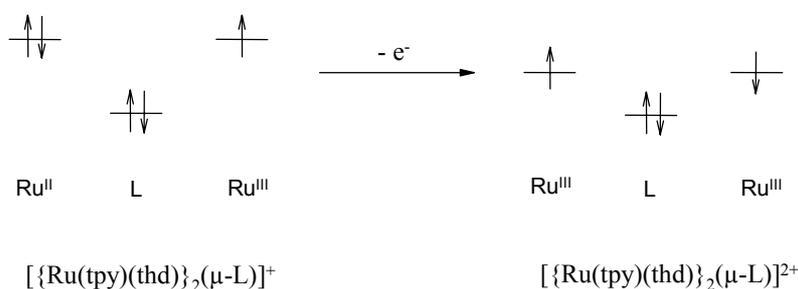


Schéma VI-13 : Diagrammes orbitaux simplifiés, comparaison des complexes $[Ru(tpy)(thd)_2(\mu-L)]^+$ et $[Ru(tpy)(thd)_2(\mu-L)]^{2+}$, où L représente un ligand pontant de type dicyanamide.

Remarque : ceci est en contraste avec les observations faites sur des complexes dinucléaires possédant des ligands pontants π -accepteurs comme la pyrazine (cf. Paragraphe I-D-2). Dans ce cas, l'oxydation en Ru^{III} augmente l'écart avec l'orbitale active du pont, qui est alors une LUMO.

La Figure VI-17 montre l'évolution du paramètre de couplage magnétique J en fonction de la distance métal-métal.

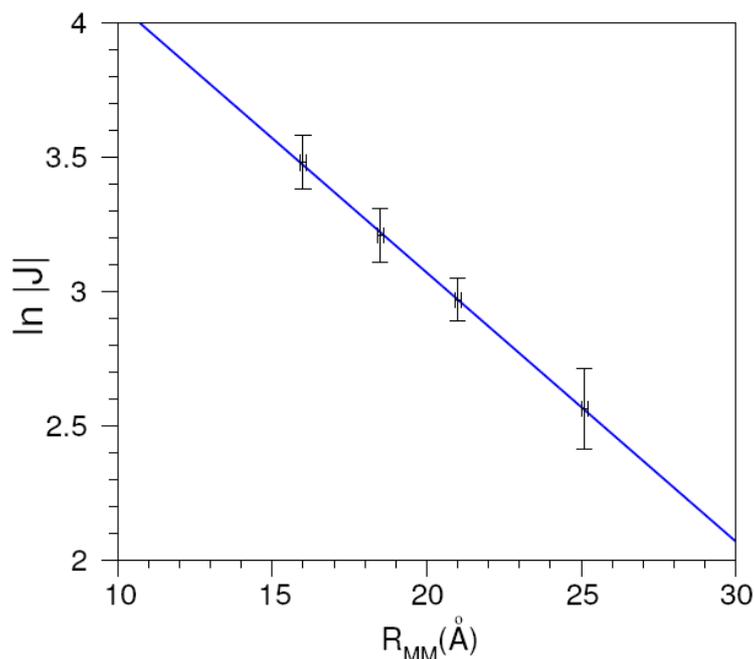


Figure VI-17 : Loi de décroissance du paramètre de couplage magnétique avec la distance métal-métal. La grandeur $\ln|J|$ (où J est en cm^{-1}) est tracée en fonction de R_{MM} .

On obtient une loi de décroissance exponentielle du paramètre J avec la distance métal-métal :

$$|J| = J^0 \exp(-\gamma' R_{MM}) \quad (\text{VI-6})$$

avec $J^0 = 158 \text{ cm}^{-1}$ et un coefficient de décroissance $\gamma' = 0.100 \pm 0.001 \text{ \AA}^{-1}$ (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9994$).

Contrairement à ce qui a été observé pour le paramètre de couplage électronique, le point correspondant au complexe **26** présentant un noyau anthracène s'aligne parfaitement avec les autres. Il semble donc que l'unité anthracène ne joue pas de rôle particulier ici.

Nous obtenons ici un coefficient de décroissance dont la valeur est environ quatre fois plus faible que celle mesurée par Wasielewski et coll. [29] sur une famille de systèmes organiques radical-polyphénylène-radical ($0,37 \text{ \AA}^{-1}$, cf. Paragraphe I-C-2) et quatre fois plus faible également que la valeur calculée par Journaux et coll. [30] sur une famille de complexes dinucléaires de cuivre(II) pontés par des ligands de type polyphénylènebis(oxamate) ($0,35 \text{ \AA}^{-1}$, cf. Paragraphe I-C-2).

E- Comparaison des lois de décroissance des paramètres J et V_{ab}

Nous avons obtenu deux lois de décroissance exponentielles pour les deux paramètres J et V_{ab} selon les expressions suivantes :

$$V_{ab} = V_{ab}^{\circ} \exp(-\gamma R_{MM}) \quad \text{et} \quad |J| = J^0 \exp(-\gamma' R_{MM})$$

avec $\gamma = 0,21 \text{ \AA}^{-1}$ et $\gamma' = 0.100 \text{ \AA}^{-1}$.

D'après ce que nous avons vu au Chapitre I (cf. Paragraphe I-C-1-e), plusieurs modèles montrent que J est proportionnel à V_{ab}^2 . Dans ce cas, on devrait obtenir la relation suivante entre les coefficients de décroissance :

$$\gamma' = 2\gamma \quad \text{(VI-7)}$$

Or la valeur du coefficient γ' mesurée ici est environ quatre fois plus faible que celle de 2γ . Les valeurs des coefficients de décroissance γ et γ' obtenues sont donc surprenantes.

Réexaminons les expressions théoriques abordées au Paragraphe I-X :

- La première relation (I-23) qui relie $|J|$ à $V_{ab}'^2$ est valable pour $V_{ab}' \ll U$, U représentant l'énergie à fournir pour faire passer l'un des électrons célibataires d'un métal à l'autre, comprenant un terme de répulsion électronique et un terme de réorganisation structurale. Cette approximation est généralement justifiée. On peut se demander également si le paramètre U varie avec la longueur du pont, auquel cas la relation entre les coefficients de décroissance serait modifiée. Cependant U ne dépend a priori que de l'environnement proche du métal, la longueur du pont ne devrait avoir que peu ou pas d'influence sur ce paramètre.

- Il se peut que la relation (I-25) entre V_{ab} et V_{ab}' ne soit pas si évidente finalement dans le cas de nos systèmes. Les modèles généralement présentés dans la littérature font intervenir des orbitales métalliques localisées or les calculs DFT réalisés sur le complexe mononucléaire [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (**18**) (cf. Partie IV-C) montrent bien que, pour ces systèmes, les orbitales sont très délocalisées sur le ligand de type phénylcyanamide.

Si on raisonne avec le modèle simple développé par McConnell (cf. Paragraphe I-B-3-c), nous avons vu que le coefficient de décroissance est d'autant plus faible que le terme $|t/\Delta|$ est grand. Or l'oxydation des systèmes à valence mixte $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ en systèmes homovalents paramagnétiques $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ tend à diminuer la différence d'énergie entre les orbitales $d\pi(\text{Ru}^{\text{III}})$ et la HOMO du ligand pontant, donc à diminuer le paramètre Δ et augmenter le terme $|t/\Delta|$. Le coefficient de décroissance du paramètre V_{ab}' serait alors plus faible que le coefficient γ du paramètre V_{ab} .

Les résultats présentés ici sont donc difficilement interprétables pour l'instant. Il faut néanmoins souligner que ce genre d'étude en fonction de la distance métal-métal évaluant à la fois le couplage électronique dans des systèmes sous leur forme à valence mixte et le couplage magnétique dans ces mêmes systèmes sous leur forme homovalente paramagnétique n'a jamais été réalisé précédemment. La question reste ouverte.

Conclusion du chapitre VI

Quatre complexes dinucléaires de la série [Ru(tpy)(thd)] ont été synthétisés avec succès par des réactions d'homocouplage de type Glaser et de couplage croisé de type Sonogashira et Suzuki. Comme nous l'avions espéré, le remplacement des ligands acétylacétonates (acac⁻) par des ligands 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionates (thd⁻) a rendu les complexes dinucléaires plus solubles dans les solvants organiques comme le dichlorométhane, permettant ainsi des caractérisations plus aisées et une étude complète de ces complexes.

Les paramètres de couplage électronique V_{ab} dans les espèces à valence mixte Ru^{II}-Ru^{III} et les paramètres de couplage magnétique J dans les espèces homovalentes paramagnétiques Ru^{III}-Ru^{III} ont pu être mesurés pour ces quatre complexes dinucléaires, dont la distance métal-métal varie entre 16,0 et 25,1 Å. Nous avons ainsi déterminé deux lois de décroissance exponentielles de ces deux paramètres en fonction de la distance métal-métal avec des coefficients de décroissance de $\gamma = 0,21 \text{ \AA}^{-1}$ et $\gamma' = 0.100 \text{ \AA}^{-1}$ pour V_{ab} et $|J|$ respectivement.

La comparaison de ces deux lois de décroissance a mis en évidence un résultat inattendu : dans nos complexes, le paramètre de couplage magnétique $|J|$ décroît moins vite que le paramètre de couplage électronique V_{ab} , contrairement à ce que prévoient les théories existantes. Ces observations posent donc de nouvelles questions mais sont néanmoins encourageantes : si ces résultats sont confirmés, l'étude des systèmes homovalents paramagnétiques se révèle d'autant plus intéressante.

Bibliographie du chapitre VI

- [1] Hassan, J., Sevignon, M., Gozzi, C., Schulz, E. and Lemaire, M. "Aryl-Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction", *Chem. Rev.* **2002**, *102*, (5), 1359-1470.
- [2] Ullmann, F. and Bielecki, J. "Synthesis in the biphenyl series. I." *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 2174.
- [3] Stille, J.K. "The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, (6), 508-524.
- [4] Miyaura, N. and Suzuki, A. "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds", *Chem. Rev.* **1995**, *95*, (7), 2457-2483.
- [5] Negishi, E., King, A.O. and Okukado, N. "Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides", *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, (10), 1821-1823.
- [6] Tiecco, M., Testaferri, L., Tingoli, M., Chianelli, D. and Montanucci, M. "A convenient synthesis of bipyridines by nickel-phosphine complex-mediated homo coupling of halopyridines", *Synthesis* **1984**, (9), 736-738.
- [7] Griffiths, P.M., Loiseau, F., Puntoriero, F., Serroni, S. and Campagna, S. "New luminescent and redox-active homometallic dinuclear iridium(III), ruthenium(II) and osmium(II) complexes prepared by metal-catalyzed coupling reactions", *Chem. Commun.* **2000**, (23), 2297-2298.
- [8] Sondaz, E. "Synthèses et caractérisations de complexes Ruthénium-cyanamides: composés modèles pour l'étude de la communication électronique", Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2001.
- [9] Dudd, L., Hart, M., Ring, D., Sondaz, E., Bonvoisin, J. and Coppel, Y. "(Terpyridine)(acetylacetonate)ruthenium(II) complex with a zwitterionic form of phosphoniophenylcyanamide ligand", *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, *6*, 1400-1405.
- [10] Kelly, T.R., Li, Q. and Bhushan, V. "Intramolecular biaryl coupling: Asymmetric synthesis of the chiral b-ring diol unit of pradimicinone", *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, (2), 161-164.
- [11] Abiraj, K., Srinivasa, G.R. and Gowda, D.C. "Facile synthesis of symmetrical functionalized biaryls from aryl halides catalyzed by commercial zinc dust using ammonium formate", *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2081-2084.
- [12] Nising, C.F., Schmid, U.K., Nieger, M. and Bräse, S. "A New Protocol for the One-Pot Synthesis of Symmetrical Biaryls", *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6830-6833.
- [13] Saito, S., Oh-tani, S. and Miyaura, N. "Synthesis of Biaryls via a Nickel(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Chloroarenes with Arylboronic Acids", *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, (23), 8024-8030.
- [14] Fateeva, A. "Synthèse et caractérisation physico-chimique d'un complexe dinucléaire de Ruthénium cyanamide: [$\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})_2(\mu\text{-bcpda})$]", DEA, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2005.
- [15] Aquino, M.A.S., White, C.A., Bensimon, C., Greedan, J.E. and Crutchley, R.J. "A pentaammineruthenium(III) dimer with the novel bridging ligand 4,4'-dicyanamidobiphenyl dianion", *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, (11), 2201-2208.

- [16] Reimers, J.R. and Hush, N.S. "Electron transfer and energy transfer through bridged systems. 4. Intermetallic coupling and electronic spectra of the bis(pentaammineruthenium) complexes of α,ω -dipyridyl trans-polyenes in deuterium oxide", *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, (19), 3686-3697.
- [17] Fraysse, S., Coudret, C. and Launay, J.-P. "Molecular Wires Built from Binuclear Cyclometalated Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, (19), 5880-5888.
- [18] Taylor, P.N., Wylie, A.P., Huuskonen, J. and Anderson, H.L. "Enhanced Electronic Conjugation in Anthracene-Linked Porphyrins", *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, (7), 986-989.
- [19] Nelsen, S.F., Ismagilov, R.F. and Powell, D.R. "Effects of Bridge Redox State Levels on the Electron Transfer and Optical Properties of Intervallence Compounds with Hydrazine Charge-Bearing Units", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, (8), 1924-1925.
- [20] Hoshino, Y., Suzuki, T. and Umeda, H. "Amplification of metal-to-metal communication in the ruthenium(IV)-ruthenium(III) mixed-valence state of binuclear β -diketonatoruthenium complexes by inserting thiophene and anthracene units into acetylene linkers", *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *245*, 87-90.
- [21] McConnell, H.M. "Intramolecular Charge Transfer in Aromatic Free Radicals", *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 508-515.
- [22] Joachim, C. "Ligand-length dependence of the intramolecular electron transfer through-bond coupling parameter", *Chem. Phys.* **1987**, *116*, 339-349.
- [23] Joachim, C., Launay, J.-P. and Woitellier, S. "Distance dependence of the effective coupling parameters through conjugated ligands of the polyene type", *Chem. Phys.* **1990**, *147*, 131-141.
- [24] Hortholary, C. "Criblage de structures chimiques modèles de composants pour l'électronique moléculaire", Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2003.
- [25] Creager, S., Yu, C.J., Bamdad, C., O'Connor, S., MacLean, T., Lam, E., Chong, Y., Olsen, G., Luo, J., Gozin, M. and Kayyem, J.F. "Electron Transfer at Electrodes through Conjugated "Molecular Wire" Bridges", *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1059-1064.
- [26] Sachs, S.B., Dudek, S.P., Hsung, R.P., Sita, L.R., Smalley, J.F., Newton, M.D., Feldberg, S.W. and Chidsey, C.E.D. "Rates of Interfacial Electron Transfer through -Conjugated Spacers", *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, (43), 10563-10564.
- [27] Wang, W.-Z., Liu, X., Liao, D.-Z., Jiang, Z.-H., Yan, S.-P. and Wang, G.-L. "Syntheses, crystal structures, susceptibility and EPR studies of oxo-bridged dinuclear ruthenium (III) complexes with linear Ru-O-Ru bonds: and $[(\text{Py})_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Py})_3]$ and $[(4\text{-MePy})_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)(4\text{-MePy})_3]\cdot 2\text{-Mebmz} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Py = pyridine; 4-MePy = 4-methylpyridine; 2-Mebmz = 2-methylbenzimidazole)", *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, *5*, 1007-1011.
- [28] Wertz, J.E. and Bolton, J.R. in *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, Chapman and Hall ed., New York, London, 1986, 242.
- [29] Weiss, E.A., Ahrens, M.J., Sinks, L.E., Gusev, A.V., Ratner, M.A. and Wasielewski, M.R. "Making a Molecular Wire: Charge and Spin Transport through para-Phenylene Oligomers", *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, (17), 5577-5584.
- [30] Pardo, E., Faus, J., Julve, M., Lloret, F., Munoz, M.C., Cano, J., Ottenwaelder, X., Journaux, Y., Carrasco, R., Blay, G., Fernandez, I. and Ruiz-Garcia, R. "Long-Range Magnetic Coupling through Extended-Conjugated Aromatic Bridges in Dinuclear Copper(II) Metallacyclophanes", *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, (36), 10770-10771.

Conclusion générale

Nous nous sommes intéressés au cours de ce travail à la communication électronique à longue distance pour l'électronique moléculaire. Dans des complexes dinucléaires, où le « fil moléculaire » à étudier joue le rôle de ligand pontant, la communication électronique peut être caractérisée soit par le couplage électronique sous leur forme à valence mixte, soit par le couplage magnétique sous leur forme homovalente paramagnétique. L'objectif de ce travail était de synthétiser une famille de composés en faisant varier la longueur du ligand pontant et de mesurer les interactions électronique et magnétique afin d'établir une corrélation entre ces deux interactions.

Pour cela, nous avons cherché des complexes dinucléaires stables, susceptibles de présenter de forts couplages à la fois électroniques et magnétiques. Nous avons choisi des ligands pontants π -donneurs de type phénylcyanamide dont la HOMO est haute en énergie et proche des orbitales métalliques, afin de favoriser le mécanisme de superéchange par transfert de trou.

Nous avons mis en œuvre une stratégie de synthèse modulaire s'appuyant sur des réactions d'homocouplage de type Glaser ou des couplages croisés de type Sonogashira et Suzuki sur des complexes mononucléaires fonctionnalisés.

Une première série de complexes dinucléaires du ruthénium présentant des ligands ancillaires terpyridine et acétylacétonate a ainsi été synthétisée. Ces complexes, bien que prometteurs pour la mesure des couplages électroniques et magnétiques, n'ont pas pu être caractérisés et étudiés complètement en raisons des problèmes de solubilité rencontrés.

Une deuxième série de composés [$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-L})$] (L représentant un ligand pontant symétrique de type phénylcyanamide), plus solubles de par la présence de groupements *tert*-butyles, a ensuite été synthétisée.

Les travaux théoriques et expérimentaux effectués sur le complexe le plus court de cette famille [$\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-dicyd})$] ont mis en lumière la « non-innocence » du ligand dicyanamidobenzène dans ce type de systèmes. En l'occurrence, celui-ci est oxydé avant les deux ions ruthénium (II). En cherchant un système où la HOMO du ligand et les orbitales du métal sont proches en énergie pour optimiser les couplages électronique et magnétique, nous avons trouvé un système complexe mais d'autant plus intéressant. Notamment, les espèces

Conclusion

dioxydées et trioxydées de ce complexes semblent être respectivement un système à valence mixte $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ et un système homovalent paramagnétique $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$, tous deux pontés par le même ligand radical anion dicyd⁻. Ceci laisse entrevoir la possibilité d'étudier à la fois les couplages électronique et magnétique au travers d'un ligand à couche ouverte.

Les quatre complexes dinucléaires les plus longs de la série $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})]$ présentent des distances intermétalliques comprises entre 16,0 et 25,1 Å. Pour chacun de ces complexes, nous avons pu déterminer à la fois le paramètre de couplage électronique V_{ab} (sous la forme $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$) et le paramètre de couplage magnétique J (sous la forme $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$). Ceci nous a permis d'obtenir deux lois de décroissance exponentielles pour ces deux paramètres en fonction de la distance métal-métal, et ce dans les mêmes systèmes, ce qui est sans précédent. La relation entre J et V_{ab} obtenue n'est pas celle prédite par les théories existantes. En effet, dans les systèmes étudiés ici, la décroissance du paramètre J avec la distance métal-métal apparaît plus faible que prévue. Si ces résultats se confirment, cela ouvre de nouvelles perspectives. On peut envisager, par exemple, d'allonger encore les complexes de cette série, l'interaction magnétique devant être encore mesurable.

Experimental part

A- Materials

1) Solvents

Absolute ethanol, methanol, diethylether, diethylamine, piperidine and triethylamine were commercial and used without further purification.

Dry DMF and pyridine were stored over molecular sieves.

Dichloromethane was distilled over CaH₂ under argon.

THF was distilled over Na/benzophenone under argon.

2) Reagents

The following compounds were purchased and used without purification: 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione from Alfa; 2,4-pentanedione, 9,10-dibromoanthracene, 2-methylbut-3-yn-2-ol, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), trimethylsilylacetylene, copper(I) iodide (CuI), dichloro(1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene)palladium(II) (PdCl₂dppf), ferrocenium hexafluorophosphate and tetraphenylarsonium chloride hydrate (AsPh₄Cl.H₂O) from Aldrich; copper(I) chloride (CuCl) from Chempur; bis(pinacolato)diboron, dichlorobis(triphenylphosphine)palladium(II) (Pd(PPh₃)₂Cl₂), potassium *tert*-butoxide and silver hexafluorophosphate from Acros.

[Ru(tpy)Cl₃] [1] and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (Pd(PPh₃)₄) [2] were prepared according to literature procedures.

3) Microwave syntheses

For the microwave syntheses, a CEM Discover single-mode microwave reactor was used. Pressurized reactions were performed in 10 mL glass tubes sealed with a septum.

4) Column chromatography

Neutral alumina (Aldrich), weakly acidic Brockmann I type alumina (Aldrich) and Silica gel 60 (Fluka) were used.

B- Characterization and physical measurements

1) Mass spectroscopy

Mass spectroscopy analyses were performed by the common service of Paul Sabatier University, Toulouse (ES = Electrospray, EI = Electron ionization, DCI = Desorption Chemical Ionization, FAB = Fast Atom Bombardment).

2) NMR

¹H NMR spectra were recorded at 298 K on Brüker WF-250, ARX-250 and AMX-500 spectrometers. ¹³C NMR spectra and 2D NMR experiments were performed at 298 K on a Brüker

AMX-500 spectrometer by Yannick Coppel, NMR service of the Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC - CNRS), Toulouse. ^1H and ^{13}C chemical shifts are expressed in ppm. Residual solvent peaks were used as an internal reference (^1H : $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 5.36$ ppm, $\delta(\text{d}_6\text{-DMSO}) = 2.50$ ppm, $\delta(\text{d}_6\text{-acetone}) = 2.05$ ppm and $\delta(\text{CD}_3\text{OD}) = 3.31$ ppm; ^{13}C : $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 53.5$ ppm and $\delta(\text{d}_6\text{-DMSO}) = 39.5$ ppm). For the dinuclear compounds of the $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})]$ family, the spectra were recorded in the solvent mixture $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$ (4:1) in the presence of hydrazine: the samples were dissolved in 500 μL CD_2Cl_2 + 100 μL CD_3OD + 25 μL of a 1:20 solution of hydrazine in CD_3OD (prepared with 10 μL hydrazine and 190 μL CD_3OD).

3) Elemental analyses

Elemental analyses were performed by the microanalysis service of the Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN - CNRS), Gif-sur-Yvette.

4) IR

IR spectra of samples in KBr pellets were recorded on a Perkin-Elmer 1725 FT-IR spectrophotometer.

5) UV-visible-near IR

Electronic absorption spectra were recorded on a Shimadzu UV-3100 spectrophotometer in 0.1-0.2 cm quartz cells. The concentration of the species was typically 10^{-4} to 10^{-3} mol.L^{-1} . Deconvolution of the spectra of the mixed-valence species into Gaussians was performed with a program based on the least squares method written in C by Ivan Duchemin.

6) Electrochemistry

Electrochemical measurements were carried out with an Autolab PGSTAT 100 potentiostat controlled by the Autolab GPES 4.8 software. The experiments were performed under argon at room temperature in dry and degassed solvents (dimethylformamide, dichloromethane or acetonitrile) and with 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAH, Fluka) as the supporting electrolyte. The concentrations of the electroactive species were typically 10^{-4} to 10^{-3} mol.L^{-1} . A three-electrode cell system was used.

- Cyclic voltammetry:

Working electrode: 1 mm diameter platinum disk electrode

Reference electrode: saturated calomel electrode (SCE) isolated by a glass frit

Counter electrode: platinum wire electrode

Typical parameters: scan rate 0.1 V.s^{-1} , step potential 5 mV.

- Linear voltammetry (LV) and differential pulse voltammetry (DPV):

Working electrode: 3 mm diameter platinum rotating disk electrode

Reference electrode: saturated calomel electrode (SCE) isolated by a glass frit

Counter electrode: platinum wire electrode

Parameters used for LV: rotation speed 1000 rpm, scan rate 0.1 V.s^{-1} , step potential 5 mV.

Parameters used for DPV: rotation speed 1000 rpm, step potential 7.5 mV, modulation amplitude 0.020 V, modulation time : 0.07 s, interval time: 0.50 s.

Experimental part

Differential pulse voltammograms of the dinuclear complexes were fit to determine the comproportionation constant K_C with a program written in FORTRAN by Jacques Bonvoisin and based on the method described by Richardson and Taube [3] and the least squares method.

- Electrolyses:

Working electrode: platinum grid electrode

Reference electrode: saturated calomel electrode (SCE) isolated by a glass frit

Counter electrode: platinum wire electrode isolated by a glass frit

- UV-Vis-NIR spectroelectrochemistry:

Stepwise electrochemical oxidation and reduction were performed by electrolysis with coulometry at fixed potential. At each step, a sample of the electrochemical solution was taken and an UV-Visible-near IR spectrum was registered before the sample was replaced into the electrochemical cell.

- IR Spectroelectrochemistry:

IR spectroelectrochemistry was performed with use of an OTTLE (Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical) cell based on the design of Hartl [4]. The infrared spectra were taken focusing on the range of the deprotonated cyanamide stretch (2250-1950 cm^{-1}). The concentrations of the electroactive species were typically $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

7) EPR

EPR spectra were recorded on Brüker ESP 300E and Elexys 500E X-band spectrometers by Alain Mari, EPR service of the Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC - CNRS), Toulouse. For frozen solution spectra, the concentration of the paramagnetic species was typically 10^{-4} to $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. All spectra were simulated using Brüker softwares (WINEPR, Symfonia).

8) Magnetic measurements

Preliminary magnetic measurements (10 - 300 K) were carried out on a Faraday Balance by Philippe Salles, CEMES. More precise measurements (2 - 50 K) were then performed on a SQUID Quantum Design MPMS-5 magnetometer by Sylvain Bertaina, Laboratoire Louis Néel (LLN - CNRS), Grenoble. Diamagnetic corrections were estimated using Pascal's constants [5]. Experimental data were fit with theoretical formula using the least squares method with the software Scilab.

9) X-Ray crystallography

Crystal structure analyses were performed by Joël Jaud, CEMES. The diffraction intensities were collected on a Nonius Kappa CCD diffractometer using graphite monochromated MoK_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at a detector distance of 4 cm. The crystallographic cells were found using EVAL-CCD [6]. The structures were resolved using DIRDIFF [7] and refined in the maXus software package [8].

C- Computational Details

Calculations were performed with the GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) software [9] with the help of Mohamed Hliwa and Stéphane Ami, CEMES.

Experimental part

Complete geometry optimizations were carried out using the density functional theory method with the conventional Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) exchange-correlation functional [10, 11]. Hydrogen atoms were assigned 6-31G basis set. The Stevens-Basch-Krauss-Jasien-Cundari (SBKJC) effective core potential and the corresponding basis set [12-14] were employed for all other atoms including ruthenium. Initial geometries were prepared by a molecular mechanics calculation using the universal force field developed by Goddard and Rappe [15], in a Cerius² environment. Representations of the molecular orbitals were obtained using the software Molekel.

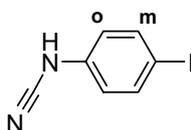
D- Syntheses

1) Synthesis of the phenylcyanamide ligands

a) Monocyanamide ligands

4-iodophenylcyanamide (IpcydH)

(1H)



Prepared according to a literature procedure [16].

Mass spectroscopy (EI, CHCl₃) m/z: 244 [M]⁺ (calc. 244.0).

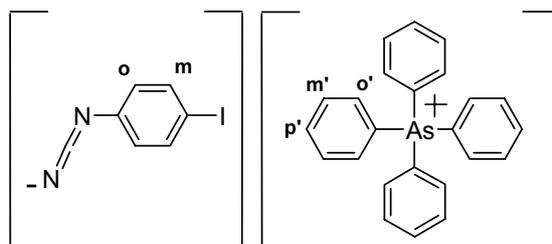
¹H NMR (CD₂Cl₂) δ: 7.69 (2H, d, J=8.9 Hz, H_m); 6.85 (2H, d, J=8.9 Hz, H_o); 6.19 (1H, broad s, H_{NH}).

¹H NMR (d⁶-DMSO) δ: 7.66 (2H, d, J=8.8 Hz, H_m); 6.79 (2H, d, J=8.8 Hz, H_o).

IR ν/cm⁻¹ 2228s (NCN).

[AsPh₄][Ipcyd]

([AsPh₄][1])



IpcydH (200 mg, 0.820 mmol) was placed in a 2.0 M sodium hydroxide aqueous solution (10 mL) and the mixture was degassed and stirred under argon until complete dissolution. AsPh₄Cl·H₂O (400 mg, 0.955 mmol, 1.16 equ.) was dissolved in a 2.0 M sodium hydroxide aqueous solution (10 mL) previously degassed and the resulting solution was transferred under argon to the basic solution of the ligand. The mixture was stirred for 0.5 hours at room temperature and then the white precipitate was filtered, washed with water and vacuum dried to yield a white powder of [AsPh₄][Ipcyd] (402 mg, 0.642 mmol, 78 %).

Mass spectroscopy (ES, MeOH) m/z: positive mode: 383.1 [AsPh₄]⁺ (calc. 383.1); negative mode: 242.8 [Ipcyd]⁻ (calc. 242.9).

Experimental part

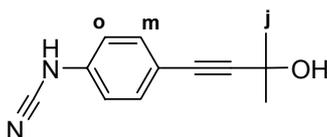
$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2) δ : 7.91 (4H, tt, $J_1=7.5$ Hz, $J_2=1.3$ Hz, H_p); 7.79 (8H, m, H_m); 7.64 (8H, d, $J=7.3$ Hz, H_o); 7.15 (2H, d, $J=8.9$ Hz, H_m); 6.56 (2H, d, $J=8.9$ Hz, H_o).

Elemental analysis $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{IAs}(\text{H}_2\text{O})_2$ Calc. C, 56.2; H, 4.3; N, 4.2.
Found C, 56.4; H, 4.1; N, 4.2.

IR ν/cm^{-1} 2094s (NCN).

UV-Vis-near IR DMF, λ in nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 292 (34), 326sh (4.4).

4-(3-hydroxy-3-methylbutynyl)phenylcyanamide (hmbpcydH) (2H)



To a solution of IpcydH (1.01 g, 4.15 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (200 mg, 0.173 mmol, 4.2 mol%) and CuI (160 mg, 0.84 mmol, 20 mol%) in the solvent mixture DMF/piperidine (5:1, 30 mL) previously degassed was added 2-methyl-3-butyn-2-ol (2.0 mL, 21 mmol, 5.0 equ.) under argon. The mixture was stirred for 1.5 hours at room temperature and then evaporated to dryness. The remaining solid was purified by column chromatography (silica, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane then dichloromethane/ethanol 98:2). The third band (yellow) was collected, evaporated to dryness and recrystallized from a dichloromethane/cyclohexane mixture to give a pale yellow powder of hmbpcydH (495 mg, 2.47 mmol, 60%).

Mass spectroscopy (EI, MeOH) m/z : 200 $[\text{M}]^+$ (calc. 200.1); 185 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ (calc. 185.1).

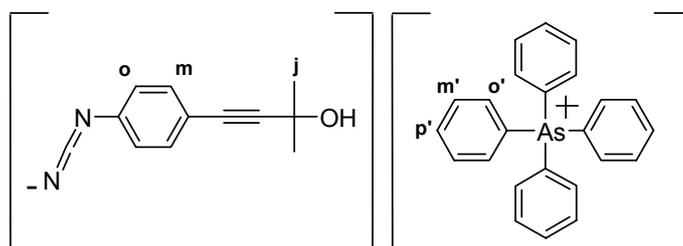
$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2) δ : 7.44 (2H, d, $J=8.9$ Hz, H_m); 7.00 (2H, d, $J=8.9$ Hz, H_o); 1.61 (6H, s, H_j).

$^1\text{H NMR}$ (d_6 -DMSO) δ : 7.36 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H_m); 6.93 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H_o); 5.45 (1H, broad s, H_{NH}); 1.44 (6H, s, H_j).

Elemental analysis $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.03}$ Calc. C, 71.3; H, 6.0; N, 13.8.
Found C, 71.5; H, 6.0; N, 13.7.

IR ν/cm^{-1} 2227s (NCN).

[AsPh₄][hmbpcyd] ([AsPh₄][2])



The procedure was the same as for the synthesis of $[\text{AsPh}_4][\text{Ipcyd}]$ and a yellowish powder was obtained (65%).

Mass spectroscopy (ES, MeOH) m/z : positive mode: 383.1 $[\text{AsPh}_4]^+$ (calc. 383.1); negative mode: 199.3 $[\text{hmbpcyd}]^-$ (calc. 199.1).

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2) δ : 7.91 (4H, tt, $J_1=7.4$ Hz, $J_2=1.3$ Hz, H_p); 7.79 (8H, m, H_m); 7.64 (8H, d, $J=7.3$ Hz, H_o); 6.99 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H_m); 6.66 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H_o); 1.57 (6H, s, H_j).

Experimental part

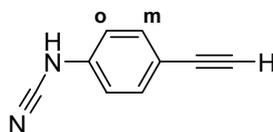
Elemental analysis $C_{36}H_{31}N_2OAs(H_2O)_{0.2}$ Calc. C, 73.7; H, 5.4; N, 4.8.
Found C, 73.6; H, 5.3; N, 4.8.

IR v/cm^{-1} 2104s (NCN).

UV-Vis-near IR DMF, λ in nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ in $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$): 320 (37).

4-ethynylphenylcyanamide (epcydH)

(3H)



A solution of hmbpcydH (490 mg, 2.45 mmol) and potassium *tert*-butoxide (360 mg, 3.21 mmol, 1.3 equ.) in DMF (30 mL) was heated at 60°C for 1 hour. At this stage, more potassium *tert*-butoxide (120 mg, 1.07 mmol, 0.4 equ.) was added and the solution was stirred further for 1 hour at 60°C. The mixture was then evaporated to dryness and dissolved in a mixture of dichloromethane (100 mL) and acetic acid (5 mL). This solution was washed with water (3×30 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. The residue was further purified by column chromatography (silica, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane/ethanol 99:1) and recrystallized from a dichloromethane/cyclohexane mixture to afford a yellowish powder of epcydH (240 mg, 1.69 mmol, 69%).

Mass spectroscopy (EI, MeOH) m/z : 142 $[M]^+$ (calc. 142.1).

1H NMR (CD_2Cl_2) δ : 7.52 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H_m); 7.03 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H_o); 6.37 (1H, broad s, H_{NH}); 3.16 (1H, s, $H_{C=CH}$).

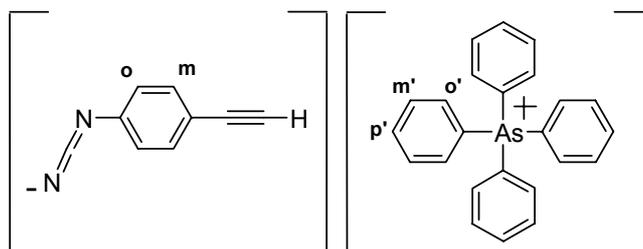
1H NMR (d_6 -DMSO) δ : 7.46 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H_m); 6.95 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H_o); 4.11 (1H, s, $H_{C=CH}$).

Elemental analysis $C_9H_6N_2(H_2O)_{0.02}$ Calc. C, 75.8; H, 4.3; N, 19.7.
Found C, 75.4; H, 4.4; N, 20.2.

IR v/cm^{-1} 2230s (NCN); 2105w ($C\equiv C$).

[AsPh₄][epcyd]

([AsPh₄][3])



The procedure is identical to the synthesis of $[AsPh_4][Ipcyd]$ and a yellowish powder was obtained (69%).

Mass spectroscopy (ES, MeOH) m/z : positive mode: 383.1 $[AsPh_4]^+$ (calc. 383.1); negative mode: 141.1 $[epcyd]^-$ (calc. 141.0).

1H NMR (CD_2Cl_2) δ : 7.91 (4H, tt, $J_1=7.4$ Hz, $J_2=1.3$ Hz, $H_{p'}$); 7.79 (8H, m, $H_{m'}$); 7.64 (8H, d, $J=7.3$ Hz, $H_{o'}$); 7.08 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H_m); 6.67 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H_o); 2.96 (1H, s, $H_{C=CH}$).

Elemental analysis $C_{33}H_{25}N_2As(H_2O)_{0.4}$ Calc. C, 74.5; H, 4.9; N, 5.3.
Found C, 74.6; H, 4.7; N, 5.3.

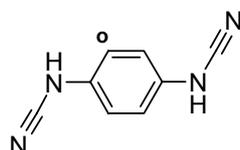
IR ν/cm^{-1} 2090s (NCN).

UV-Vis-near IR DMF, λ in nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 324 (34).

b) Dicyanamide ligands

1,4-dicyanamidobenzene (dicydH₂)

(4H₂)



Prepared according to a literature procedure [17] (greyish crystals, 47% yield).

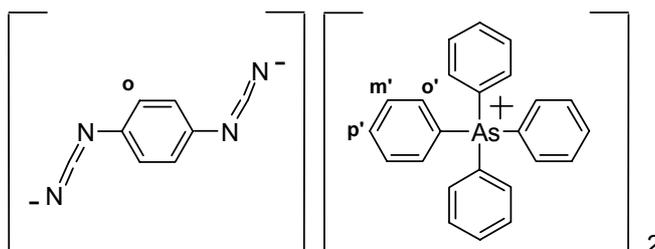
Mass spectroscopy (EI, MeOH) m/z : 158 [M]⁺ (calc. 158.1).

¹H NMR (d₆-acetone) δ : 7.07 (4H, s, H_o).

IR ν/cm^{-1} 2239s (NCN).

[AsPh₄]₂[dicyd]

([AsPh₄]₂[4])



Prepared according to a literature procedure [17] (red powder, 20% yield).

Mass spectroscopy (ES, MeOH) m/z : positive mode: 383.0 [AsPh₄]⁺ (calc. 383.1); negative mode: 157.2 [dicydH]⁻ (calc. 157.0).

¹H NMR (CD₂Cl₂) δ : 7.92 (8H, tt, $J_1=7.5$ Hz, $J_2=1.4$ Hz, H_{p'}); 7.80 (16H, m, H_{m'}); 7.66 (16H, d, $J=7.2$ Hz, H_{o'}); 7.37 (4H, s, H_o).

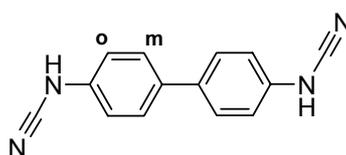
¹H NMR (CD₃OD) δ : 7.90 (8H, m, H_{p'}); 7.77 (32H, m, H_{o'} + H_{m'}); 6.65 (4H, s, H_o).

IR ν/cm^{-1} 2072s (NCN).

UV-Vis-near IR CH₂Cl₂, λ in nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 265 (6.4), 272 (7.4), 294 (13.6).

4,4'-dicyanamidobiphenyl (dcbpH₂)

(5H₂)



Prepared according to a literature procedure [18] (white powder, 47% yield).

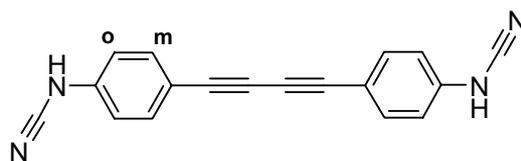
Mass spectroscopy (EI, MeOH) m/z : 234 [M]⁺ (calc. 234.1).

¹H NMR (d₆-DMSO) δ : 7.61 (4H, d, $J=8.7$ Hz, H_m); 7.02 (4H, d, $J=8.7$ Hz, H_o).

IR ν/cm^{-1} 2225s (NCN).

bis(4-cyanamidophenyl)diacetylene (bcpdaH₂)

(6H₂)



Copper (I) chloride (42 mg, 0.42 mmol, 20 mol%) was placed in a three-necked round bottom flask equipped with a stir bar and an adaptor connected to an oxygen source. Pyridine (10 mL) and DBU (0.65 mL, 4.3 mmol, 2.1 equ.) were added and the mixture was warmed to 40°C and vigorously stirred while bubbling oxygen. The solution turned dark green after ten minutes and epcydH (300 mg, 2.11 mmol) was added. The mixture was stirred at 40°C with oxygen bubbling for 1 hour and then evaporated to dryness. The greenish residue was purified by column chromatography (silica, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane/ethanol 99:1 then 97:3) and recrystallized from a dichloromethane/cyclohexane mixture to afford a yellow powder of bcpdaH₂ (53 mg, 0.19 mmol, 18%).

Mass spectroscopy (EI, MeOH) *m/z*: 282 [M]⁺ (calc. 282.1).

¹H NMR (d₆-acetone) δ: 7.60 (4H, d, *J*=8.8 Hz, H_m); 7.11 (4H, d, *J*=8.8 Hz, H_o); 9.20 (2H, broad s, H_{NH}).

Elemental analysis C₁₈H₁₀N₄(H₂O)_{0.1}

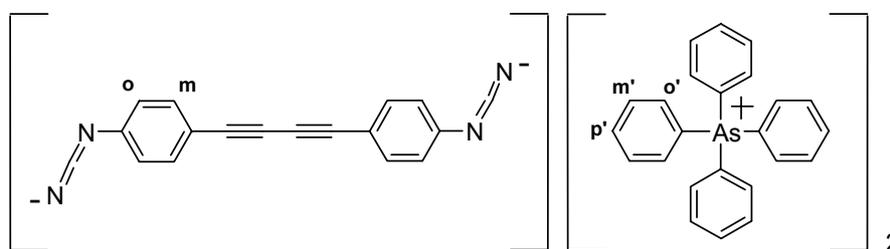
Calc. C, 76.1; H, 3.6; N, 19.7.

Found C, 76.1; H, 3.8; N, 19.7.

IR v/cm⁻¹ 2227s and 2241sh (NCN).

[AsPh₄]₂[bcpda]

([AsPh₄]₂[6])



The procedure was the same as for the synthesis of [AsPh₄][Ipcyd] except that 2.4 equivalents of AsPh₄Cl·H₂O were used. A yellow powder was obtained (75%).

Mass spectroscopy (ES, MeOH) *m/z*: positive mode: 383.3 [AsPh₄]⁺ (calc. 383.1); negative mode: 281.3 [bcpdaH]⁻ (calc. 281.1). (FAB, DMF) *m/z*: positive mode: 383 [AsPh₄]⁺ (calc. 383.1); negative mode: 663 [bcpda²⁻, AsPh₄⁺] (calc. 663.2).

¹H NMR (CD₂Cl₂) δ: 7.90 (8H, tt, *J*₁=7.5 Hz, *J*₂=1.3 Hz, H_{p'}); 7.78 (16H, m, H_m); 7.64 (16H, d, *J*=7.2 Hz, H_{o'}); 7.00 (4H, d, *J*=8.8 Hz, H_m); 6.65 (4H, d, *J*=8.8 Hz, H_o).

Elemental analysis C₆₆H₄₈N₄As₂(H₂O)₃

Calc. C, 72.0; H, 4.9; N, 5.1.

Found C, 72.0; H, 4.8; N, 5.2.

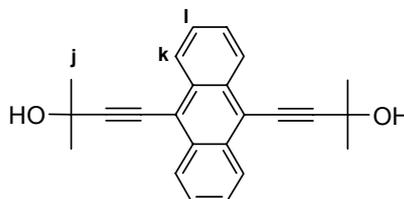
IR v/cm⁻¹ 2114s (NCN).

UV-Vis-near IR DMF, λ in nm (ε × 10⁻³ in L·mol⁻¹·cm⁻¹): 377 (74), 408 (64).

2) Synthesis of the anthracene derivatives

9,10-bis(3-hydroxy-3-methylbutynyl)anthracene

(8)



Adapted from a literature procedure [19].

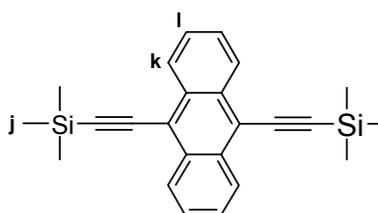
A 10 mL microwave tube containing a magnetic stir bar was loaded with 9,10-dibromoanthracene (106 mg, 0.315 mmol), CuI (4.8 mg, 0.025 mmol, 8.0 mol%), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (9.5 mg, 0.014 mmol, 4.3 mol%), diethylamine (3 mL) and 2-methylbut-3-yn-2-ol (0.20 mL, 2.1 mmol, 6.5 equ.). The mixture was thoroughly degassed with argon, the vessel was quickly sealed with a septum and placed into the microwave cavity of a microwave reactor. A microwave irradiation power of 300 W was used, the apparatus was set to ramp from room temperature to 105°C and the mixture was stirred at this temperature for 10 minutes. After allowing the mixture to cool down to room temperature, the reaction vessel was opened and the solvent removed. The brown residue was purified by column chromatography (silica, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane then dichloromethane/ethanol 98:2) and recrystallisation from a dichloromethane/cyclohexane mixture. This gave a yellow powder of pure 9,10-bis(3-hydroxy-3-methylbutynyl)anthracene (8) (92 mg, 0.27 mmol, 85%).

Mass spectroscopy (DCI, acetone, NH₃) m/z: 343 [M+H]⁺ (calc. 343.2); 325 [M+H⁺-H₂O]⁺ (calc. 325.2).

¹H NMR (d₆-acetone) δ: 8.59 (4H, dd, J₁=6.6 Hz, J₂=3.3 Hz, H_k); 7.67 (4H, dd, J₁=6.6 Hz, J₂=3.3 Hz, H_l); 4.91 (2H, broad s, H_{OH}); 1.78 (12H, s, H_j).

9,10-bis[(trimethylsilyl)ethynyl]anthracene

(9)



Adapted from a literature procedure [20].

In a 10 mL microwave tube were placed 9,10-dibromoanthracene (60 mg, 0.18 mmol), CuI (2.7 mg, 0.014 mmol, 7.9 mol%), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5.2 mg, 0.007 mmol, 4.1 mol%), diethylamine (3 mL), trimethylsilylacetylene (0.30 mL, 2.1 mmol, 12 equ.) and a magnetic stir bar. The solution was thoroughly degassed with argon, the vessel was quickly sealed with a septum and placed into the microwave cavity of a microwave reactor. An initial microwave power of 300 W was used, the temperature being ramped from room temperature to 105°C. The reaction mixture was stirred and held at this temperature for 10 minutes and then allowed to cool down to room temperature. The reaction vessel was opened and the solvent evaporated to dryness. The crude product was purified by column

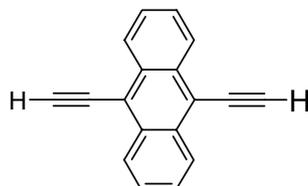
Experimental part

chromatography (silica, solvent: cyclohexane, eluent: cyclohexane), which yielded a yellow powder of 9,10-bis[(trimethylsilyl)ethynyl]anthracene (**9**) (62 mg, 0.17 mmol, 94%).

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2) δ : 8.62 (4H, dd, $J_1=6.7$ Hz, $J_2=3.3$ Hz, H_k); 7.67 (4H, dd, $J_1=6.7$ Hz, $J_2=3.3$ Hz, H_l); 1.79 (18H, s, H_j).

9,10-diethynylantracene

(10)



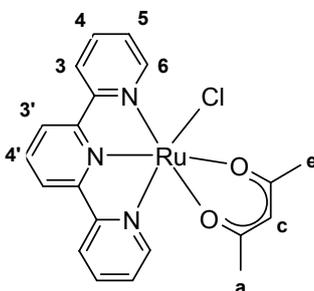
9,10-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]anthracene (55 mg, 0.15 mmol) was solubilized in the solvent mixture methanol/diethylether (2:1, 12 mL) previously degassed with argon. To the obtained yellow solution was added a solution of potassium hydroxide in water (1.0 mL, 0.71 M). The mixture was stirred at 40°C under argon for 2.5 hours and evaporated to dryness. The orange residue was stored under argon and used without any purification.

3) Synthesis of the complexes [Ru(tpy)(acac)]

a) Mononuclear complexes

[Ru(tpy)(acac)Cl]

(11)



Adapted from a literature procedure [21].

A solution of $[\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ (1.00 g, 2.27 mmol) in ethanol (200 mL) was degassed with nitrogen. Triethylamine (3.6 mL, 26 mmol, 11 equ.) and 2,4-pentanedione (1.2 mL, 12 mmol, 5 equ.) were added under nitrogen. The mixture was heated at reflux for 4 hours. The dark purple solution was allowed to cool down and the solvent evaporated using a rotative evaporator. The green residue was purified by column chromatography (neutral alumina, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane then dichloromethane/ethanol 98:2) to yield a dark green powder of **11** (696 mg, 1.48 mmol, 65%).

Mass spectroscopy (ES, CH_2Cl_2) m/z : 468.9 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (calc. 469.0).

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2) δ : 8.78 (2H, ddd, $J_1=5.5$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, $J_3=0.8$ Hz, H_6); 8.18 (2H, ddd, $J_1=8.1$ Hz, $J_2=1.4$ Hz, $J_3=0.8$ Hz, H_3); 8.10 (2H, d, $J=7.9$ Hz, H_3); 7.86 (2H, ddd, $J_1=8.1$ Hz, $J_2=7.5$ Hz, $J_3=1.6$ Hz,

Experimental part

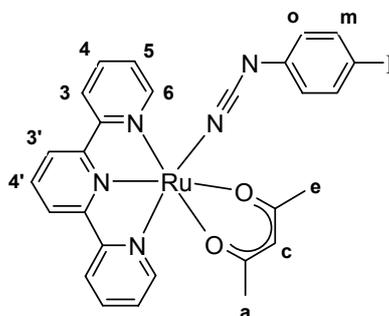
H₄); 7.54 (2H, ddd, J₁=7.5 Hz, J₂=5.5 Hz, J₃=1.4 Hz, H₅); 7.53 (1H, t, J=7.9 Hz, H_{4'}); 5.34 (1H, s, H_c); 2.53 (3H, s, H_e); 1.30 (3H, s, H_a).

UV-Vis-near IR DMF, λ in nm (ε × 10⁻³ in L.mol⁻¹.cm⁻¹): 278 (26), 318 (17), 401 (6.7), 563 (4.1), 629 (3.5).

Cyclic voltammetry (DMF, 0.1 M TBAH, 0.1 V.s⁻¹, vs. SCE): E_{1/2}(Ru^{II}/Ru^{III}) = 0.29 V.

[Ru(tpy)(acac)(Ipcvd)]

(12)



Adapted from a literature procedure [21].

[Ru(tpy)(acac)Cl] (230 mg, 0.490 mmol) was placed in solution in the solvent mixture ethanol/water (5:1, 120 mL). The blue-green solution was degassed with argon and silver hexafluorophosphate (350 mg, 1.38 mmol, 2.8 equ.) was quickly added. The solution was heated under reflux for 4 hours and turned dark purple. It was filtered through celite to eliminate the silver chloride precipitate and then 4-iodophenylcyanamide (1.20 g, 4.92 mmol, 10 equ.) was added. The solution was stirred at 40°C under argon for 22 hours and the solvent was evaporated to dryness. The residue was purified by column chromatography (weakly acidic alumina, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane/ethanol 99:1). The first dark blue band was collected and a dark blue powder of **12** (189 mg, 0.279 mmol, 57%) was obtained.

Mass spectroscopy (ES, CH₃CN) m/z: 678.1 [M + H]⁺ (calc. 678.0); 462.0 [Ru(tpy)(acac)(HCN) + H]⁺ (calc. 462.1).

¹H NMR (CD₂Cl₂) δ: 8.73 (2H, ddd, J₁=5.6 Hz, J₂=1.5 Hz, J₃=0.9 Hz, H₆); 8.19 (2H, ddd, J₁=8.2 Hz, J₂=1.3 Hz, J₃=0.9 Hz, H₃); 8.11 (2H, d, J=8.0 Hz, H_{3'}); 7.91 (2H, ddd, J₁=8.2 Hz, J₂=7.5 Hz, J₃=1.5 Hz, H₄); 7.59 (1H, t, J=8.0 Hz, H_{4'}); 7.56 (2H, ddd, J₁=7.5 Hz, J₂=5.6 Hz, J₃=1.5 Hz, H₅); 7.06 (2H, d, J=8.7 Hz, H_m); 5.90 (2H, d, J=8.7 Hz, H_o); 5.38 (1H, s, H_c); 2.52 (3H, s, H_e); 1.37 (3H, s, H_a).

IR ν/cm⁻¹ 2176s (NCN).

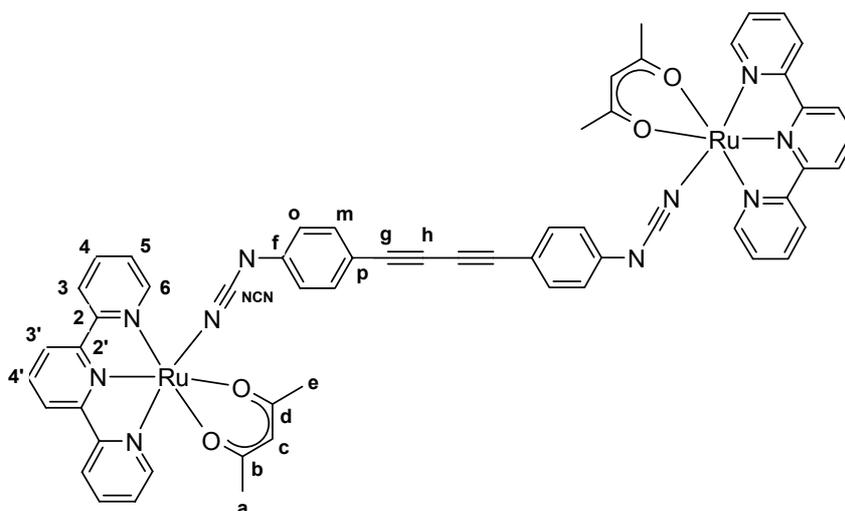
UV-Vis-near IR DMF, λ in nm (ε × 10⁻³ in L.mol⁻¹.cm⁻¹): 278 (26), 317 (25), 372sh (9.0), 564 (4.9), 607 (4.6).

Cyclic voltammetry (DMF, 0.1 M TBAH, 0.1 V.s⁻¹, vs. SCE): E_{1/2}(Ru^{II}/Ru^{III}) = 0.34 V.

b) Dinuclear complexes

[{Ru(tpy)(acac)}₂(μ-bcpda)]

(15)



Copper (I) chloride (2.0 mg, 0.020 mmol, 19 mol%) was placed in a three-necked round bottom flask equipped with a stir bar, a water condenser and an adaptor connected to an oxygen source. Pyridine (6 mL) and DBU (20 μ L, 0.13 mmol, 1.3 equ.) were added and the mixture was warmed to 40°C and vigorously stirred while bubbling oxygen. The initially yellow solution turned green after ten minutes and [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (60 mg, 0.104 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at 40°C with oxygen bubbling for 1.5 hours and then evaporated to dryness. The green residue was purified by column chromatography (weakly acidic alumina, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane/ethanol 99:1 then 98.5:1.5). The second band (dark green) was collected and then evaporated to dryness to give a dark green powder of **15** (21 mg, 0.018 mmol, 35%).

Mass spectroscopy (FAB, DMF) m/z : 1149 [M + H]⁺ (calc. 1149.2); 716 [Ru(tpy)(acac)(bcpdaH)+H]⁺ (calc. 716.1).

¹H NMR (d⁶-DMSO) δ : 8.59-8.64 (8H, m, H₃ + H₆); 8.55 (4H, d, J=7.9 Hz, H_{3'}); 8.04-8.11 (4H, m, H₄); 7.68-7.76 (6H, m, H_{4'} + H₅); 6.90 (4H, d, J=8.8 Hz, H_m); 5.86 (4H, d, J=8.8 Hz, H_o); 5.33 (2H, s, H_c); 2.40 (6H, s, H_e); 1.28 (6H, s, H_a).

Elemental analysis C₅₈H₄₄N₁₀O₄Ru₂

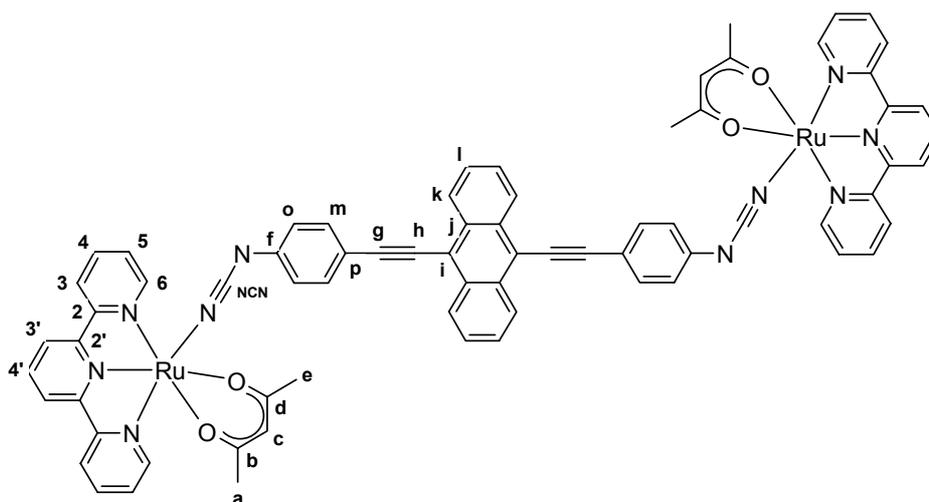
Calc. C, 60.7; H, 3.9; N, 12.2.

Found C, 60.4; H, 4.2; N, 11.8.

IR ν/cm^{-1} 2166s; 2133w (NCN).

UV-Vis-near IR DMF, λ in nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ in L.mol⁻¹.cm⁻¹): 277 (63), 319 (62), 399 (66) 408 (66), 564 (10), 630 (9.2).

Cyclic voltammetry (DMF, 0.1 M TBAH, 0.1 V.s⁻¹, vs. SCE): E_{1/2}(Ru^{II}/Ru^{III}) = 0.37 V.

[{Ru(tpy)(acac)}₂(μ-bcpea)]
(16)


[Ru(tpy)(acac)(Ipcyd)] (100 mg, 0.148 mmol), CuI (6.0 mg, 0.032 mmol, 21 mol%) and Pd(PPh₃)₄ (11.1 mg, 0.010 mmol, 6.5 mol%) were placed in the cosolvent DMF/piperidine (4:1, 5 mL) previously degassed with argon. A solution of freshly prepared 9,10-diethynylantracene (0.15 mmol, 1.0 equ.) in dry THF (5 mL) was added portion wise and the initially blue-green solution turned instantly purple. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 hours and then evaporated to dryness. The resulting purple solid was dissolved in dichloromethane and purified by column chromatography (weakly acidic alumina, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane/ethanol 99:1 then 98:2). The second band (purple) was collected and then evaporated to dryness to give a dark purple powder of **16** (34 mg, 0.026 mmol, 35%).

Mass spectroscopy (ES, CH₃CN) *m/z*: 1325.2 [M + H]⁺ (calc. 1324.2); 892.0 [Ru(tpy)(acac)(bcpeaH) + H]⁺ (calc. 892.2); 663.2 [M + 2H]²⁺ (calc. 663.1).

2D NMR COSY 45 (¹H-¹H), HMQC (¹H-¹³C) and HMBC (¹H-¹³C).

¹H NMR (d₆-DMSO) δ: 8.63-8.67 (8H, m, H₃ + H₆); 8.59 (4H, d, J=8.0 Hz, H_{3'}); 8.57 (4H, dd, J₁=6.7 Hz, J₂=3.3 Hz, H_k); 8.11 (4H, ddd, J₁=8.0 Hz, J₂=7.5 Hz, J₃=1.5 Hz, H₄); 7.79 (2H, t, J=8.0 Hz, H_{4'}); 7.74 (4H, ddd, J₁=7.5 Hz, J₂=5.5 Hz, J₃=1.4 Hz, H₅); 7.72 (4H, dd, J₁=6.7 Hz, J₂=3.3 Hz, H₁); 7.24 (4H, d, J=8.6 Hz, H_m); 6.03 (4H, d, J=8.6 Hz, H_o); 5.35 (2H, s, H_c); 2.43 (6H, s, H_e); 1.30 (6H, s, H_a).

¹³C NMR (d₆-DMSO) δ: 186.1 (C_d); 185.4 (C_b); 160.6 (C_{2'}); 159.2 (C₂); 154.9 (C_f); 150.6 (C₆); 136.3 (C₄); 132.1 (C_m); 130.6 (C_j); 128.6 (C_{4'}); 127.0 (C₁); 126.9 (C₅); 126.7 (C_k); 125.0 (C_{NCN}); 122.5 (C₃); 121.3 (C_{3'}); 118.7 (C_o); 117.3 (C_i); 108.8 (C_p); 105.0 (C_g); 98.7 (C_e); 84.3 (C_h); 28.0 (C_e); 26.6 (C_a).

Elemental analysis C₇₂H₅₂N₁₀O₄Ru₂(EtOH)(H₂O)_{1,5} Calc. C, 63.6; H, 4.4; N, 10.0.
 Found C, 64.0; H, 4.3; N, 9.6.

IR ν/cm⁻¹ 2168s (NCN).

UV-Vis-near IR DMF, λ in nm (ε × 10⁻³ in L.mol⁻¹.cm⁻¹): 320 (63), 438 (20), 556 (44).

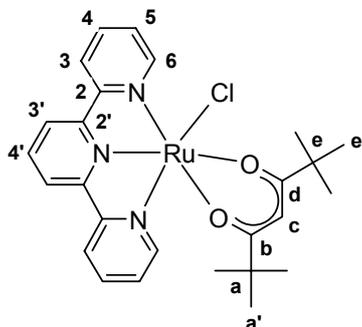
Cyclic voltammetry (DMF, 0.1 M TBAH, 0.1 V.s⁻¹, vs. SCE): E_{1/2}(Ru^{II}/Ru^{III}) = 0.36 V.

4) Synthesis of the complexes [Ru(tpy)(thd)]

a) Mononuclear complexes

[Ru(tpy)(thd)Cl]

(17)



[Ru(tpy)Cl₃] (417 mg, 0.946 mmol) was placed in solution in ethanol (200 mL). The brown suspension was degassed and the apparatus was flushed with argon. Triethylamine (1.4 mL, 10 mmol, 11 equ.) and 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione (1.6 mL, 7.7 mmol, 8 equ.) were added. The mixture was heated under reflux for 2 hours. The solution, which had turned dark purple, was allowed to cool down at room temperature and then evaporated to dryness. The dark residue was dissolved in dichloromethane (100 mL) and the resulting solution was filtered through celite, leaving a purple-black solid and a blue-green filtrate, which was evaporated to dryness. Ether was then added to the resulting solid, giving a suspension of a blue-green powder of **17**, which was filtered and washed with water and ether before being air dried (187 mg, 0.338 mmol, 36%).

Mass spectroscopy (FAB, DMF) *m/z*: 553 [M]⁺ (calc. 553.1); 518 [Ru^{II}(tpy)(thd)]⁺ (calc. 518.1); 370 [Ru^{II}(tpy)Cl]⁺ (calc. 370.0).

2D NMR COSY 45 (¹H-¹H), HMQC (¹H-¹³C), HMBC (¹H-¹³C) and NOESY (¹H-¹H).

¹H NMR (CD₂Cl₂) δ: 8.68 (2H, ddd, *J*₁=5.6 Hz, *J*₂=1.5 Hz, *J*₃=0.9 Hz, H₆); 8.15 (2H, ddd, *J*₁=8.1 Hz, *J*₂=1.3 Hz, *J*₃=0.9 Hz, H₃); 8.07 (2H, d, *J*=8.0 Hz, H_{3'}); 7.80 (2H, ddd, *J*₁=8.1 Hz, *J*₂=7.5 Hz, *J*₃=1.5 Hz, H₄); 7.49 (2H, ddd, *J*₁=7.5 Hz, *J*₂=5.6 Hz, *J*₃=1.3 Hz, H₅); 7.44 (1H, t, *J*=8.0 Hz, H_{4'}); 5.59 (1H, s, H_c); 1.58 (9H, s, H_{e'}); 0.46 (9H, s, H_{a'}).

¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ: 195.7 (C_b); 195.3 (C_d); 162.0 (C_{2'}); 159.7 (C₂); 151.1 (C₆); 134.6 (C₄); 126.2 (C_{4'}); 125.4 (C₅); 121.0 (C₃); 119.3 (C_{3'}); 91.0 (C_c); 41.6 (C_e); 40.1 (C_a); 28.6 (C_{e'}); 27.5 (C_{a'}).

Elemental analysis RuC₂₆H₃₀N₃O₂Cl
 Calc. C, 56.5; H, 5.5; N, 7.6.
 Found C, 56.1; H, 5.5; N, 7.5.

UV-Vis-near IR CH₂Cl₂, λ in nm (ε × 10⁻³ in L.mol⁻¹.cm⁻¹): 281 (28), 319 (21), 407 (8.1), 573 (5.6), 666 (4.5).

Cyclic voltammetry (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAH, 0.1 V.s⁻¹, vs. SCE): E_{1/2}(Ru^{II}/Ru^{III}) = 0.20 V.

Experimental part

To a dark blue solution of [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (100 mg, 0.131 mmol) in dichloromethane (50 mL) previously degassed with argon was added ferrocenium hexafluorophosphate (55 mg, 0.17 mmol, 1.3 equ.). The solution was stirred under argon at room temperature for 45 minutes and turned golden brown. The solution was filtered through celite and the filtrate was concentrated before cyclohexane was added. The obtained precipitate was filtered and washed successively with cyclohexane and ether before being air dried to yield a green powder of [18][PF₆] (94 mg, 0.104 mmol, 79 %).

Mass spectroscopy (ES, CH₃CN) m/z: positive mode: 761.3 [M]⁺ (calc. 761.1); negative mode: 145.1 [PF₆]⁻ (calc. 145.0).

EPR (solid-state sample, 100 K) rhombic signal: $g_x = 2.52$, $g_y = 2.15$ and $g_z = 1.82$.

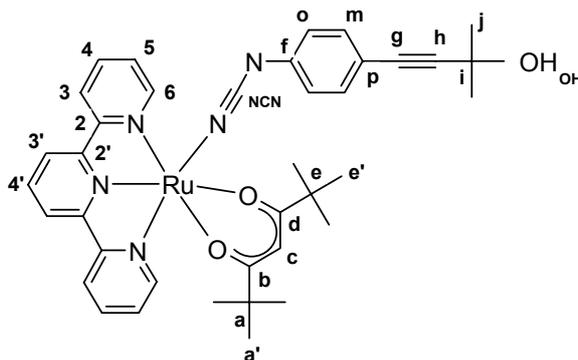
Elemental analysis RuC₃₃H₃₄N₅O₂IPF₆(C₆H₁₂)_{0.2} Calc. C, 44.5; H, 4.0; N, 7.6.
Found C, 44.4; H, 3.9; N, 7.6.

IR v/cm⁻¹ 2115s (NCN); 843s (P-F).

UV-Vis-near IR CH₂Cl₂, λ in nm (ε × 10⁻³ in L.mol⁻¹.cm⁻¹): 265 (38), 309 (21), 1005 (11).

[Ru(tpy)(thd)(hmbpcyd)]

(19)



To a solution of [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (498 mg, 0.655 mmol), CuI (25 mg, 0.13 mmol, 20 mol%) and Pd(PPh₃)₄ (53 mg, 0.046 mmol, 7.0 mol%) in the solvent mixture DMF/piperidine (4 : 1, 10 mL) was added 2-methylbut-3-yn-2-ol (0.75 mL, 7.7 mmol, 12 equ.) under argon. The reaction mixture was stirred at 30°C for 1 hour and then evaporated to dryness. The crude was purified by column chromatography (weakly acidic alumina, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane/ethanol 99:1 then 98.5:1.5 then 98:2) and recrystallized from the solvent mixture dichloromethane/cyclohexane to give a dark blue powder of **19** (332 mg, 0.463 mmol, 71%).

Mass spectroscopy (ES, CH₃CN) m/z: 718.6 [M+H]⁺ (calc. 718.2); 546.5 [Ru(tpy)(thd)(HCN)+H]⁺ (calc. 546.2)

2D NMR COSY 45 (¹H-¹H), HMQC (¹H-¹³C), HMBC (¹H-¹³C) and NOESY (¹H-¹H).

¹H NMR (CD₂Cl₂) δ: 8.65 (2H, d, J=5.4 Hz, H₆); 8.17 (2H, d, J=7.8 Hz, H₃); 8.09 (2H, d, J=8.1 Hz, H_{3'}); 7.88 (2H, ddd, J₁=7.8 Hz, J₂=7.8 Hz, J₃=1.2 Hz, H₄); 7.55 (1H, t, J=8.1 Hz, H_{4'}); 7.52 (2H, ddd, J₁=7.8 Hz, J₂=5.4 Hz, J₃=1.4 Hz, H₅); 6.94 (2H, d, J=8.4 Hz, H_m); 6.23 (2H, d, J=8.4 Hz, H_o); 5.65 (1H, s, H_c); 1.58 (9H, s, H_e); 1.57 (6H, s, H_j); 0.50 (9H, s, H_a).

Experimental part

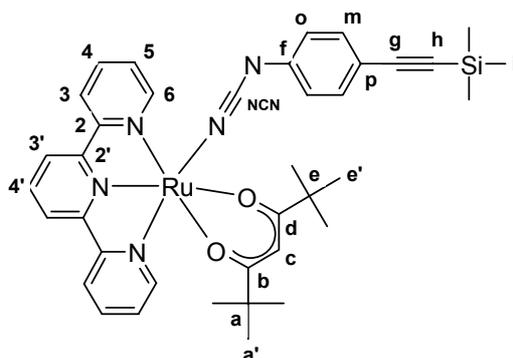
^{13}C NMR (CD_2Cl_2) δ : 196.9 (C_b); 196.8 (C_d); 160.9 ($\text{C}_{2'}$); 159.6 (C_2); 154.4 (C_f); 150.7 (C_6); 135.1 (C_4); 131.9 (C_m); 126.7 ($\text{C}_{4'}$); 126.0 (C_5); 125.6 (C_{NCN}); 121.3 (C_3); 120.1 ($\text{C}_{3'}$); 119.0 (C_o); 109.4 (C_p); 91.2 (C_h); 88.9 (C_c); 83.2 (C_g); 65.4 (C_i); 41.6 (C_e); 40.2 (C_a); 31.5 (C_j); 28.7 ($\text{C}_{e'}$); 27.6 ($\text{C}_{a'}$).

Elemental analysis $\text{RuC}_{38}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.3}$ Calc. C, 63.2; H, 5.8; N, 9.7.
Found C, 63.2; H, 5.9; N, 9.6.

IR v/cm^{-1} 2171s (NCN).

[Ru(tpy)(thd)(TMSepevd)]

(20)



In a Schlenk tube, $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{Ipcyd})]$ (612 mg, 0.805 mmol), CuI (26 mg, 0.14 mmol, 17 mol%) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (28 mg, 0.040 mmol, 5.0 mol%) were placed in solution in the solvent mixture DMF/piperidine (4 :1, 12 mL) previously degassed with argon. Trimethylsilylacetylene was added under argon. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3.5 hours and then evaporated to dryness. The crude was purified by column chromatography (weakly acidic alumina, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane/ethanol 99.5:0.5) to give a dark blue powder of **20** (530 mg, 0.725 mmol, 90%).

Mass spectroscopy (ES, CH_3CN) m/z : 732.6 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calc. 732.2); 546.2 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})(\text{HCN})+\text{H}]^+$ (calc. 546.2); 518.3 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})]^+$ (calc. 518.1).

2D NMR COSY 45 (^1H - ^1H), HMQC (^1H - ^{13}C), HMBC (^1H - ^{13}C) and NOESY (^1H - ^1H).

^1H NMR (CD_2Cl_2) δ : 8.65 (2H, ddd, $J_1=5.5$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, $J_3=0.8$ Hz, H_6); 8.17 (2H, ddd, $J_1=8.1$ Hz, $J_2=1.3$ Hz, $J_3=0.8$ Hz, H_3); 8.09 (2H, d, $J=8.0$ Hz, $\text{H}_{3'}$); 7.88 (2H, ddd, $J_1=8.1$ Hz, $J_2=7.6$ Hz, $J_3=1.6$ Hz, H_4); 7.55 (1H, t, $J=8.0$ Hz, $\text{H}_{4'}$); 7.52 (2H, ddd, $J_1=7.6$ Hz, $J_2=5.5$ Hz, $J_3=1.3$ Hz, H_5); 7.00 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H_m); 6.21 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H_o); 5.66 (1H, s, H_c); 1.59 (9H, s, $\text{H}_{e'}$); 0.52 (9H, s, $\text{H}_{a'}$); 0.24 (9H, s, H_i).

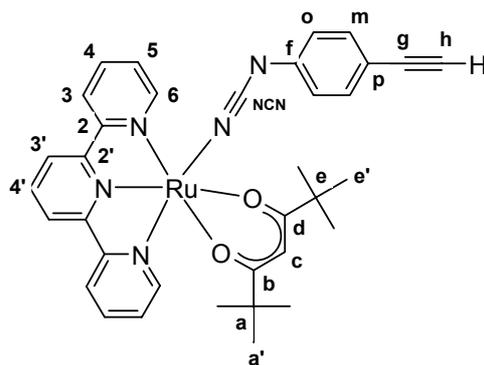
^{13}C NMR (CD_2Cl_2) δ : 196.9 (C_b); 196.8 (C_d); 160.9 ($\text{C}_{2'}$); 159.6 (C_2); 154.8 (C_f); 150.7 (C_6); 135.1 (C_4); 132.3 (C_m); 126.7 ($\text{C}_{4'}$); 126.0 (C_5); 125.5 (C_{NCN}); 121.3 (C_3); 120.2 ($\text{C}_{3'}$); 118.9 (C_o); 109.7 (C_p); 107.3 (C_g); 90.3 (C_h); 88.9 (C_c); 41.6 (C_e); 40.2 (C_a); 28.7 ($\text{C}_{e'}$); 27.6 ($\text{C}_{a'}$); -0.1 (C_i).

Elemental analysis $\text{RuC}_{38}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_2\text{Si}$ Calc. C, 62.4; H, 5.9; N, 9.6.
Found C, 62.6; H, 5.7; N, 9.5.

IR v/cm^{-1} 2179s (NCN); 2146s ($\text{C}\equiv\text{C}$).

[Ru(tpy)(thd)(epcvd)]

(21)



(i) By deprotection of [Ru(tpy)(thd)(hmbpcyd)] (19) :

To a Schlenk tube charged with [Ru(tpy)(thd)(hmbpcyd)] (300 mg, 0.419 mmol) and potassium *tert*-butoxide (85 mg, 0.76 mol, 1.8 equ.) was added DMF (10 mL) under argon. The solution was stirred for 1 hour at 70°C and then evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography (weakly acidic alumina, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane/ethanol 99.5:0.5) to give a dark blue powder of **21** (107 mg, 0.162 mmol, 39%).

(ii) By acetylene bubbling in a solution of [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (18) :

A three-necked round bottom flask equipped with an adaptor connected to an acetylene source was charged with [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (150 mg, 0.197 mmol), CuI (10 mg, 0.053 mmol, 27 mol%) and Pd(PPh₃)₄ (18 mg, 0.016 mmol, 7.9 mol%). The solvent mixture DMF/piperidine (2:1, 9 mL), previously degassed with argon, was added and the mixture was stirred at 50°C with acetylene bubbling for 3 hours. The solvents were removed under vacuum and the crude residue was purified by column chromatography (weakly acidic alumina, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane/ethanol 99.5:0.5) and recrystallisation from the solvent mixture dichloromethane/cyclohexane. This gave a dark blue powder of **21** (75 mg, 0.114 mmol, 58%).

(iii) By deprotection of [Ru(tpy)(thd)(TMSeptyd)] (20) :

To a solution of [Ru(tpy)(thd)(TMSeptyd)] (299 mg, 0.409 mmol) in 35 mL of methanol previously degassed with argon was added potassium carbonate (125 mg, 0.904 mmol, 2.2 equ.). The mixture was stirred under argon at 40°C for 2.5 hours and then evaporated to dryness to yield a blue residue of **21**, which was stored under argon and used without further purification.

Mass spectroscopy (ES, CH₃CN) *m/z*: 660.3 [M+H]⁺ (calc. 660.2); 546.4 [Ru(tpy)(thd)(HCN)+H]⁺ (calc. 546.2).

2D NMR COSY 45 (¹H-¹H), HMQC (¹H-¹³C), HMBC (¹H-¹³C) and NOESY (¹H-¹H).

¹H NMR (CD₂Cl₂) δ: 8.65 (2H, ddd, J₁=5.5 Hz, J₂=1.5 Hz, J₃=0.9 Hz, H₆); 8.17 (2H, ddd, J₁=8.1 Hz, J₂=1.3 Hz, J₃=0.9 Hz, H₃); 8.08 (2H, d, J=8.0 Hz, H_{3'}); 7.87 (2H, ddd, J₁=8.1 Hz, J₂=7.6 Hz, J₃=1.5 Hz, H₄); 7.55 (1H, t, J=8.0 Hz, H_{4'}); 7.52 (2H, ddd, J₁=7.6 Hz, J₂=5.5 Hz, J₃=1.3 Hz, H₅); 7.02 (2H, d, J=8.7 Hz, H_m); 6.26 (2H, d, J=8.7 Hz, H_o); 5.66 (1H, s, H_c); 2.98 (1H, s, H_h); 1.58 (9H, s, H_{e'}); 0.50 (9H, s, H_{a'}).

¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ: 196.9 (C_b and C_d); 160.9 (C_{2'}); 159.6 (C₂); 154.9 (C_f); 150.7 (C₆); 135.2 (C₄); 132.5 (C_m); 126.8 (C_{4'}); 126.1 (C₅); 125.5 (C_{NCN}); 121.3 (C₃); 120.2 (C_{3'}); 118.9 (C_o); 108.5 (C_p); 88.8 (C_c); 85.5 (C_g); 74.0 (C_h); 41.6 (C_e); 40.2 (C_a); 28.7 (C_{e'}); 27.6 (C_{a'}).

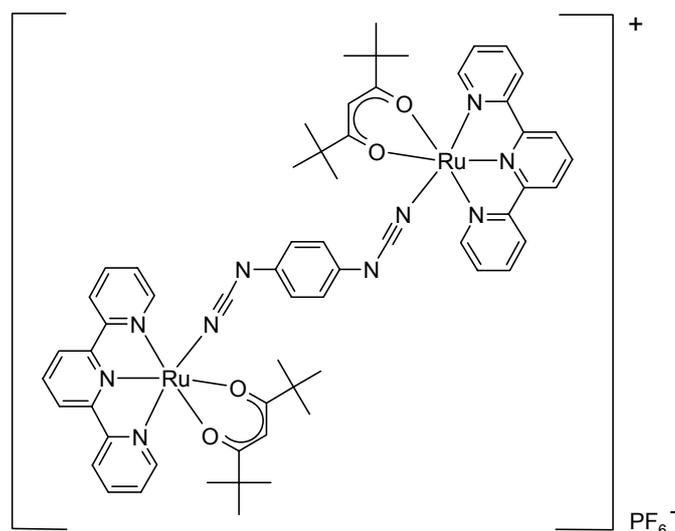
Experimental part

Elemental analysis $\text{RuC}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_{12})_{0.6}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ Calc. C, 64.5; H, 6.1; N, 9.8.
Found C, 64.5; H, 6.1; N, 9.8.

IR ν/cm^{-1} 2175s (NCN); 2098w (C \equiv C-H).

b) Dinuclear complexes

[{Ru(tpy)(thd)}₂(μ -dicyd)][PF₆] ([22][PF₆])



To a dark blue solution of [Ru(tpy)(thd)Cl] (310 mg, 0.561 mmol) in an ethanol/water mixture (5:1, 120 mL) previously degassed was added silver hexafluorophosphate (283 mg, 1.12 mmol, 2.0 equiv.) and the solution turned brown-green. The mixture was heated under reflux for 3 hours and then allowed to cool down before being filtered through celite. DicydH₂ (45 mg, 0.28 mmol, 0.51 equiv.) was added to the purple filtrate and the solution was stirred under argon at 40°C for 48 hours. Evaporation of the mixture gave a solid, which was purified by column chromatography (weakly acidic alumina, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane/ethanol 99:1). The first band (purple) was collected, evaporated to dryness and recrystallized twice from a mixture of dichloromethane and cyclohexane to give a dark purple powder of [22][PF₆] (109 mg, 0.081 mmol, 29%).

Mass spectroscopy (ES, CH₃CN) *m/z*: positive mode: 1192.6 [M]⁺ (calc.1192.3); 676.5 [Ru(tpy)(thd)(dicydH)+H]⁺ (calc. 676.2); 546.3 [Ru(tpy)(thd)(HCN) + H]⁺ (calc. 546.2); negative mode: 145.1 [PF₆]⁻ (calc. 145.0).

EPR (frozen solution in CH₂Cl₂, 100 K) isotropic signal: *g* = 2.02.

Elemental analysis $\text{Ru}_2\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{PF}_6$ Calc. C, 53.9; H, 4.8; N, 10.5.
Found: C, 53.7; H, 5.0; N, 10.4.

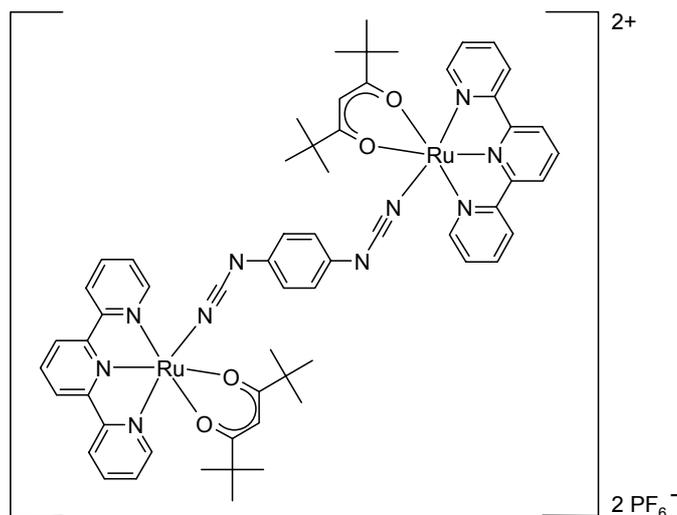
IR ν/cm^{-1} 2092s (NCN); 845s (P-F).

UV-Vis-near IR CH₂Cl₂, λ in nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ in L.mol⁻¹.cm⁻¹): 276 (73), 314 (57), 380 (36), 530 (14), 1366 (25).

Cyclic voltammetry (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAH, 0.1 V.s⁻¹, vs. SCE): $E_{1/2}^1 = -0.23$ V; $E_{1/2}^2 = 0.22$ V; $E_{1/2}^3 = 0.71$ V; $E_{1/2}^4 = 0.99$ V.

[{Ru(tpy)(thd)}₂(μ-dicvd)][PF₆]₂

([22][PF₆]₂)



To a solution of [[Ru(tpy)(thd)]₂(μ-dicyd)][PF₆]¹ (16.2 mg, 0.012 mmol) in freshly distilled dichloromethane (10 mL) was added ferrocenium hexafluorophosphate (4.8 mg, 0.015 mmol, 1.2 equ.). The solution was stirred under argon at room temperature for 1 hour and its color turned from purple to orange pink. It was filtered through celite and the filtrate was concentrated to 5-10 mL. Cyclohexane (30 mL) was added and the obtained precipitate was filtered and washed with cyclohexane and ether to yield a dark purple powder of [22][PF₆]₂ (12.3 mg, 0.008 mmol, 69%).

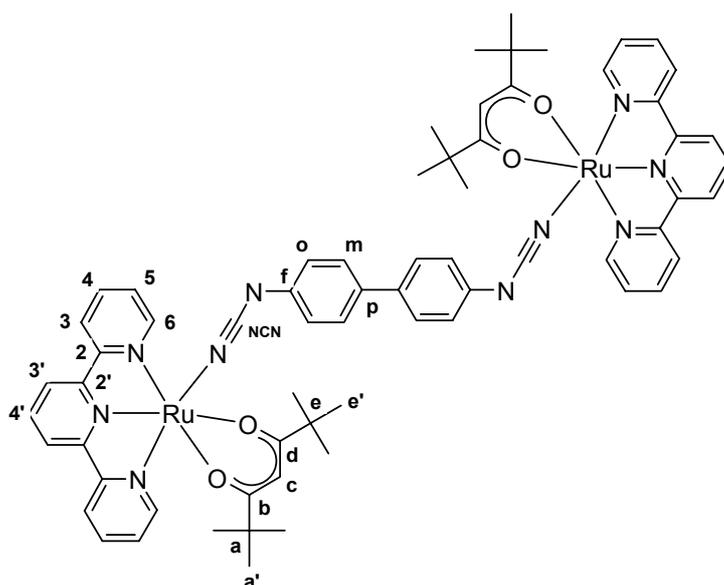
Mass spectroscopy (ES, CH₃CN) m/z: positive mode: 1337.9 [M²⁺, PF₆]⁺ (calc.1337.3); 596.2 [M]²⁺ (calc. 596.2); negative mode: 145.3 [PF₆]⁻ (calc. 145.0).

UV-Vis-near IR CH₂Cl₂, λ in nm (ε × 10⁻³ in L.mol⁻¹.cm⁻¹): 274 (77), 312 (67), 472 (13), 1290 (54).

X-Ray analysis Dark red needles were grown by slow diffusion of cyclohexane into a solution of the complex in dichloromethane. Crystallographic data, refinement parameters and selected bond lengths and angles are available in Annexe II.

[{Ru(tpy)(thd)}₂(μ-dcbp)]

(23)



Experimental part

brown. After one hour more ferrocenium hexafluorophosphate (2.6 mg, 0.008 mmol, 0.20 equ.) was added and the stirring was maintained for another 30 minutes. The solution was filtered through celite and the brown filtrate was concentrated to 10-15 mL by rotative evaporator. Addition of cyclohexane (50 mL) yielded a brown precipitate, which was filtered, washed with cyclohexane and diethylether and dried under vacuum to give a brown powder of **[23]**[PF₆]₂ (39.5 mg, 0.025 mmol, 64%).

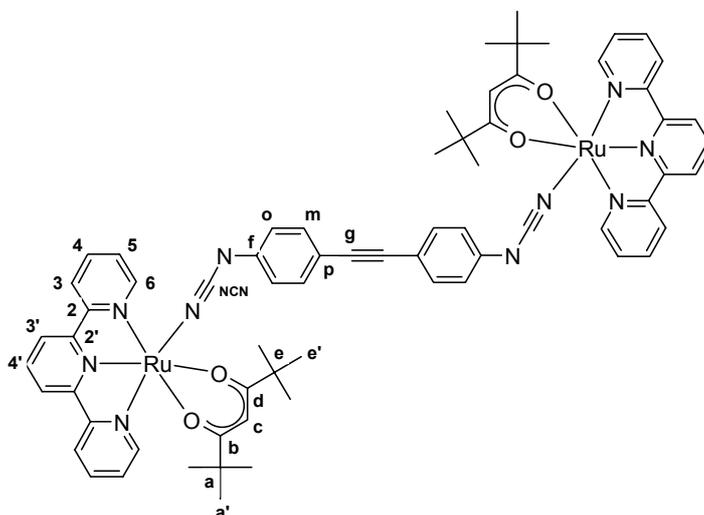
Mass spectroscopy (ES, CH₃CN) m/z: positive mode: 1413.9 [M²⁺, PF₆]⁺ (calc.1413.3); 634.3 [M]²⁺ (calc. 634.2); negative mode: 144.9 [PF₆]⁻ (calc. 145.0).

Elemental analysis Ru₂C₆₆H₆₈N₁₀O₄P₂F₁₂ (H₂O)₃ Calc. C, 49.2; H, 4.6; N, 8.7.
Found C, 49.1; H, 4.1; N, 8.9.

IR v/cm⁻¹ 2071s (NCN); 845s (P-F).

UV-Vis-near IR CH₂Cl₂, λ in nm (ε × 10⁻³ in L.mol⁻¹.cm⁻¹): 272 (68), 312 (66), 1306 (37).

[Ru(tpy)(thd)]₂(μ-bcpa) (24)



(i) Coupling between [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (18) and [Ru(tpy)(thd)(epcyd)] (21):

[Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (30.0 mg, 0.039 mmol), [Ru(tpy)(thd)(epcyd)] (26.0 mg, 0.039 mmol), CuI (1.1 mg, 0.006 mmol, 15 mol%) and Pd(PPh₃)₂Cl₂ (1.4 mg, 0.002 mmol, 5.1 mol%) were placed in a Schlenk tube, which was evacuated and backfilled with argon. The solvent mixture DMF/piperidine (4:1, 5 mL) and DBU (12 μL, 0.080 mmol, 2.0 equ.) were added under argon. The mixture was stirred at room temperature for 1.5 hours and its color turned from blue to green. The solvent was removed under vacuum and the crude residue was purified by column chromatography (weakly acidic alumina, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane/ethanol 99.5:0.5 then 99:1 then 98.5:1.5). The third band (blue-green) was collected, evaporated to dryness and dissolved in the solvent mixture dichloromethane/ethanol (4:1, 10mL). Addition of 30 mL cyclohexane precipitated a dark green powder of **24** (27.9 mg, 0.022 mmol, 55%).

(ii) Deprotection of [Ru(tpy)(thd)(TMSeptyd)] (20) and coupling with [Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)] (18):

Potassium carbonate (84 mg, 0.61 mmol, 2.1 equ.) was added to a solution of [Ru(tpy)(thd)(TMSeptyd)] (211 mg, 0.289 mmol) in 35 mL of methanol previously degassed with argon. The mixture was stirred under argon at 40°C for 2.5 hours and then evaporated to dryness. The obtained blue residue of [Ru(tpy)(thd)(epcyd)] was used without further purification. It was dissolved in the solvent mixture DMF/piperidine (4:1, 25 mL) and added under argon to a Schlenk tube charged

Experimental part

mmol, 1.3 equ.) were added and the solution was stirred at 40°C while bubbling oxygen for several minutes. The solution turned from yellow to green. [Ru(tpy)(thd)(epcyd)] (70 mg, 0.11 mmol) was added and the mixture was stirred at 40°C with oxygen bubbling for 3 hours and then evaporated to dryness. The crude was adsorbed on alumina and purified by column chromatography (weakly acidic alumina, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane/ethanol 99:1 then 98.5:1.5) which yielded a dark green powder of **25** (33 mg, 0.025 mmol, 47%).

(ii) Deprotection of [Ru(tpy)(thd)(TMSeptyd)] and homocoupling:

To a solution of [Ru(tpy)(thd)(TMSeptyd)] (299 mg, 0.409 mmol) in 35 mL of methanol previously degassed with argon was added potassium carbonate (125 mg, 0.904 mmol, 2.2 equ.). The mixture was stirred under argon at 40°C for 2.5 hours and then evaporated to dryness to yield a blue residue of [Ru(tpy)(thd)(epcyd)], which was kept under argon and used without further purification. A three-necked round bottom flask equipped with an adaptor connected to an oxygen source was charged with CuCl (18 mg, 0.18 mmol, 44 mol%). Pyridine (10 mL) and DBU (123 μ L, 0.82 mmol, 2.0 equ.) were added and the mixture was warmed to 40°C and vigorously stirred while bubbling oxygen. The initially yellow solution turned green after several minutes and the blue residue of [Ru(tpy)(thd)(epcyd)], previously prepared and dissolved in 15 mL pyridine, was added. The reaction mixture was stirred at 40°C with oxygen bubbling. Additional reactants were added after 2 hours (42 mol% of CuCl and 1.0 equ. of DBU) and after 3 hours (17 mol% of CuCl and 1.0 equ. of DBU). After 4 hours of stirring, the mixture was evaporated to dryness under vacuum. The green residue was adsorbed on alumina and purified by column chromatography (weakly acidic alumina, solvent: dichloromethane, eluent: dichloromethane/ethanol 99.5:0.5 then 99:1). The second band (dark green) was collected, evaporated to dryness and redissolved in the solvent mixture dichloromethane/ethanol (4:1, 50mL). Addition of 150 mL cyclohexane precipitated a dark green powder of **25** (180 mg, 0.137 mmol, 67%).

Mass spectroscopy (ES, CH₃CN) m/z: 1317.7 [M+H]⁺ (calc. 1317.4); 800.5 [Ru(tpy)(thd)(bcpdaH)+H]⁺ (calc. 800.2); 659.2 [M+2H]²⁺ (calc. 659.2); 546.5 [Ru(tpy)(thd)(HCN)+H]⁺ (calc. 546.2).

2D NMR COSY 45 (¹H-¹H), HMQC (¹H-¹³C) and HMBC (¹H-¹³C).

¹H NMR (CD₂Cl₂/CD₃OD, 4:1) δ : 8.61 (4H, d, J=5.4 Hz, H₆); 8.21 (4H, d, J=8.1 Hz, H₃); 8.13 (4H, d, J=8.0 Hz, H_{3'}); 7.89 (4H, ddd, J₁=8.1 Hz, J₂=7.5 Hz, J₃=1.5 Hz, H₄); 7.59 (2H, t, J=8.0 Hz, H_{4'}); 7.52 (4H, ddd, J₁=7.5 Hz, J₂=5.4 Hz, J₃=1.2 Hz, H₅); 7.05 (4H, d, J=8.4 Hz, H_m); 6.29 (4H, d, J=8.4 Hz, H_o); 5.65 (2H, s, H_c); 1.54 (18H, s, H_{e'}); 0.48 (18H, s, H_{a'}).

¹³C NMR (CD₂Cl₂/CD₃OD, 4:1) δ : 197.1 (C_b); 197.0 (C_d); 161.0 (C_{2'}); 159.8 (C₂); 153.9 (C_f); 150.8 (C₆); 135.5 (C₄); 133.1 (C_m); 127.6 (C_{4'}); 126.2 (C₅); 124.6 (C_NCN); 121.6 (C₃); 120.4 (C_{3'}); 118.6 (C_o); 109.6 (C_p); 89.0 (C_c); 82.7 (C_g); 72.2 (C_h); 41.6 (C_e); 40.3 (C_a); 28.7 (C_{e'}); 27.6 (C_{a'}).

Elemental analysis Ru₂C₇₀H₆₈N₁₀O₄(H₂O)_{0.7} Calc. C, 63.3; H, 5.3; N, 10.5.
Found C, 63.3; H, 5.3; N, 10.5.

IR ν /cm⁻¹ 2164s (NCN); 2135s (C \equiv C).

UV-Vis-near IR CH₂Cl₂, λ in nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ in L.mol⁻¹.cm⁻¹): 278 (69), 318 (62), 408 (70), 570 (13).

Cyclic voltammetry (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAH, 0.1 V.s⁻¹, vs. SCE): E_{1/2}(Ru^{II}/Ru^{III}) = 0.23 V.

References

- [1] Sullivan, B.P., Calvert, J.M. and Meyer, T.J. "Cis-Trans Isomerism in (trpy)(PPh₃)RuCl₂. Comparisons between the Chemical and Physical Properties of a Cis-Trans Isomeric Pair." *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, (5), 1404-1407.
- [2] Coulson, D.R. *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121-124.
- [3] Richardson, D.E. and Taube, H. "Determination of E₂^o-E₁^o in multistep charge transfer by stationary-electrode pulse and cyclic voltammetry: application to binuclear ruthenium amines", *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, (4), 1278-1285.
- [4] Krejčík, M., Danek, M. and Hartl, F. "Simple construction of an infrared optically transparent thin-layer electrochemical cell. Applications to the redox reactions of ferrocene, Mn₂(CO)₁₀ and Mn(CO)₃(3,5-di-*t*-butyl-catecholate)", *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *317*, 179-187.
- [5] Mabbs, F.E. and Machin, D.J. *Magnetism and Transition Metal Complexes*. Chapman and Hall ed., London, 1973.
- [6] Duisenberg, A.J.M. "Reflections on Area Detectors", Utrecht, 1998.
- [7] Beurskens, P.T., Beurskens, G., de Gelder, R., Garcia-Granda, S., Gould, R.O., Israel, R. and Smits, J.M.M., *The DIRDIF-99 program system*, University of Nijmegen, The Netherlands, 1999.
- [8] Mackay, S., Gilmore, C.J., Edwards, C., Stewart, N. and Shankland, K. *maXus Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures.*, Japan & the University of Glasgow, Nonius, The Netherlands, MacScience, 1999.
- [9] Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis, M. and Montgomery, J.A. "General Atomic and Molecular Electronic-Structure System", *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, (11), 1347-1363.
- [10] Becke, A.D. "Density-Functional Thermochemistry. 3.The Role of Exact Exchange", *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, (7), 5648-5652.
- [11] Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G. "Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density", *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, (2), 785-789.
- [12] Cundari, T.R. and Stevens, W.J. "Effective Core Potential Methods for the Lanthanides", *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, (7), 5555-5565.
- [13] Stevens, W.J., Basch, H. and Krauss, M. "Compact Effective Potentials and Efficient Shared-Exponent Basis-Sets for the 1st-Row and 2nd-Row Atoms", *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, (12), 6026-6033.
- [14] Stevens, W.J., Krauss, M., Basch, H. and Jasien, P.G. "Relativistic Compact Effective Potentials and Efficient, Shared-Exponent Basis-Sets for the 3rd-Row, 4th-Row and 5th-Row Atoms", *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, (2), 612-630.
- [15] Rappe, A.K., Casewit, C.J., Colwell, K.S., Goddard III, W.A. and Skiff, W.M. "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations", *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, (25), 10024-10035.
- [16] Sondaz, E., Gourdon, A., Launay, J.-P. and Bonvoisin, J. "(Bipyridine)(terpyridine)(4-iodophenylcyanamide)ruthenium(II) complex: crystallography, electronic absorption spectroscopy, cyclic voltammetry and EPR measurements", *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316*, 79-88.
- [17] Aquino, M.A.S., Lee, F.L., Gabe, E.J., Bensimon, C., Greedan, J.E. and Crutchley, R.J. "Superexchange metal-metal coupling in dinuclear pentaammineruthenium complexes incorporating a 1,4-dicyanamidobenzene dianion bridging ligand", *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, (13), 5130-5140.
- [18] Aquino, M.A.S., White, C.A., Bensimon, C., Greedan, J.E. and Crutchley, R.J. "A pentaammineruthenium(III) dimer with the novel bridging ligand 4,4'-dicyanamidobiphenyl dianion", *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, (11), 2201-2208.
- [19] MacBride, J.A.H. and Wade, K. "Convenient preparation of di- and tri-ethynylbenzenes by cleavage of 2-hydroxy-2-methylbut-3-yn-4-ylbenzenes with water miscible reagents", *Synth. Commun.* **1996**, *26*, (12), 2309-2316.
- [20] Kobayashi, E., Jiang, J. and Furukawa, J. "Novel Conjugated Polymer Containing Anthracene Backbone: Addition Polymers of 1,4-Benzenedithiol with 9,10-Diethynylanthracene and Its Conductivity", *Polym. J.* **1990**, *22*, (3), 266-273.
- [21] Dudd, L., Hart, M., Ring, D., Sondaz, E., Bonvoisin, J. and Coppel, Y. "(Terpyridine)(acetylacetonate)ruthenium(II) complex with a zwitterionic form of phosphoniophenylcyanamide ligand", *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, *6*, 1400-1405.

Abréviations

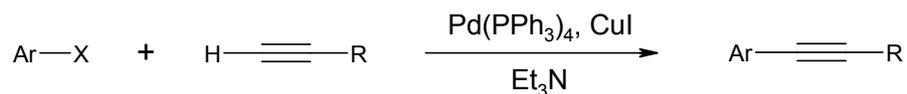
acacH :	Acétylacétone
ACN :	Acétonitrile
adpc :	4,4'-azodi(phénylcyanamido)
bcpa ²⁻ :	Bis(4-cyanamidophényl)acétylène
bcpda ²⁻ :	Bis(4-cyanamidophényl)diacétylène
bcpea ²⁻ :	9,10-bis(4-cyanamidophényléthynyl)anthracène
bcpeb ²⁻ :	1,4-bis(4-cyanamidophényléthynyl)benzène
bpy :	2,2'-bipyridine
CCM :	Chromatographie sur Couche Mince
Cp :	η^5 -cyclopentadiényle
COSY :	Correlation Spectroscopy
DBU:	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
dcbp ²⁻ :	4,4'-dicyanamidobiphényle
DCI:	Desorption Chemical Ionization
DCM :	Dichlorométhane
DCNQI :	N,N'-dicyanoquinonediimine
DFT :	Density Functional Theory
dicyd ²⁻ :	1,4-dicyanamidobenzène
DMF:	Diméthylformamide
DMSO :	Diméthylsulfoxyde
dppf :	1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène
EI:	Electron Ionization
epcyd ⁻ :	4-éthynylphénylcyanamide
EPR :	Electron Paramagnetic Resonance
ES:	Electrospray
FAB :	Fast Atom Bombardment
Fc :	Ferrocène
HMBC :	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
hmbpcyd ⁻ :	4-(3-hydroxy-3-méthylbutynyl)phénylcyanamide
HMQC :	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence

HOMO :	Highest Occupied Molecular Orbital
Ipcyd ⁻ :	4-iodophénylcyanamide
LMCT :	Ligand to Metal Charge Transfer
LUMO :	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MLCT :	Metal to Ligand Charge Transfer
MS :	Mass Spectroscopy
NIR :	Near Infrared
NOESY :	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
pcyd ⁻ :	Phénylcyanamide
PIR :	Proche Infrarouge
pp :	2-phénylpyridine
PPh ₄ cyd :	4-(triphénylphosphonio)phénylcyanamide
py :	Pyridine
pyz :	Pyrazine
RF :	Rapport Frontal
RHF :	Restricted Hartree Fock
RMN :	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE :	Résonance Paramagnétique Nucléaire
SCE :	Saturated Calomel Electrode
SOMO :	Singly Occupied Molecular Orbital
SQUID :	Superconducting Quantum Interference Device
STM :	Scanning Tunneling Microscopy
TBAH :	Tétra- <i>n</i> -butylammonium hexafluorophosphate
TDDFT :	Time-Dependant Density Functional Theory
thdH :	2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione
THF :	Tétrahydrofurane
TMSepcyd :	Triméthylsilyléthynylphénylcyanamide
tpy :	2,2':6',2''-terpyridine
tppy :	4'- <i>p</i> -tolyl-2,2':6',2''-terpyridine
UHF :	Unrestricted Hartree Fock

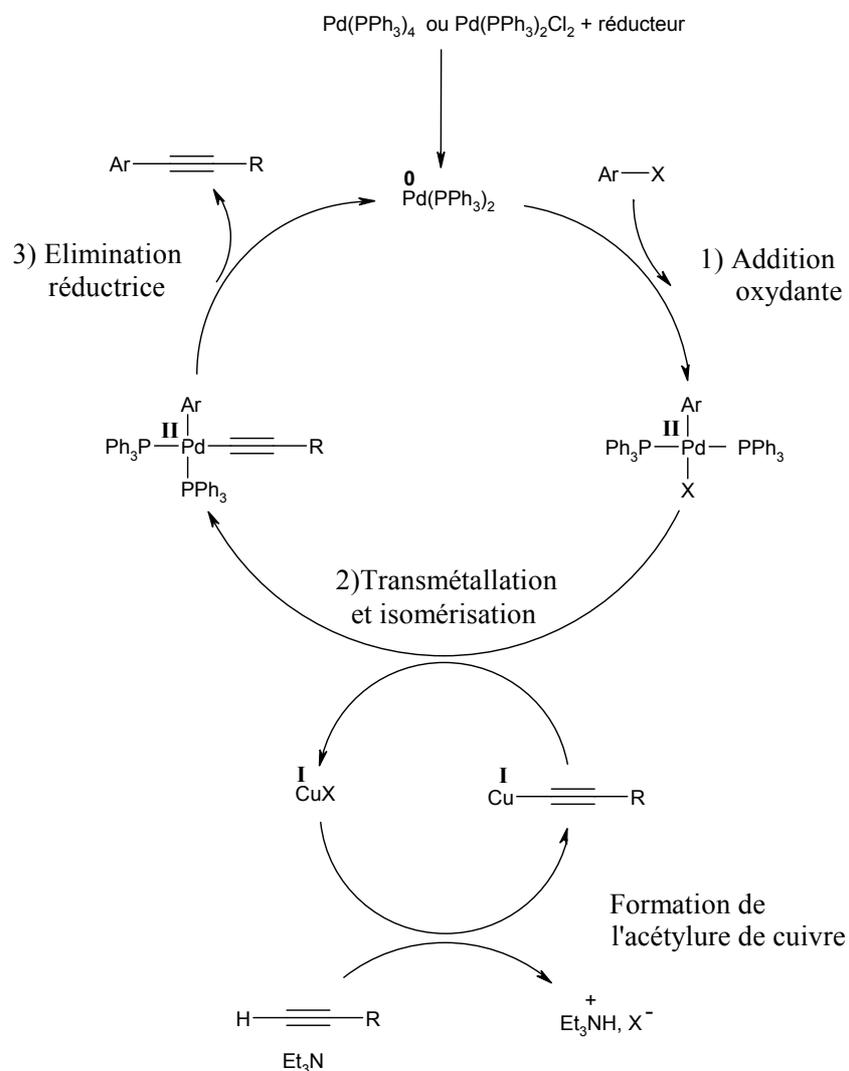
Annexe I : Réactions de couplage

A- Réaction de couplage croisé de type Sonogashira

Bilan :



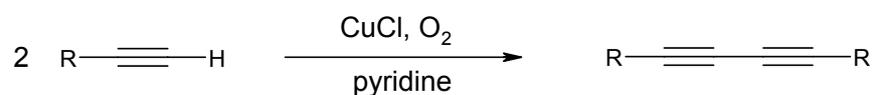
Mécanisme proposé :



[1] Sonogashira, K., Tohda, Y. and Hagihara, N. "A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines", *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, (50), 4467-4470.

B- Réaction d'homocouplage de type Glaser

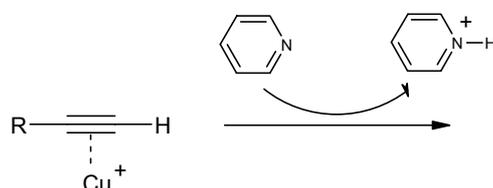
Bilan :



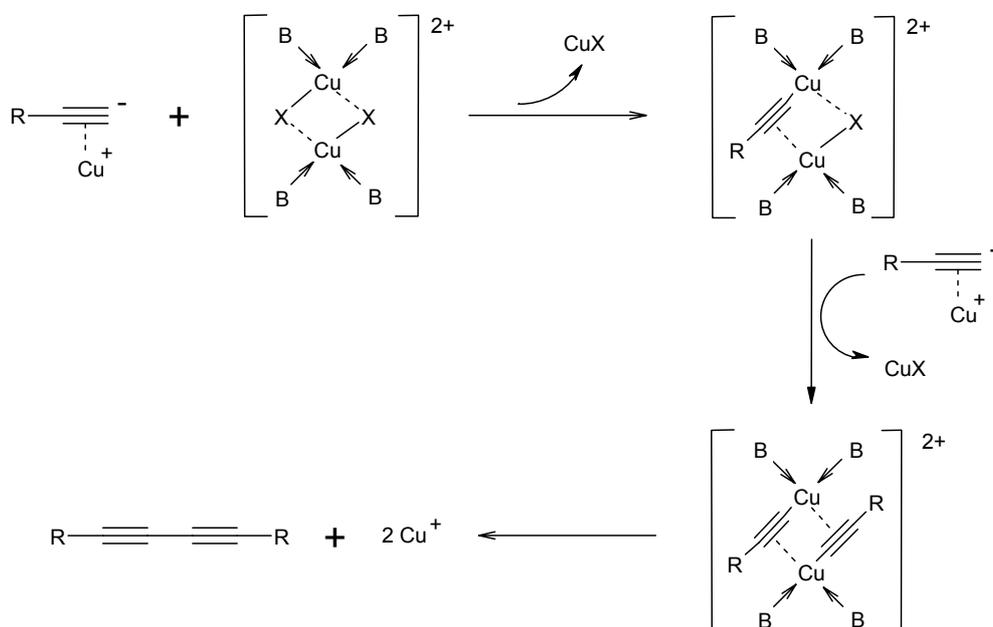
Mécanisme proposé:

Le mécanisme est assez complexe et dépend beaucoup des conditions opératoires. Le plus communément admis reste celui proposé par Bohlmann et coll. [2] en 1964.

L'activation de l'alcyne par formation d'un complexe π avec le cuivre (I) facilite sa déprotonation et la formation de l'acétylure de cuivre (I) :



Dans le mécanisme proposé, on passe par un complexe dinucléaire d'acétylure de cuivre (II) :



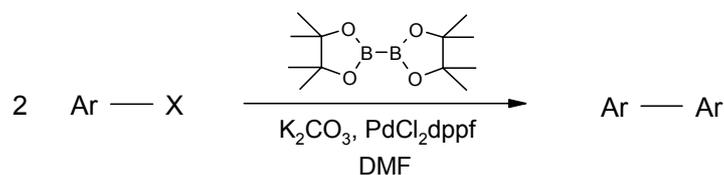
Ici B = pyridine, X = Cl.

Le dioxygène permet ici de régénérer le cuivre (II) par oxydation du cuivre (I).

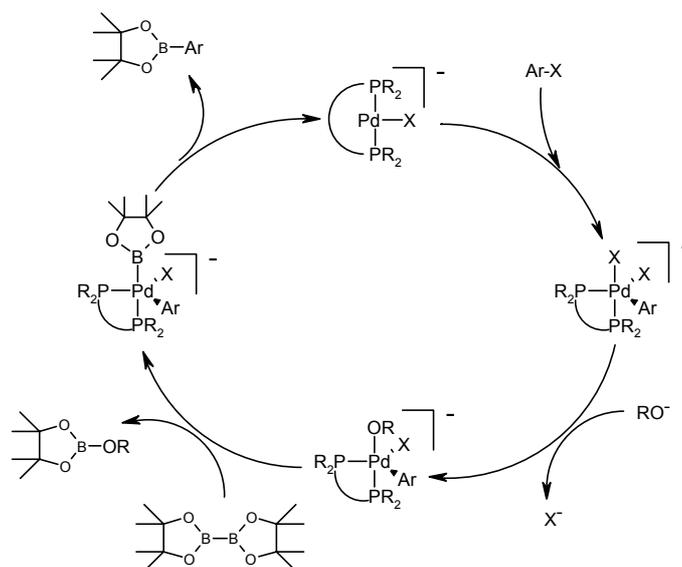
[2] Siemsen, P., Livingston, R.C. and Diederich, F. "Acetylenic Coupling: A Powerful Tool in Molecular Construction", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2632-2657.

C- Réaction de couplage croisé de type Suzuki

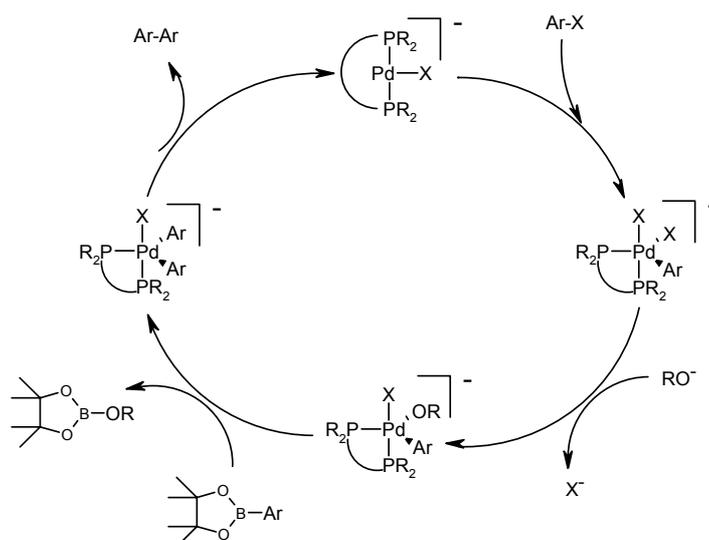
Bilan :



Formation de l'ester arylboronique :



Formation du biaryle :



- [3] Nising, C.F., Schmid, U.K., Nieger, M. and Bräse, S. "A New Protocol for the One-Pot Synthesis of Symmetrical Biaryls", *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6830-6833.

Annexe II : Structures RX

A- Structure RX du complexe $[Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)]$ (13)

Tableau AII-1: Données cristallographiques et paramètres d'affinement pour le complexe 13.

Formula	$C_{32}H_{29}N_5O_3Ru \cdot H_2O$	$\mu(MoK\alpha)$ (mm^{-1})	0.500
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	650.7	$2\theta_{max}$ ($^\circ$)	26.0
Crystal System	monoclinic	Total number of reflections	6847
Space Group	$P2_1/n$	Number of unique reflections with $I > 3\sigma(I)$	1526
a (\AA)	17.642(5)	Absorption correction	multi-scan
b (\AA)	9.634(2)	$T_{min/max}$	0.538/1.261
c (\AA)	20.063(7)	R_f	0.040
β ($^\circ$)	92.65(3)	R_w	0.113
V (\AA^3)	3406.3(2)	Goodness-of-fit	1.087
Z	4	Temperature (K)	298
ρ_{calc} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.269		

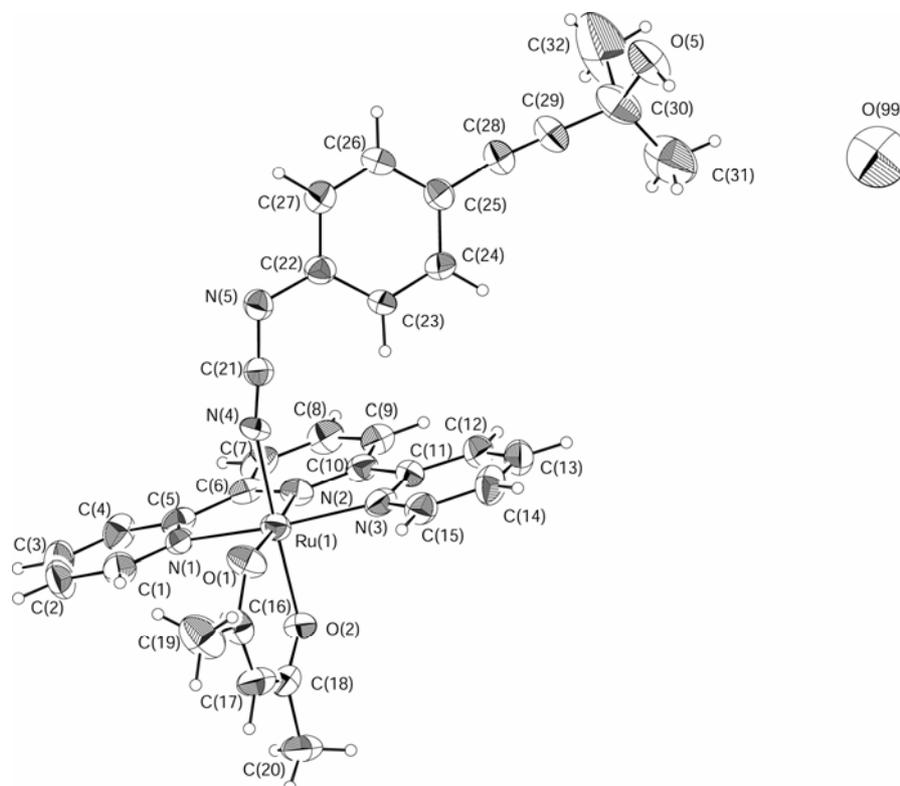


Figure AII-1 : Dessin ORTEP du complexe $[Ru(tpy)(acac)(hmbpcyd)] \cdot H_2O$ (13) avec la numérotation des atomes. Les ellipsoïdes représentent 30% de probabilité.

Annexe II

Tableau AII-2: Principales longueurs de liaisons (Å) pour le complexe 13.

Ru(1)-O(1)	2.107(5)	Ru(1)-O(2)	2.059(5)
Ru(1)-N(1)	2.077(6)	Ru(1)-N(2)	1.939(6)
Ru(1)-N(3)	2.081(7)	Ru(1)-N(4)	2.060(6)
N(4)-C(21)	1.115(9)	N(5)-C(21)	1.332(10)
N(5)-C(22)	1.416(9)	C(28)-C(29)	1.188(11)

Tableau AII-3: Principaux angles de liaison (°) pour le complexe 13.

O(1)-Ru(1)-O(2)	91.4(2)	O(1)-Ru(1)-N(1)	97.1(3)
O(1)-Ru(1)-N(2)	176.3(3)	O(1)-Ru(1)-N(3)	103.0(3)
O(1)-Ru(1)-N(4)	87.4(2)	O(2)-Ru(1)-N(1)	87.5(2)
O(2)-Ru(1)-N(2)	91.2(2)	O(2)-Ru(1)-N(3)	91.4(2)
O(2)-Ru(1)-N(4)	177.1(2)	N(1)-Ru(1)-N(2)	80.4(3)
N(1)-Ru(1)-N(3)	159.9(3)	N(1)-Ru(1)-N(4)	95.3(2)
N(2)-Ru(1)-N(3)	79.6(3)	N(2)-Ru(1)-N(4)	90.2(2)
N(3)-Ru(1)-N(4)	86.3(2)	Ru(1)-N(4)-C(21)	163.6(6)
N(4)-C(21)-N(5)	176.2(9)	C(21)-N(5)-C(22)	114.2(6)

B- Structure RX du complexe [Ru(tpy)(acac)(epcyd)] (14)

Tableau AII-4: Données cristallographiques et paramètres d'affinement pour le complexe 14.

Formula	C ₂₉ H ₂₃ N ₅ O ₂ Ru•C ₂ H ₆ OS	μ(MoKα) (mm ⁻¹)	0.633
Formula weight (g.mol ⁻¹)	652.7	2θ _{max} (°)	27.5
Crystal System	monoclinic	Total number of reflections	6453
Space Group	P2 ₁ /c	Number of unique reflections with I > 2σ(I)	3644
a (Å)	12.784(2)	Absorption correction	multi-scan
b (Å)	23.878(5)	T _{min/max}	0.433/1.091
c (Å)	10.093(2)	R _f	0.058
β (°)	103.44(2)	R _w	0.119
V (Å ³)	2996.5(9)	Goodness-of-fit	1.016
Z	4	Temperature (K)	298
ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	1.447		

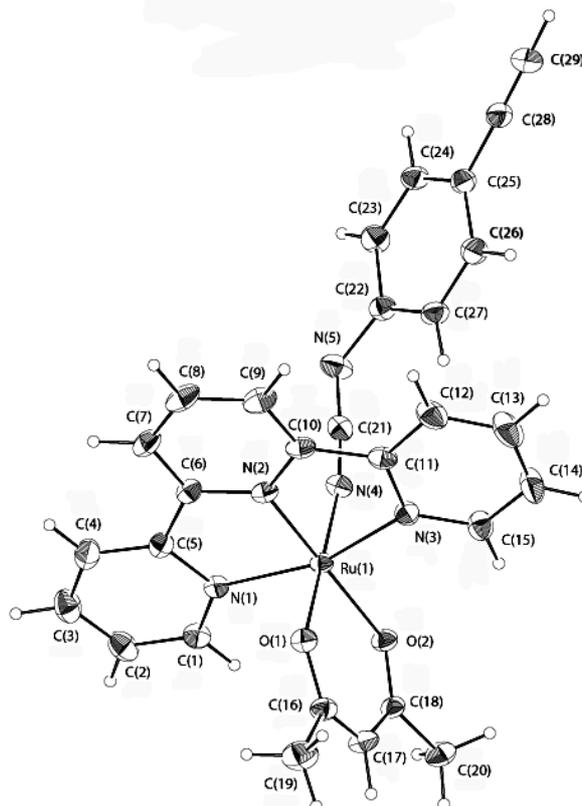


Figure AII-2 : Dessin ORTEP du complexe $[Ru(tpy)(acac)epcyd] \cdot DMSO$ (**14**) avec la numérotation des atomes. La molécule de solvant a été omise par souci de clarté. Les ellipsoïdes représentent 30% de probabilité.

Tableau AII-5: Principales longueurs de liaisons (Å) pour le complexe **14**.

Ru(1)-O(1)	2.068(3)	Ru(1)-O(2)	2.089(3)
Ru(1)-N(1)	2.058(4)	Ru(1)-N(2)	1.930(4)
Ru(1)-N(3)	2.062(4)	Ru(1)-N(4)	2.038(5)
N(4)-C(21)	1.162(7)	N(5)-C(21)	1.299(7)
N(5)-C(22)	1.400(7)	C(28)-C(29)	1.188(8)

Tableau AII-6: Principaux angles de liaison (°) pour le complexe **14**.

O(1)-Ru(1)-O(2)	90.3(2)	O(1)-Ru(1)-N(1)	88.1(2)
O(1)-Ru(1)-N(2)	88.5(2)	O(1)-Ru(1)-N(3)	91.8(2)
O(1)-Ru(1)-N(4)	179.8(2)	O(2)-Ru(1)-N(1)	100.1(2)
O(2)-Ru(1)-N(2)	178.6(2)	O(2)-Ru(1)-N(3)	99.1(2)
O(2)-Ru(1)-N(4)	89.9(2)	N(1)-Ru(1)-N(2)	80.6(2)
N(1)-Ru(1)-N(3)	160.8(2)	N(1)-Ru(1)-N(4)	92.0(2)
N(2)-Ru(1)-N(3)	80.2(2)	N(2)-Ru(1)-N(4)	91.3(2)
N(3)-Ru(1)-N(4)	88.1(2)	Ru(1)-N(4)-C(21)	158.4(4)
N(4)-C(21)-N(5)	174.1(6)	C(21)-N(5)-C(22)	117.1(5)

C- Structure RX du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-dicyd})][PF_6]_2$ $([22][PF_6]_2)$

Tableau AII-7: Données cristallographiques et paramètres d'affinement pour le complexe $[22][PF_6]_2$.

Formula	$C_{60}H_{64}F_{12}N_{10}O_4P_2Ru_2$	$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm^{-1})	0.499
Formula weight ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1481.3	$2\theta_{\text{max}}$ ($^\circ$)	28.0
Crystal System	monoclinic	Total number of reflections	17767
Space Group	C2/c	Number of unique reflections with $I > 2\sigma(I)$	4313
a (Å)	27.246(2)	Absorption correction	multi-scan
b (Å)	30.008(2)	$T_{\text{min/max}}$	0.615/0.917
c (Å)	20.150(2)	R_f	0.067
β ($^\circ$)	107.96(1)	R_w	0.174
V (Å^3)	15672(2)	Goodness-of-fit	0.902
Z	8	Temperature (K)	298
ρ_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.256		

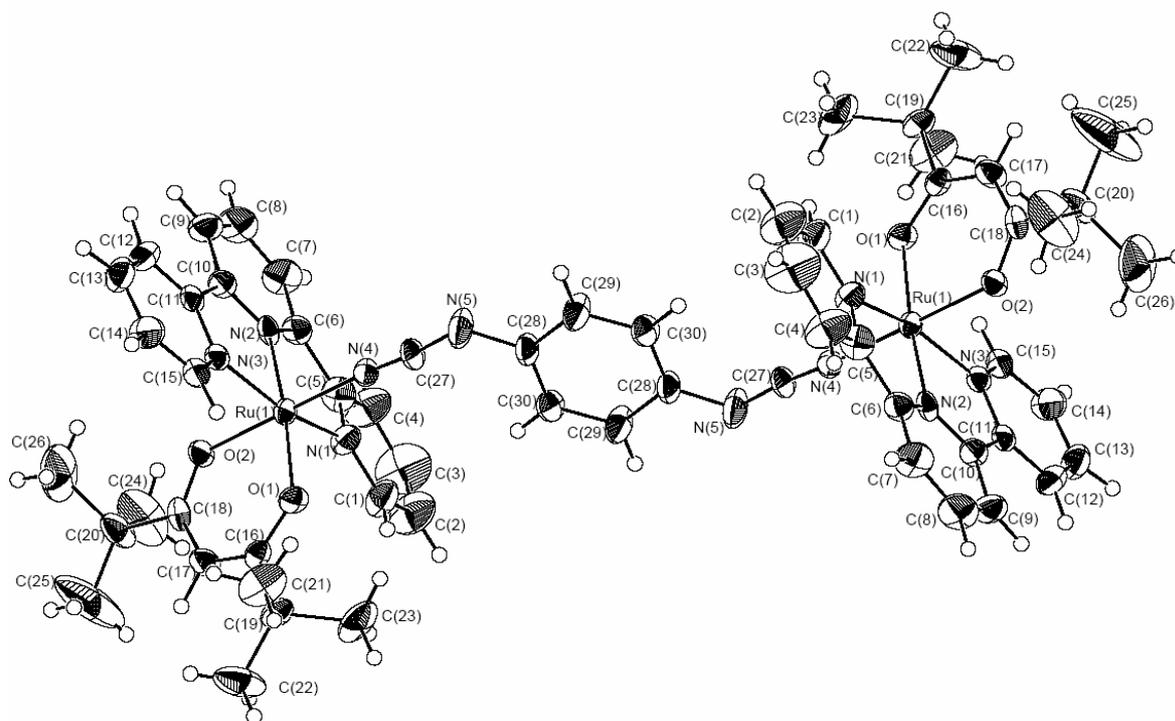


Figure AII-3 : Dessin ORTEP du conformère A du complexe dinucléaire $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-dicyd})][PF_6]_2$ ($[22][PF_6]_2$) avec la numérotation des atomes.

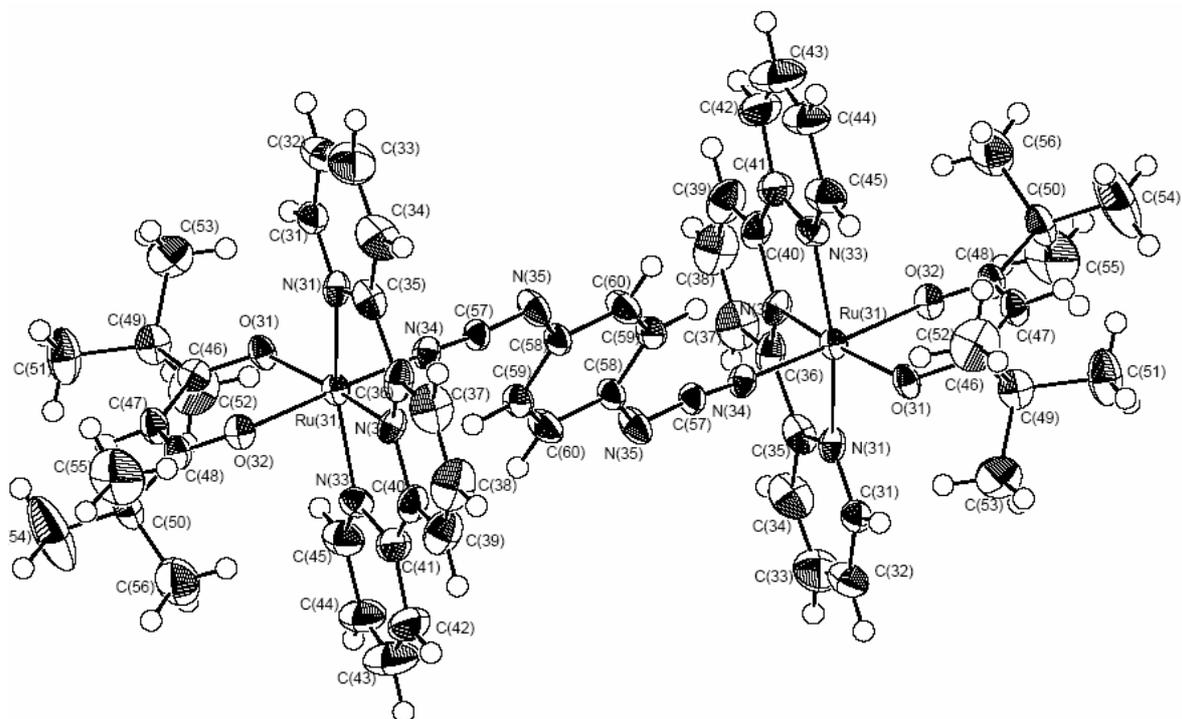


Figure AII-4 : Dessin ORTEP du conformère **B** du complexe dinucléaire $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-dicyd})][PF_6]_2$ ($[22][PF_6]_2$) avec la numérotation des atomes.

Tableau AII-8 : Principales longueurs de liaison (Å) pour le complexe $[22][PF_6]_2$.

Ru(1)-N(1)	2.099(7)	Ru(31)-N(31)	2.069(6)
Ru(1)-N(2)	1.977(6)	Ru(31)-N(32)	1.946(6)
Ru(1)-N(3)	2.062(6)	Ru(31)-N(33)	2.051(7)
Ru(1)-N(4)	1.967(6)	Ru(31)-N(34)	1.969(6)
Ru(1)-O(1)	2.053(5)	Ru(31)-O(31)	2.057(5)
Ru(1)-O(2)	2.024(5)	Ru(31)-O(32)	2.039(5)
N(4)-C(27)	1.150(8)	N(34)-C(57)	1.154(8)
N(5)-C(27)	1.280(9)	N(35)-C(57)	1.286(9)
N(5)-C(28)	1.334(10)	N(35)-C(58)	1.352(9)
C(28)-C(29)	1.410(10)	C(58)-C(59)	1.419(10)
C(28)-C(30)	1.396(11)	C(58)-C(60)	1.401(10)
C(29)-C(30)	1.360(11)	C(59)-C(60)	1.346(10)

Annexe II

Tableau AII-9: Principaux angles de liaison (°) pour [22][PF₆]₂.

N(1)-Ru(1)-N(2)	79.8(3)	N(31)-Ru(31)-N(32)	79.6(3)
N(1)-Ru(1)-N(3)	160.6(3)	N(31)-Ru(31)-N(33)	160.5(3)
N(1)-Ru(1)-N(4)	93.0(3)	N(31)-Ru(31)-N(34)	90.7(2)
N(1)-Ru(1)-O(1)	100.8(3)	N(31)-Ru(31)-O(31)	98.4(2)
N(1)-Ru(1)-O(2)	88.0(2)	N(31)-Ru(31)-O(32)	92.4(2)
N(2)-Ru(1)-N(3)	80.8(3)	N(32)-Ru(31)-N(33)	80.9(3)
N(2)-Ru(1)-N(4)	96.3(2)	N(32)-Ru(31)-N(34)	98.1(3)
N(2)-Ru(1)-O(1)	174.4(2)	N(32)-Ru(31)-O(31)	172.1(2)
N(2)-Ru(1)-O(2)	84.9(2)	N(32)-Ru(31)-O(32)	83.8(2)
N(3)-Ru(1)-N(4)	90.9(2)	N(33)-Ru(31)-N(34)	91.1(2)
N(3)-Ru(1)-O(1)	98.3(2)	N(33)-Ru(31)-O(31)	101.0(2)
N(3)-Ru(1)-O(2)	88.5(2)	N(33)-Ru(31)-O(32)	86.4(2)
N(4)-Ru(1)-O(1)	89.3(2)	N(34)-Ru(31)-O(31)	89.5(2)
N(4)-Ru(1)-O(2)	178.5(2)	N(34)-Ru(31)-O(32)	176.6(2)
O(1)-Ru(1)-O(2)	89.5(2)	O(31)-Ru(31)-O(32)	88.7(2)
Ru(1)-N(4)-C(27)	174.1(7)	Ru(31)-N(34)-C(57)	173.3(6)
N(4)-C(27)-N(5)	174.0(10)	N(34)-C(57)-N(35)	173.2(8)
N(5)-C(28)-C(29)	119.2(8)	N(35)-C(58)-C(59)	124.0(6)
N(5)-C(28)-C(30)	122.6(7)	N(35)-C(58)-C(60)	118.4(7)
C(27)-N(5)-C(28)	124.4(8)	C(57)-N(35)-C(58)	124.0(7)
C(28)-C(29)-C(30)	121.9(8)	C(58)-C(59)-C(60)	119.3(7)
C(28)-C(30)-C(29)	119.9(7)	C(58)-C(60)-C(59)	123.2(8)
C(29)-C(28)-C(30)	118.2(7)	C(59)-C(58)-C(60)	117.5(7)

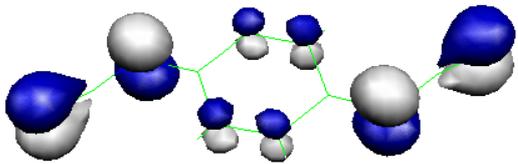
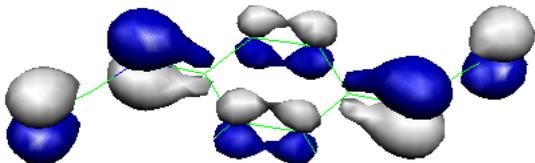
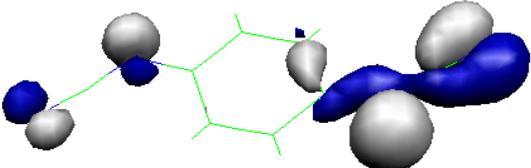
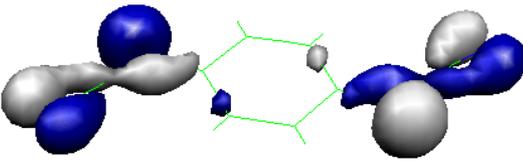
Annexe III : Calculs DFT – Représentation des orbitales

Représentation des orbitales du ligand dicyd²⁻ (4²⁻).

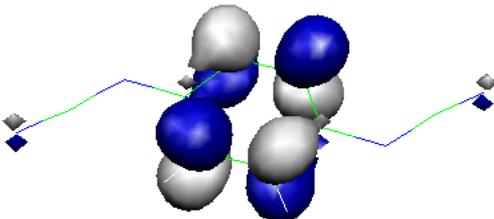
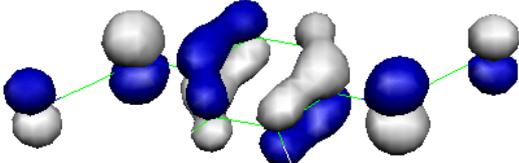
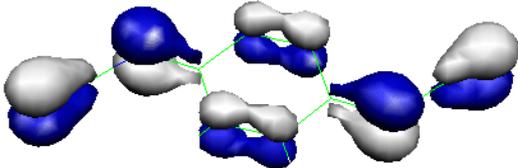
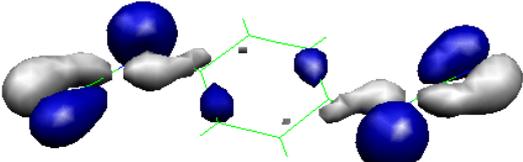
30 (LUMO) E = 0.2483 ua	29 (HOMO) E = 0.1083 ua
28 (HOMO-1) E = 0.0525 ua	27 (HOMO-2) E = 0.0355 ua

Représentation des orbitales du ligand dicyd⁻ (4⁻).

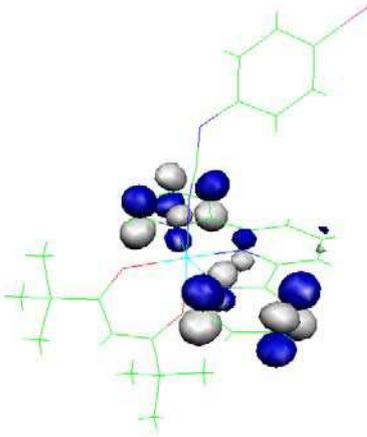
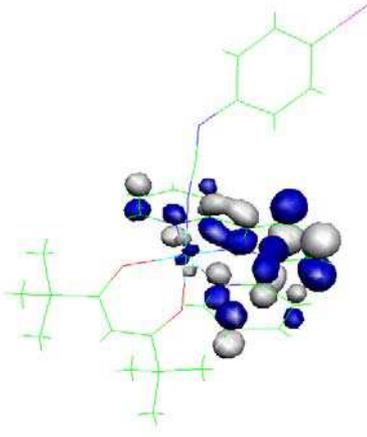
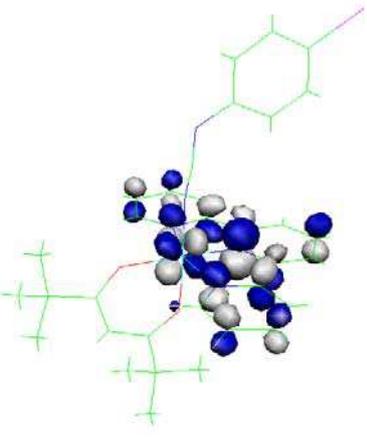
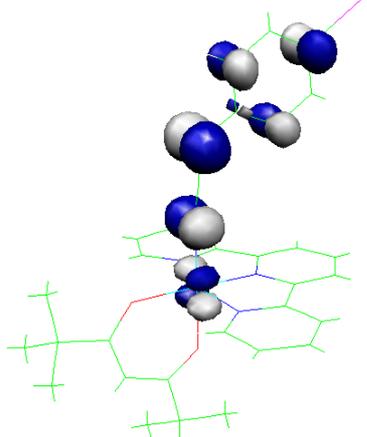
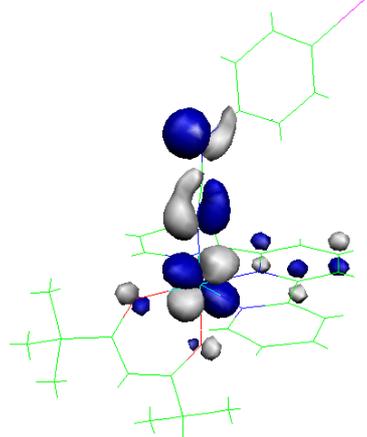
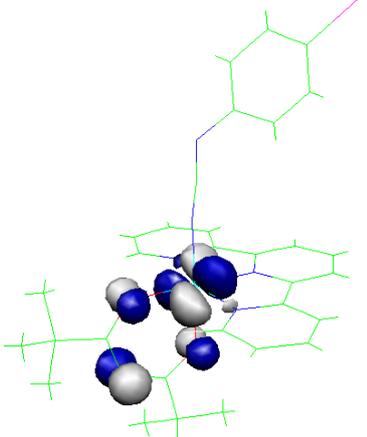
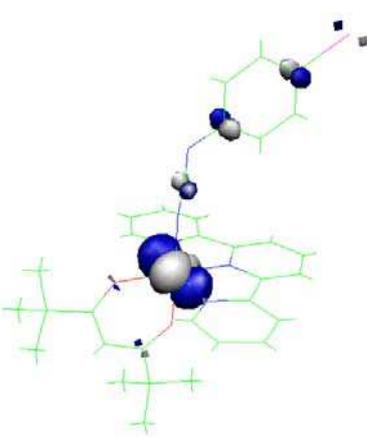
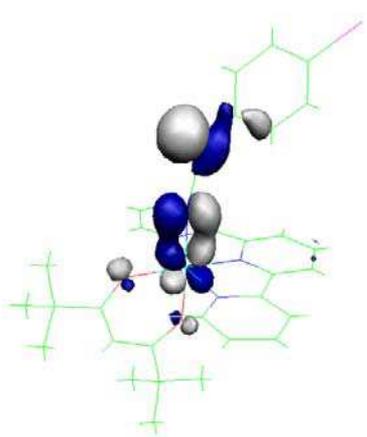
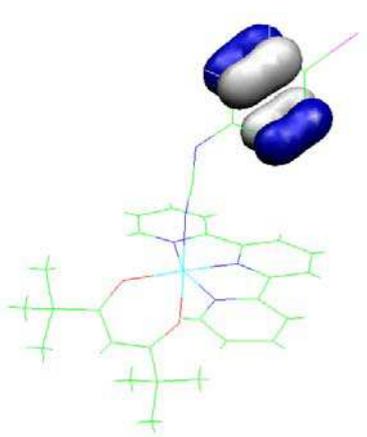
30 (LUMO) α E = 0.0896 ua	30 (LUMO) β E = 0.1000 ua
29 (SOMO) α E = -0.0658 ua	29 (SOMO) β E = -0.0014 ua

28 (HOMO) α E = -0.1329 ua	28 (HOMO) β E = -0.0972 ua
	
27 (HOMO-1) α E = -0.1376 ua	27 (HOMO-1) β E = -0.1308 ua
	

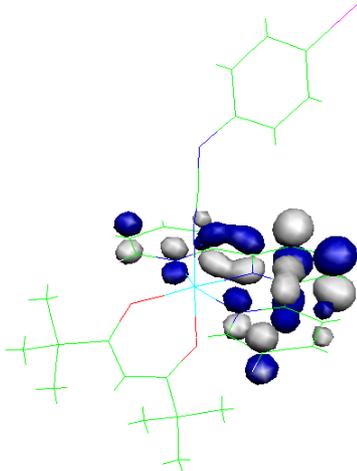
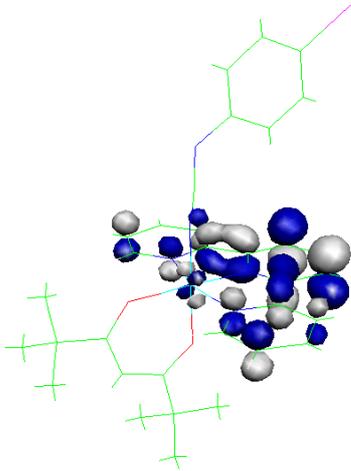
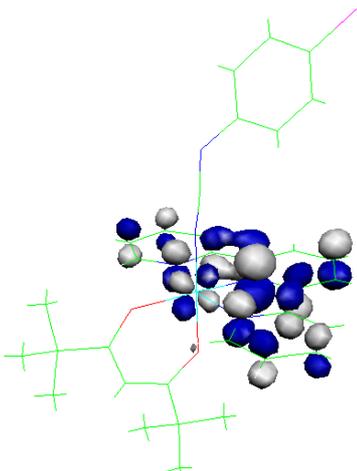
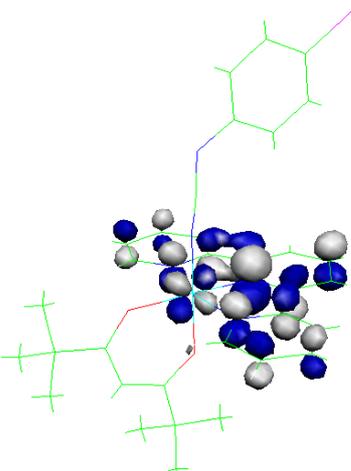
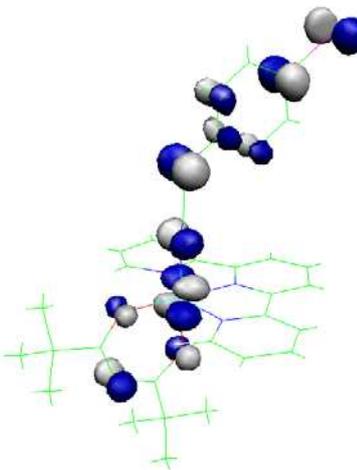
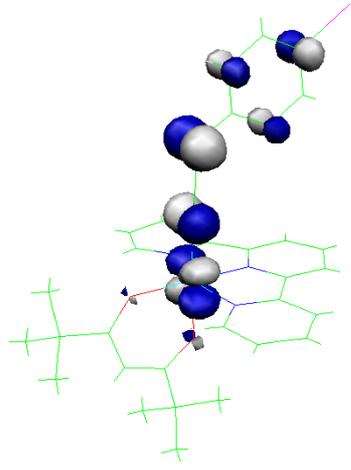
Représentation des orbitales du ligand dicyd⁰ (4⁰).

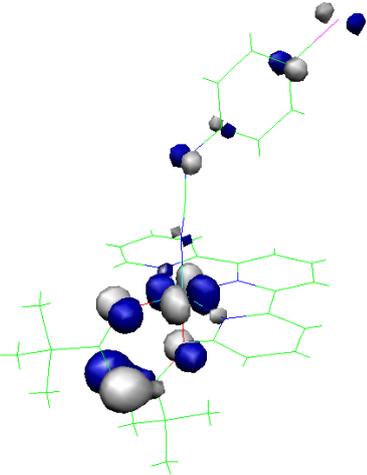
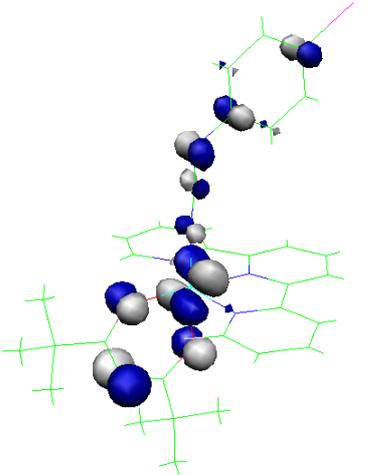
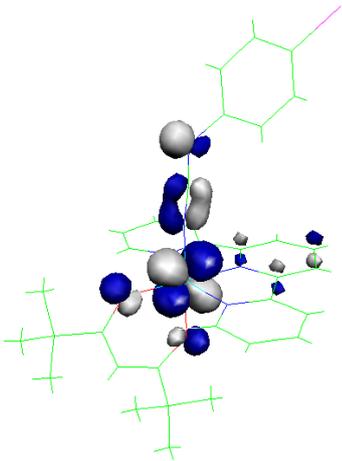
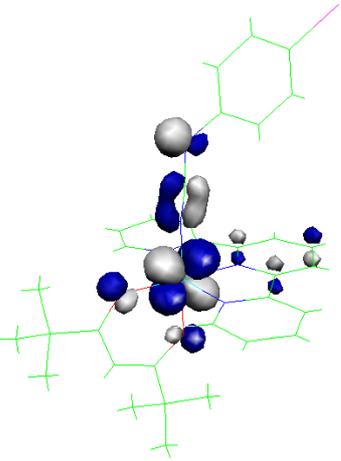
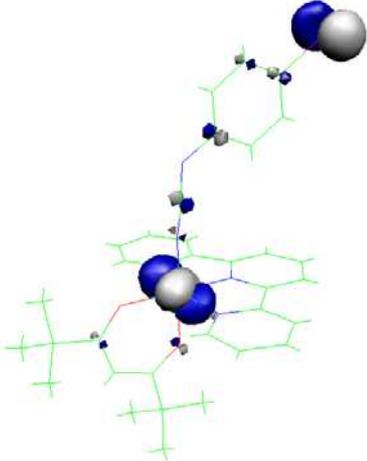
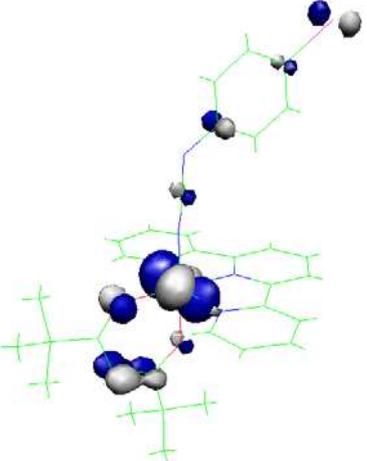
30 (LUMO+1) E = -0.0677 ua	29 (LUMO) E = -0.1780 ua
	
28 (HOMO) E = -0.2886 ua	27 (HOMO-1) E = -0.3048 ua
	

Représentation des orbitales du complexe $[Ru(tpy)(thd)(lpcyd)]$ (**18**).

116 (LUMO+2) E = -0.0548 ua	115 (LUMO+1) E = -0.0891 ua	114 (LUMO) E = -0.0906 ua
		
113 (HOMO) E = -0.1513 ua	112 (HOMO-1) E = -0.1817 ua	111 (HOMO-2) E = -0.1909 ua
		
110 (HOMO-3) E = -0.2028 ua	109 (HOMO-4) E = -0.2254 ua	108 (HOMO-5) E = -0.2270 ua
		

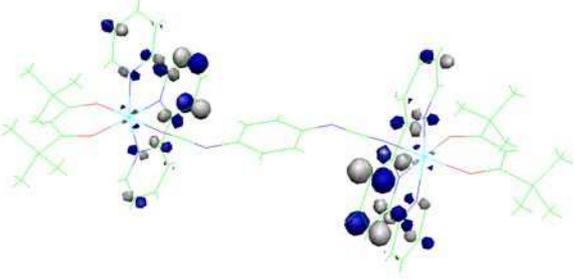
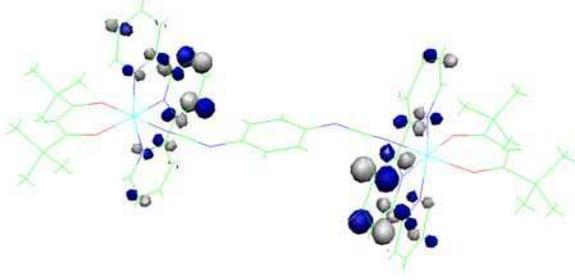
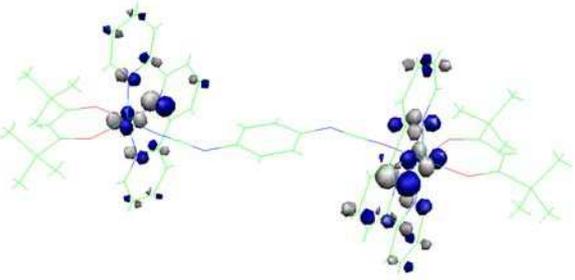
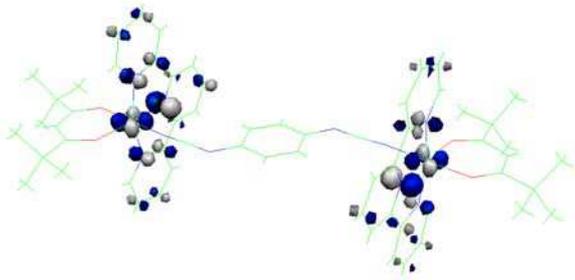
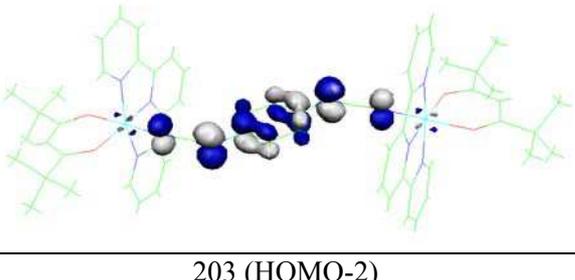
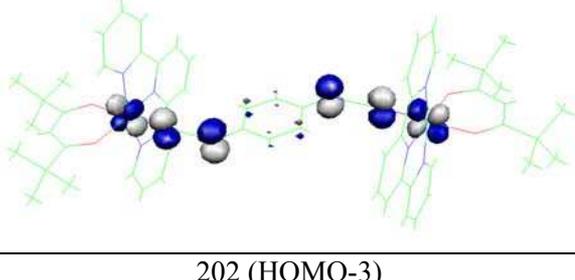
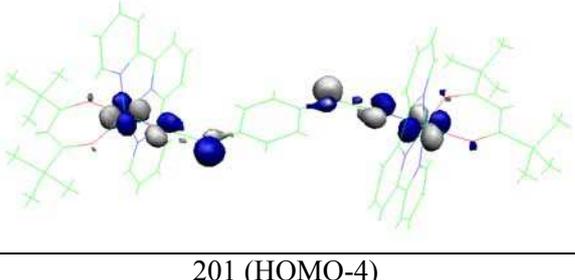
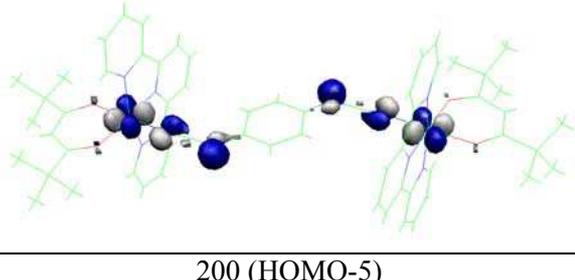
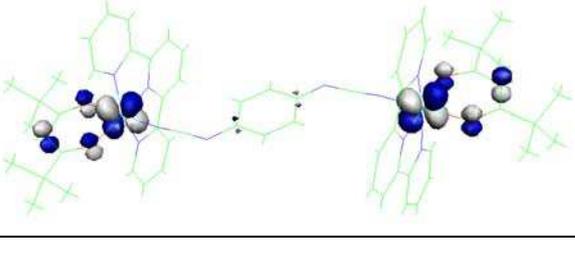
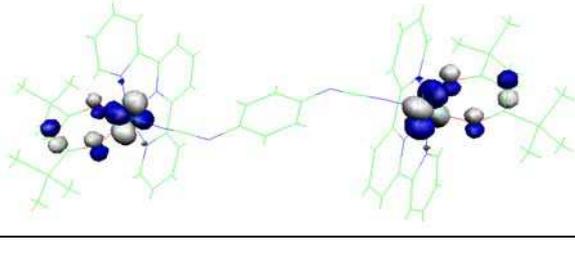
Représentation des orbitales du complexe $[Ru(tpy)(thd)(lpcyd)]^+$ (18^+).

115 (LUMO+1) α E = -0.1875 ua	115 (LUMO+1) β E = -0.1862 ua
	
114 (LUMO) α E = -0.1915 ua	114 (LUMO) β E = -0.1911 ua
	
113 (SOMO) α E = -0.2915 ua	113 (SOMO) β E = -0.2272 ua
	

112 (HOMO) α E = -0.3013 ua	112 (HOMO) β E = -0.2888 ua
	
111 (HOMO-1) α E = -0.3017 ua	111 (HOMO-1) β E = -0.2950 ua
	
110 (HOMO-2) α E = -0.3224 ua	110 (HOMO-2) β E = -0.3058 ua
	

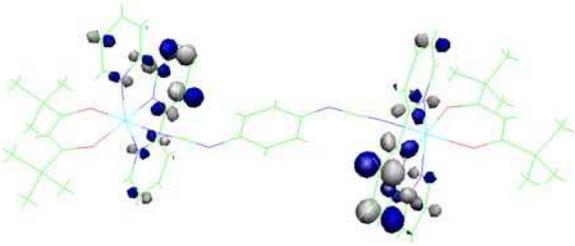
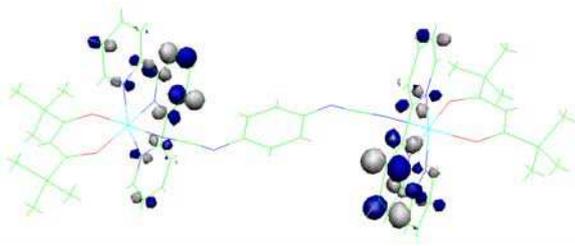
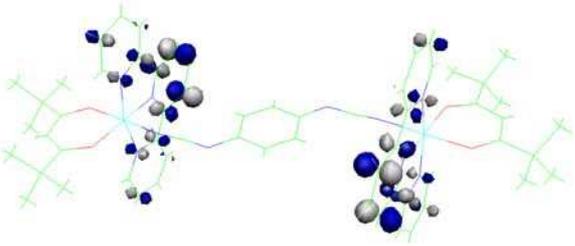
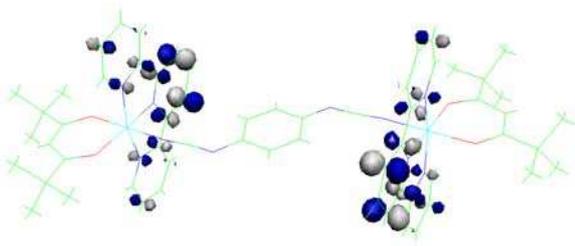
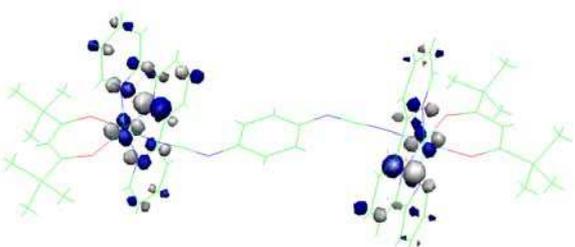
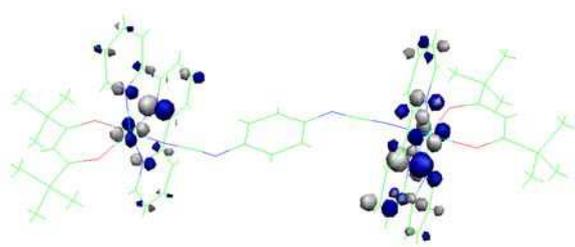
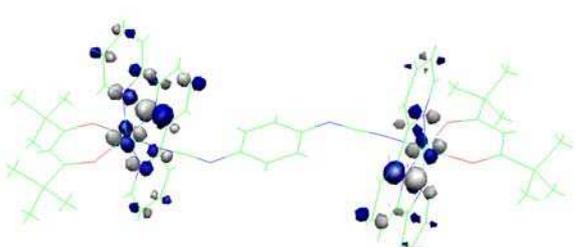
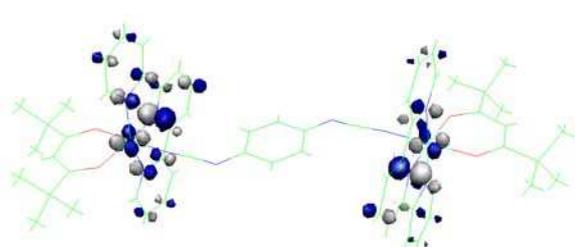
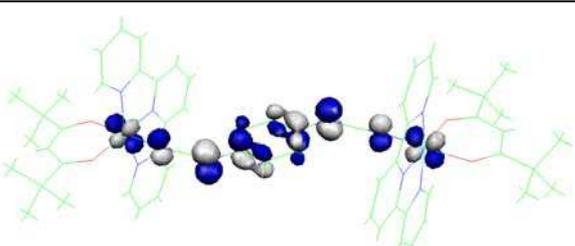
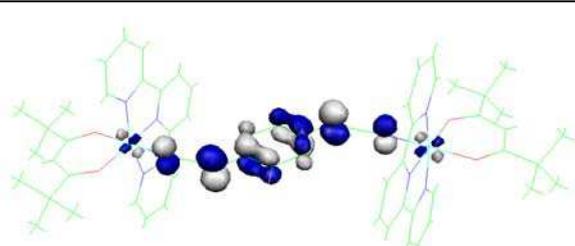
Annexe III

Représentation des orbitales du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-dicyd)]$ (22).

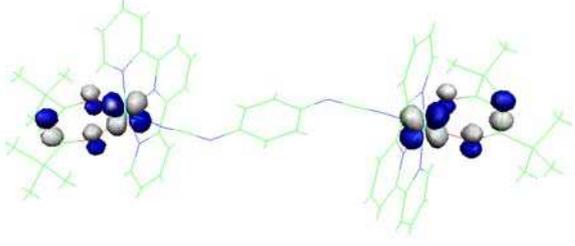
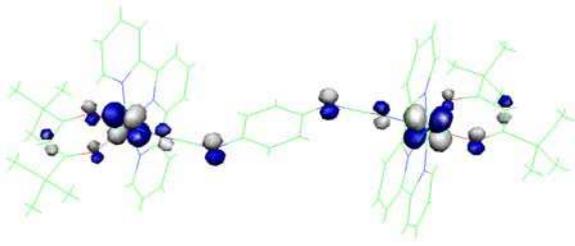
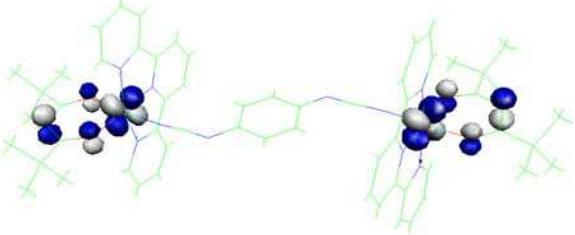
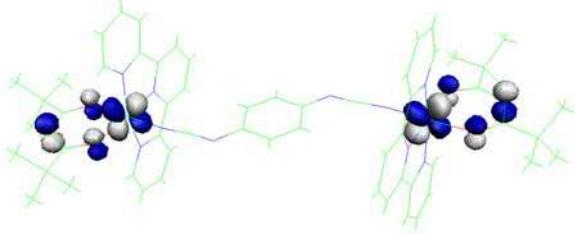
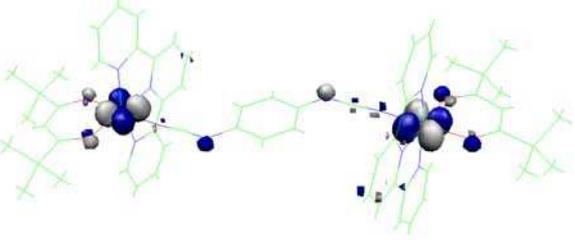
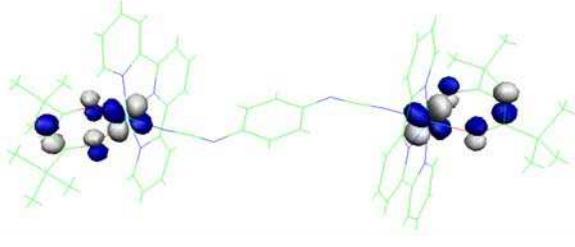
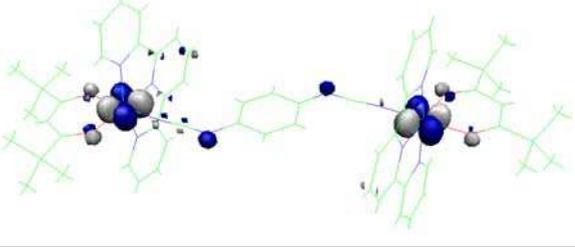
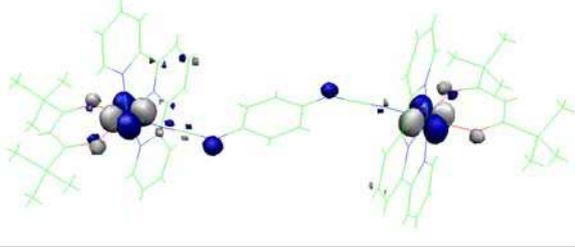
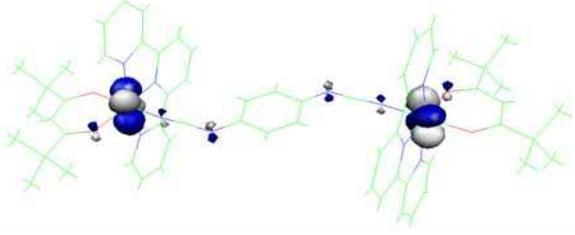
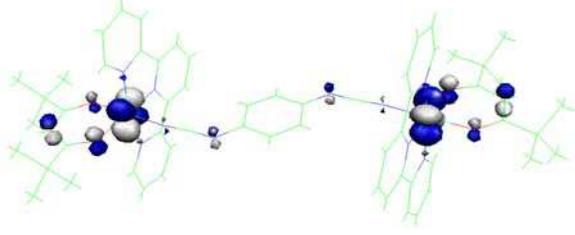
209 (LUMO+3) E = -0.0740 ua	208 (LUMO+2) E = -0.0747 ua
	
207 (LUMO+1) E = -0.0762 ua	206 (LUMO) E = -0.0762 ua
	
205 (HOMO) E = -0.1050 ua	204 (HOMO-1) E = -0.1518 ua
	
203 (HOMO-2) E = -0.1627 ua	202 (HOMO-3) E = -0.1629 ua
	
201 (HOMO-4) E = -0.1763 ua	200 (HOMO-5) E = -0.1809 ua
	

Annexe III

Représentation des orbitales du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu-dicyd)]^+$ (22^+).

209 (LUMO+3) α E = -0.1499 ua	209 (LUMO+3) β E = -0.1495 ua
	
208 (LUMO+2) α E = -0.1500 ua	208 (LUMO+2) β E = -0.1498 ua
	
207 (LUMO+1) α E = -0.1525 ua	207 (LUMO+1) β E = -0.1524 ua
	
206 (LUMO) α E = -0.1525 ua	206 (LUMO) β E = -0.1524 ua
	
205 (SOMO) α E = -0.2294 ua	205 (SOMO) β E = -0.1755 ua
	

Annexe III

<p>204 (HOMO) α E = -0.2488 ua</p>	<p>204 (HOMO) β E = -0.2405 ua</p>
	
<p>203 (HOMO-1) α E = -0.2535 ua</p>	<p>203 (HOMO-1) β E = -0.2503 ua</p>
	
<p>202 (HOMO-2) α E = -0.2538 ua</p>	<p>202 (HOMO-2) β E = -0.2523 ua</p>
	
<p>201 (HOMO-3) α E = -0.2539 ua</p>	<p>201 (HOMO-3) β E = -0.2524 ua</p>
	
<p>200 (HOMO-4) α E = -0.2623 ua</p>	<p>200 (HOMO-4) β E = -0.2568 ua</p>
	

Annexe III

Représentation des orbitales du complexe $[\{Ru(tpy)(thd)\}_2(\mu\text{-dicyd})]^{2+}$ (22^{2+} , singulet à couche fermée).

209 (LUMO+4) E = -0.2258 ua	208 (LUMO+3) E = -0.2259 ua
207 (LUMO+2) E = -0.2301 ua	206 (LUMO+1) E = -0.2301 ua
205 (LUMO) E = -0.2877 ua	204 (HOMO) E = -0.3244 ua
203 (HOMO-1) E = -0.3331 ua	202 (HOMO-2) E = -0.3393 ua
201 (HOMO-3) E = -0.3394 ua	200 (HOMO-4) E = -0.3446 ua

Annexe IV : Représentation des molécules

Ligands phénylcyanamides anioniques

Dérivés de l'anthracène

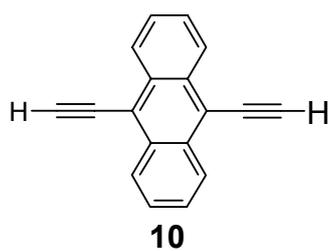
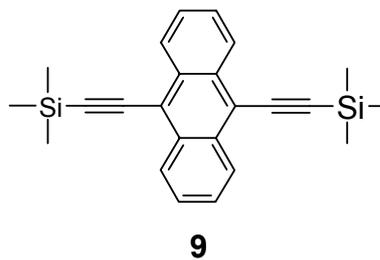
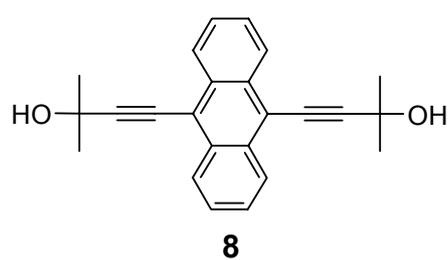
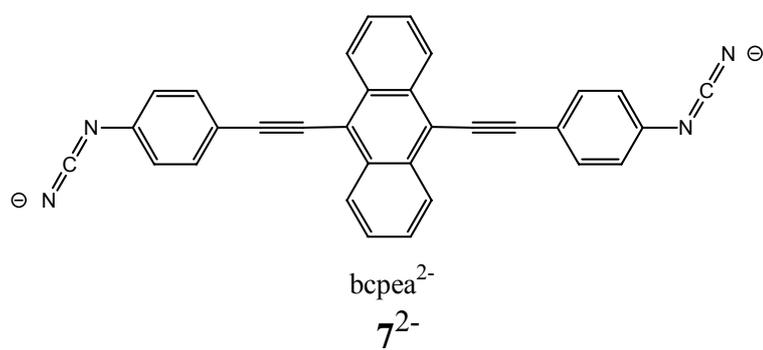
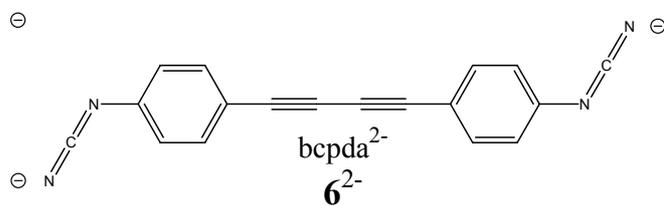
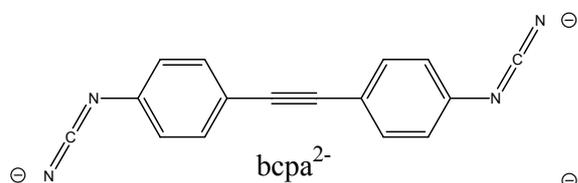
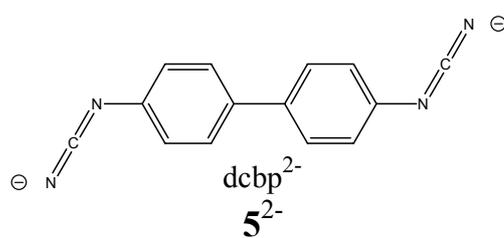
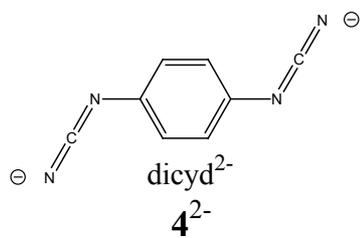
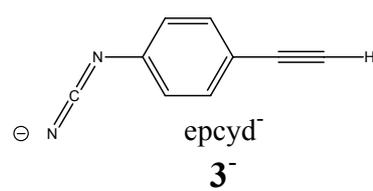
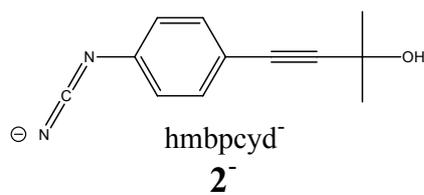
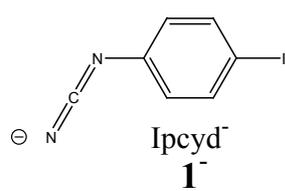
***Complexes mononucléaires et dinucléaires de la série
[Ru(tpy)(acac)]***

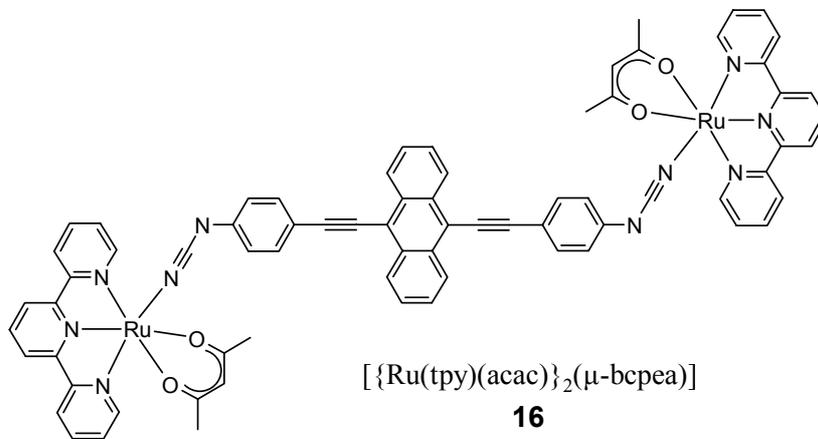
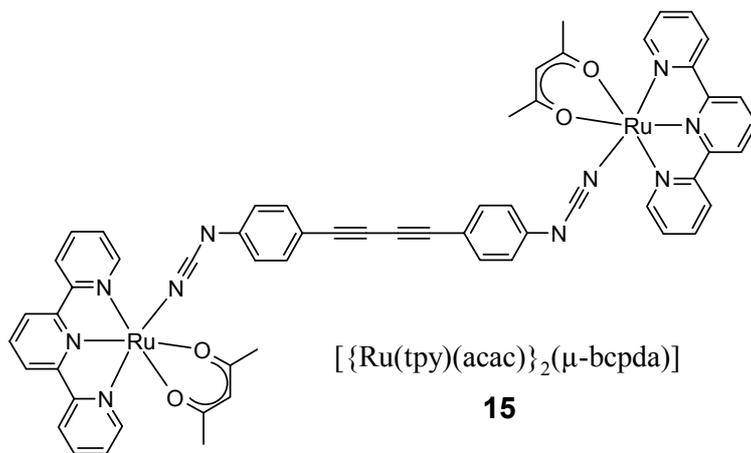
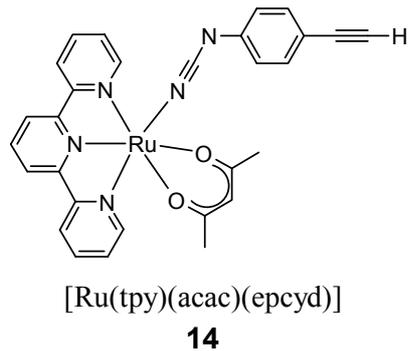
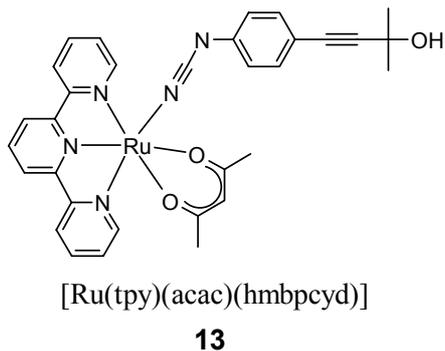
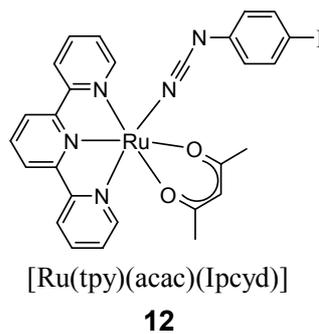
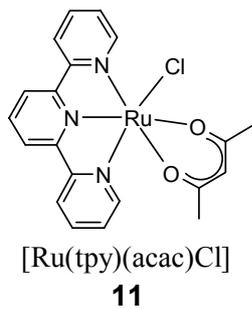
Complexes mononucléaires et dinucléaires de la série [Ru(tpy)(thd)]

Ligands phénylcyanamides anioniques (1-7)

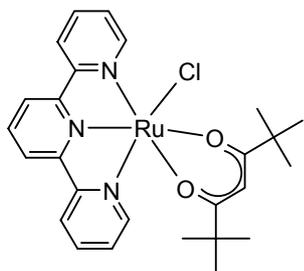
Dérivés de l'anthracène (8-10)

***Complexes mononucléaires et dinucléaires de la série
[Ru(tpy)(acac)] (11-16)***



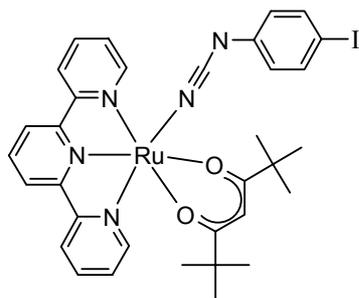


***Complexes mononucléaires et dinucléaires de la série [Ru(tpy)(thd)]
(17-26)***



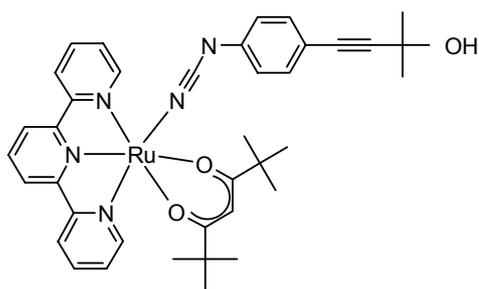
[Ru(tpy)(thd)Cl]

17



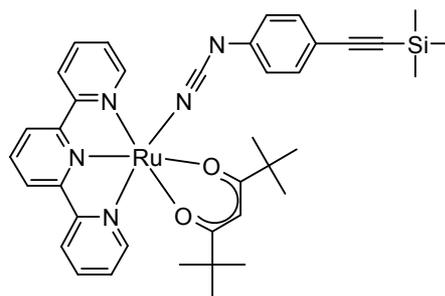
[Ru(tpy)(thd)(Ipcyd)]

18



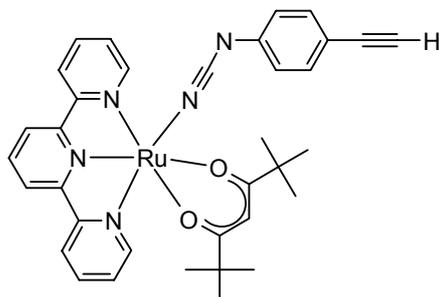
[Ru(tpy)(thd)(hmbpcyd)]

19



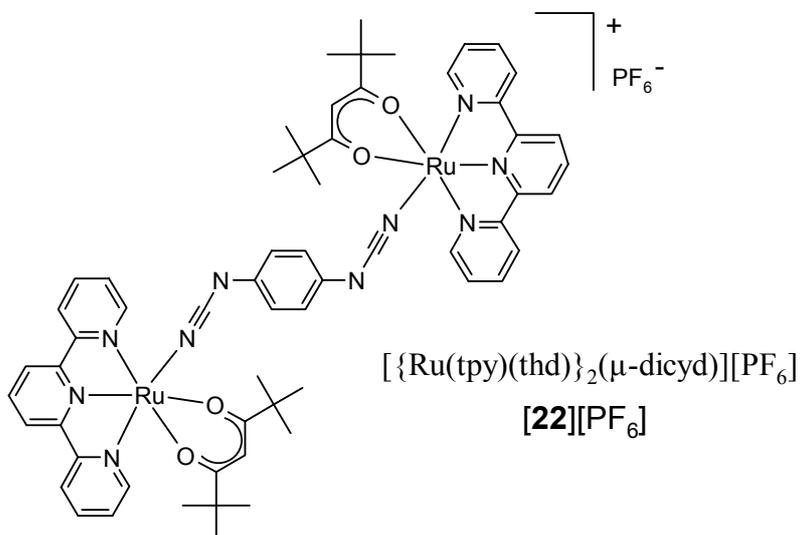
[Ru(tpy)(thd)(TMSeptyd)]

20



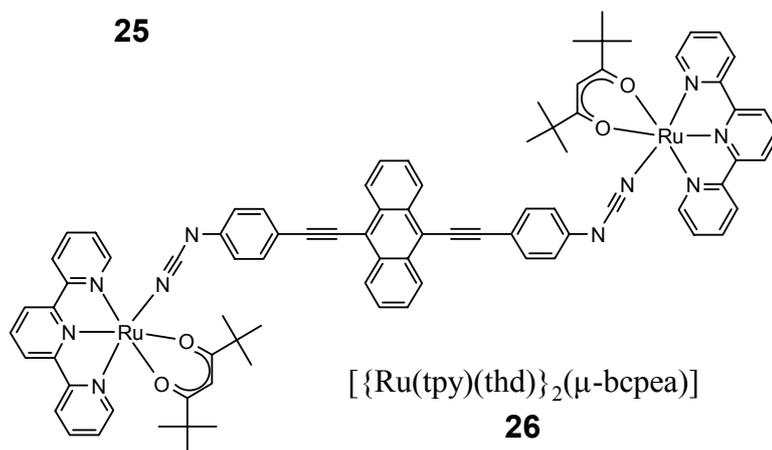
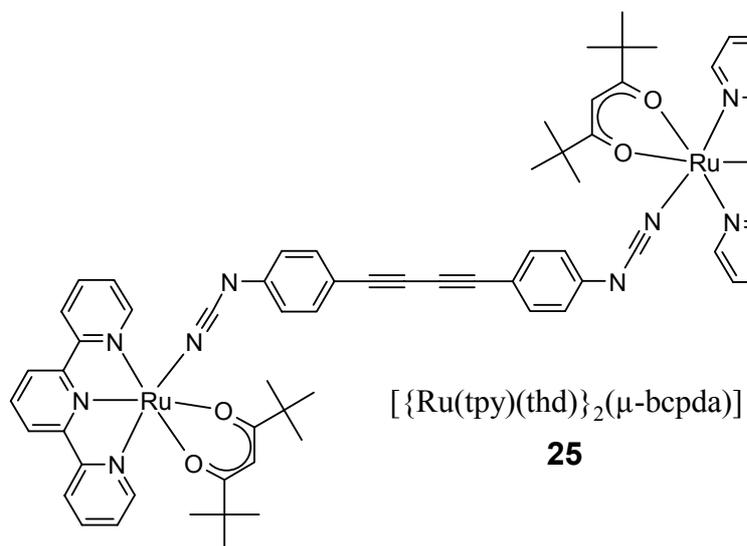
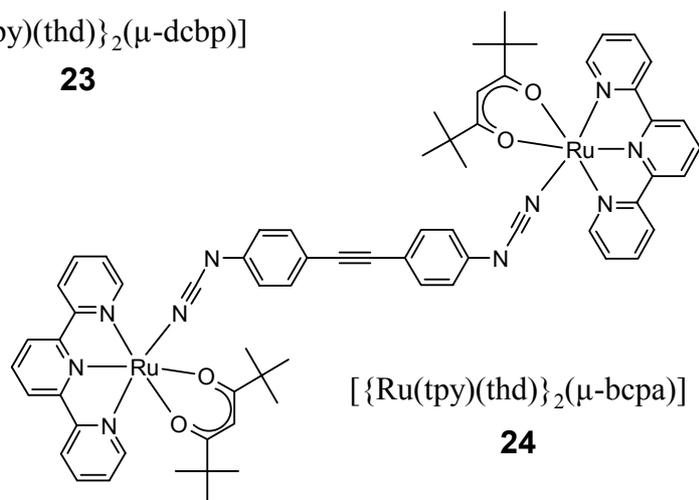
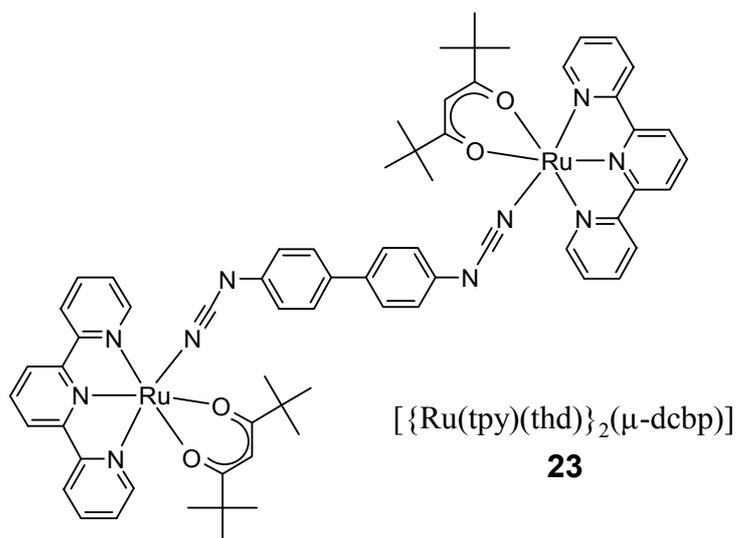
[Ru(tpy)(thd)(epcyd)]

21



[{Ru(tpy)(thd)}₂(μ-dicyd)][PF₆]

[22][PF₆]



UNIVERSITE PAUL SABATIER

Thèse d'Université, spécialité Chimie Moléculaire

Soutenue le 30 juin 2006

Muriel FABRE

Complexes dinucléaires Ruthénium-cyanamides : composés modèles pour l'étude de la communication électronique à longue distance

Une famille de complexes dinucléaires [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-L})$] (où tpy = 2,2'-6',2''-terpyridine, thd = 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate et L est un ligand pontant symétrique de type phénylcyanamide), choisis comme modèles pour l'étude de la communication électronique à longue distance, a été synthétisée par des méthodes modernes de couplage. Les études expérimentales et théoriques effectuées sur le complexe le plus court de cette famille ont mis en lumière la non-innocence du ligand dicyanamidobenzène. Pour les quatre autres complexes - dont la distance métal-métal varie entre 16,0 et 25,1 Å - les paramètres de couplages électroniques et magnétiques, dans les formes à valence mixte $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ et homovalentes paramagnétiques $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ respectivement, ont pu être déterminés. On retrouve une décroissance exponentielle de ces deux paramètres avec la distance métal-métal mais la relation observée entre ces deux paramètres n'est pas celle prédite par la théorie.

Mots-clés : ruthénium, cyanamide, électronique moléculaire, couplage électronique, couplage magnétique, ligand non-innocent

Ruthenium-cyanamide dinuclear complexes: model compounds for the study of long distance electronic communication

The electronic communication in ruthenium dinuclear complexes can be characterized either by the electronic coupling parameter V_{ab} in mixed-valent systems ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$) or by the magnetic coupling parameter J in homovalent paramagnetic systems ($\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$). The objective of this work was to obtain a family of compounds with different metal-metal distances and to measure the electronic and magnetic interactions in order to establish a potential correlation between J and V_{ab} . A first family of dinuclear complexes [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\}_2(\mu\text{-L})$] (where tpy = 2,2'-6',2''-terpyridine, acac = acetylacetonate and L is a symmetrical phenylcyanamide bridging ligand) was synthesized but solubility problems were encountered. A new family of complexes [$\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{thd})\}_2(\mu\text{-L})$] (where thd = 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate), more soluble owing to the presence of *tert*-butyl groups, was thus synthesized using modern coupling methods. Concerning the shortest complex of this new family, electrochemical, spectroscopic, magnetic and crystallographic studies, completed with DFT calculations, highlighted the non-innocence of the 1,4-dicyanamidobenzene bridging ligand. Indeed, this ligand is oxidized before the two ruthenium (II) ions. For the four other complexes, the metal-metal distance of which varies between 16.0 and 25.1 Å, the mixed-valent ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$) and homovalent paramagnetic ($\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$) forms were generated electrochemically. The electronic and magnetic coupling parameters were determined by UV-Vis spectroscopy and by variable-temperature EPR studies respectively. As expected, we found that these two parameters decay exponentially with the metal-metal distance. However, the relation we observed between these parameters differs from the theoretical predictions.

Key-words: ruthenium, cyanamide, molecular electronics, electronic coupling, magnetic coupling, non-innocent ligand

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales – CNRS UPR 8011,
29 rue Jeanne Marvig, BP94347 – 31055 Toulouse Cedex