

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

VERS DES CARBURANTS SOLAIRES PAR DES MÉTHODES DE  
PHOTOSYNTHÈSE ARTIFICIELLE EN UTILISANT DES COMPLEXES DE  
COORDINATION DES LIGANDS *N*-OXYDES D'AMIDINE

MEMOIRE PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA  
MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR  
LUC AURELIEN FOTUE TAGNE

LE 9 JANVIER 2024

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX (MS. C.)

**Direction de recherche :**

Prof. Mihaela CIBIAN	Université du Québec à Trois-Rivières
Nom du directeur de recherche	Directeur de recherche

**Jury d'évaluation de la thèse :**

Dr. Sadesh Kumar NATARAJAN	L'Institut de recherche sur l'hydrogène
Nom de l'évaluateur externe	Directeur de recherche

Prof. Jacques GOYETTE	Université du Québec à Trois-Rivières
Nom de l'évaluateur interne	Évaluateur interne

Mihaela CIBIAN	Université du Québec à Trois-Rivières
Nom du directeur de recherche	Directeur de recherche, Évaluateur interne

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier la professeure Mihaela Cibian, qui m'a choisi dès le départ pour la réalisation de ce projet avec elle. Merci infiniment pour ton encadrement et ton accompagnement durant mon parcours à l'UQTR. Merci de m'avoir toujours soutenu et d'avoir toujours été là pour moi durant les moments difficiles. Merci surtout pour tes conseils et ton immense aide qui m'ont permis de bien réaliser ce projet et d'approfondir mes connaissances dans la recherche scientifique. Et pour finir, merci beaucoup pour ta confiance.

Je tiens également à remercier le professeur Clemens Flick qui m'a partagé sa passion pour les sciences. Merci également pour ton soutien depuis notre première rencontre à l'Université des sciences appliquées de Heilbronn. Je voudrais également remercier Ann-Katrin Braunmiller de l'Université des sciences appliquées de Heilbronn, sans qui, je ne saurais où j'en suis aujourd'hui. Merci beaucoup d'avoir toujours été là pour moi et de m'avoir soutenu durant ce projet.

Un grand merci à mon ami Raoul Noubé avec qui j'ai beaucoup travaillé lors de ce projet. Mes remerciements vont également au Professeur Garry Hanan qui nous a permis de réaliser des expériences au sein de son laboratoire de l'Université de Montréal, ainsi qu'à son doctorant Olivier Schott pour son accompagnement lors des expériences photocatalytiques. Merci également à tous les membres du laboratoire mc<sup>lab</sup> et de l'Institut de recherche sur l'hydrogène pour leur accompagnement lors de ce projet.

Et enfin, mes remerciements vont à ma famille ainsi qu'à mes proches qui m'ont accompagné et soutenu lors de mes études à l'UQTR.

## ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I'd like to thank Professor Mihaela Cibian, who chose me to carry out this project with her. Thank you so much for your guidance and support throughout my time at UQTR. Thank you for always supporting me and being there for me during difficult times. Above all, thank you for your advice and immense help, which enabled me to carry out this project successfully and to deepen my knowledge of scientific research. And finally, thank you so much for your trust.

I would also like to thank Professor Clemens Flick for sharing his passion for science with me. Thank you also for your support since our first meeting at Heilbronn University of Applied Sciences. I'd also like to thank Ann-Katrin Braunmiller from Heilbronn University of Applied Sciences, without whom I wouldn't be where I am today. Thank you so much for always being there for me and for supporting me during this project.

A big thank you to my friend Raoul Noubé, with whom I worked a lot on this project. I would also like to thank Professor Garry Hanan for allowing us to carry out experiments in his laboratory at the Université de Montreal, as well as to his doctoral student Olivier Schott for his support during the photocatalytic experiments. I thank also all members of the mc<sup>lab</sup> laboratory and the Hydrogen Research Institute for their support during this project.

And finally, my thanks go to my family and friends who have supported me throughout my studies at UQTR.

## RÉSUMÉ

L'hydrogène, étant considéré comme l'énergie « verte » du futur, apparaît aujourd'hui comme l'une des meilleures alternatives pour la transition énergétique mondiale d'ici 2050. Il peut être produit par électrolyse de l'eau, mais de nouvelles méthodes, ayant la Nature comme source majeure d'inspiration, sont en cours de développement, telles que la photosynthèse artificielle. Il s'agit d'une méthode qui consiste à produire l'hydrogène à partir de l'eau en utilisant l'énergie solaire captée grâce aux photosensibilisateurs (PS) (des composés capables de récolter l'énergie solaire) et en présence des catalyseurs pour accélérer la réaction.

En ligne avec l'étude et le développement de composés de coordination pour des applications spécifiques, ce travail a pour objectifs de synthétiser, caractériser et étudier des complexes de coordination de cobalt(II), nickel(II) et cuivre(II) avec des ligands organiques tels que les *N*-oxydes d'amidines (AMOXs) pour déterminer leur potentiel d'être utilisés comme catalyseurs pour la production d'hydrogène et/ou la réduction du dioxyde de carbone dans des systèmes photocatalytiques homogènes. Le choix des métaux de transition de première rangée a été dicté par le souci d'aller vers des métaux plus abondants, moins toxiques et moins chers versus les métaux nobles.

La préparation des ligands et des complexes a été réalisée avec des rendements entre 37% et 90%, par des méthodes de synthèse organique et inorganique classiques et modernes (activation micro-ondes). Leur caractérisation a été effectuée par des techniques telles que la spectrométrie de masse, l'analyse élémentaire C/H/N et les spectroscopies de résonance magnétique nucléaire (RMN) et d'infrarouge (IR). Ainsi, l'identité et la pureté des produits ont été prouvées. La diffraction des rayons X sur monocristaux a été employée pour déterminer les structures à l'état solide des composés. Pour l'étude de leurs propriétés photophysiques et d'oxydo-réduction, la spectroscopie UV-visible et la voltammétrie cyclique ont été utilisées. Des tests préliminaires en photocatalyse ont aussi été effectués. Ce travail est encore en cours.

Au-delà des résultats en photocatalyse, ce projet contribue à l'avancement des connaissances dans le domaine de la chimie de coordination des ligands *N*-oxydes d'amidines *N,N'*-disubstituées avec des métaux de transition de première rangée. Le centre d'intérêt est l'interaction Métal - Ligand et les moyens de la moduler par le design du complexe (la combinaison de facteurs stériques et électroniques du ligand, le choix de l'ion métallique), afin de générer les propriétés nécessaires pour les applications ciblées.

**Mots-clés :** chimie de coordination, complexe métallique, cobalt, nickel, cuivre, ligands *N,O*-donneurs, *N*-oxyde d'amidine/  $\alpha$ -aminonitrone/ hydroxyamidine, détermination de structure à l'état solide, effets des substituants, cristallographie aux rayons X sur monocristal, techniques spectroscopiques, propriétés photophysiques et d'oxydo-réduction, photosynthèse artificielle, photocatalyse homogène, carburants solaires, production d'hydrogène, réduction du dioxyde de carbone.

## TABLE DES MATIÈRES

### CHAPITRE I - INTRODUCTION

1.1	Mise en contexte .....	4
1.2	Approches et solutions envisageables .....	5
1.2.1	Photosynthèse naturelle .....	7
1.2.1.1	Différents mécanismes de la photosynthèse naturelle .....	9
1.2.1.2	Oxydation de l'eau.....	10
1.2.1.3	Photosystème II (PSII).....	11
1.2.1.4	Photosystème I (PSI) .....	12
1.2.2	Photosynthèse artificielle.....	13
1.2.2.1	Différents paramètres des systèmes de photosynthèse artificielle.....	16
1.2.2.2	Les photosensibilisateurs moléculaires dans la photosynthèse artificielle.....	17
1.2.2.3	Absorption de la lumière par un photosensibilisateur .....	18
1.2.2.4	Défis de la photosynthèse artificielle.....	19
1.3	Catalyseurs moléculaires .....	20
1.3.1	Différentes étapes pour la fabrication des dispositifs photosynthétiques artificiels à base de catalyseurs moléculaires .....	21
1.3.2	Différents types de catalyseurs moléculaires.....	23
1.3.2.1	Catalyseurs moléculaires pour l'oxydation de l'eau.....	23
1.3.2.2	Catalyseurs moléculaires pour la réduction (protons et CO <sub>2</sub> ).....	25
1.4	Les complexes de coordination des ligands amidines <i>N</i> -oxydes (AMOXs) ..	29
1.5	L'objectif de la recherche, la méthodologie et le plan du mémoire .....	31
1.5.1	L'objectif de la recherche et note sur la méthodologie.....	31
1.5.2	Le plan du mémoire .....	32

### CHAPITRE II - MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1	Méthodes de synthèse et purification .....	34
2.1.1	Activation micro-ondes.....	34
2.1.1	Chromatographie sur couche mince (CCM).....	35

2.1.2	Chromatographie flash sur colonne .....	35
2.1.3	Évaporation en utilisant un évaporateur rotatif.....	36
2.1.4	Photoréacteur .....	36
2.2	Techniques de caractérisation.....	37
2.2.1	Spectrométrie de masse (MS).....	37
2.2.2	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	38
2.2.3	Spectrophotométrie ultraviolet-visible infrarouge proche (UV-vis-NIR).....	38
2.2.4	Spectroscopie infrarouge (IR).....	39
2.2.5	Chromatographie en phase gazeuse.....	39
2.2.6	Détermination des structures à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal.....	40
2.2.7	Analyse élémentaire C/H/N/S.....	41
2.2.1	Voltammétrie cyclique (CV) .....	42
2.3	Méthodologie pour la synthèse et pour les expériences photocatalytiques ....	42
2.3.1	Synthèse du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2^{38}$ .....	43
2.3.2	Synthèse de l'amidine (AM) : la 4-bromo- <i>N,N'</i> -bis(2,6-diméthylphényl)-benzimidamide .....	43
2.3.3	Synthèse du ligand AMOX <sup>40</sup> : la 4-bromo- <i>N,N'</i> -bis(2,6-diméthylphényl)- <i>N</i> -hydroxybenzimidamide.....	44
2.3.5	Expériences photocatalytiques.....	46
<b>CHAPITRE 3 - RÉSULTATS ET DISCUSSION</b>		
3.1	Synthèse et caractérisation.....	47
3.1.1	Synthèse.....	47
3.1.2	Caractérisation .....	49
3.1.2.1	EA, RMN, HRMS, FTIR.....	49
3.1.2.2	Structures à l'état solide obtenues par la diffraction des rayons X sur monocristal.....	52
3.2	Propriétés photophysiques et d'oxydo-réduction .....	55
3.2.1	Propriétés photophysiques – absorption UV-vis-NIR .....	55
3.2.2	Propriétés d'oxydo-réduction .....	58
3.3	Tests photocatalytiques.....	58



**CHAPITRE 4 - CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

4.1 Conclusion..... 62

4.2 Perspectives ..... 63

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....64****ANNEXE**

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
<b>Tableau 3.1.</b> Résultats des analyses de spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) <sup>[a]</sup> pour le ligand AMOX et les complexes <b>Co(AMOX)<sub>2</sub></b> , <b>Ni(AMOX)<sub>2</sub></b> et <b>Cu(AMOX)<sub>2</sub></b> ...	50
<b>Tableau 3.2.</b> Résultats des analyses FTIR pour le ligand AMOX et les complexes <b>Co(AMOX)<sub>2</sub></b> , <b>Ni(AMOX)<sub>2</sub></b> et <b>Cu(AMOX)<sub>2</sub></b> <sup>[a]</sup> .....	51
<b>Tableau 3.3.</b> Données cristallographiques et de raffinement des structures pour <b>Co(AMOX)<sub>2</sub></b> , <b>Ni(AMOX)<sub>2</sub></b> et <b>Cu(AMOX)<sub>2</sub></b> .....	53
<b>Tableau 3.4.</b> Transitions électroniques dans les spectres d'absorption UV-vis-NIR des complexes <b>Co(AMOX)<sub>2</sub></b> , <b>Ni(AMOX)<sub>2</sub></b> et <b>Cu(AMOX)<sub>2</sub></b> dans DCM à température pièce.	57
<b>Tableau 3.5.</b> Résultats préliminaires des tests photocatalytiques <sup>[a]</sup> .....	59

## LISTE DES FIGURES

Figure	Page
<b>Figure 1.1.</b> Croissance de la demande énergétique mondiale de 2020 à 2040. <sup>2</sup> .....	5
<b>Figure 1.2.</b> Système de photosynthèse artificielle avec irradiation solaire constitué d'un donneur d'électron (ED), d'un photosensibilisateur (S1) et d'un relais d'électron. <sup>5</sup> .....	7
<b>Figure 1.3.</b> Principaux composants enzymatiques de la photosynthèse oxygénée qui dépendent de la lumière avec les flèches rouges indiquant le flux d'électrons du donneur primaire d'électrons H <sub>2</sub> O à l'accepteur final d'électrons NADP <sup>+</sup> , aidé par la photoexcitation dans les photosystème I et II. <sup>8</sup> .....	9
<b>Figure 1.4.</b> Cycle des états intermédiaires d'oxydation du OEC. <sup>8</sup> .....	11
<b>Figure 1.5.</b> Schéma d'un PSII cyanobactérien sous forme dimérique. <sup>7</sup> .....	12
<b>Figure 1.6.</b> Structure cristalline des complexes centraux du PSI se liant à la chlorophylles des plantes supérieures et des cyanobactéries. <sup>7</sup> .....	13
<b>Figure 1.7.</b> Représentation schématique d'un système photosynthétique artificiel. <sup>11</sup> 14	
<b>Figure 1.8.</b> Le schéma photo-redox du complexe [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> . <sup>12</sup> .....	19
<b>Figure 1.9.</b> Étapes de fabrication des catalyseurs moléculaires. <sup>4a</sup> .....	23
<b>Figure 1.10.</b> Structure moléculaire du dimère bleu cis,cis-[(bpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Ru(μ-O)Ru(H <sub>2</sub> O)(bpy) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> . <sup>12</sup> .....	24
<b>Figure 1.11.</b> Complexe de cobaltoximes pour la réduction des protons. <sup>4a</sup> .....	27
<b>Figure 1.12.</b> Structure du complexe de nickel polypyridine (gauche) <sup>23</sup> et des « catalyseurs de DuBois » (droite). <sup>4a</sup> .....	28
<b>Figure 1.13.</b> AMOX ligands and complexes <sup>25</sup> .....	29
<b>Figure 1.14.</b> Production photocatalytique de H <sub>2</sub> dans 7.5 mL d'une solution de DMF contenant TEA 1 M, PS 0.1 mM, et une stœchiométrie PS:Cat 5:1 (1:0.2), à 20 °C (irradiation pendant 15 h à 394 nm). Dans l'expérience 'contrôle' (seulement PS sans catalyseur, mêmes conditions) seulement des traces de H <sub>2</sub> ont été produites. ....	30
<b>Figure 2.1.</b> Réacteur micro-ondes Monowave 400 de Anton Paar. <sup>30</sup> .....	34
<b>Figure 2.2.</b> a) CCM sur une plaque de silice ; b) Chromatographie flash sur colonne réalisée dans ce projet.....	35
<b>Figure 2.3.</b> Évaporateur rotatif de BUCHI R-300.....	36
<b>Figure 2.4.</b> Photoréacteur (irradiation lumière bleue). <sup>31</sup> .....	37
<b>Figure 2.5.</b> Spectromètre RMN Ascend 400 de Bruker. <sup>34</sup> .....	38
<b>Figure 2.6.</b> Spectromètre UV-vis-NIR Carry 5000 de Varian. ....	39
<b>Figure 2.7.</b> Chromatographe (pour chromatographie en phase gazeuse) Clarus 580 de Perkin Elmer. ....	40
<b>Figure 2.8.</b> Diffractomètre pour l'analyse des monocristaux Venture Metaljet de Bruker avec une source à métal liquide (Ga). <sup>35</sup> .....	41
<b>Figure 2.9.</b> Instrument d'analyse élémentaire FlashSmart de Thermo Scientific. ...	41

<b>Figure 2.10.</b> Potentiostat SP-50 de BioLogic avec cellule d'électrochimie. <sup>37</sup> .....	42
<b>Figure 3.1.</b> Synthèse de l'amidine <b>AM</b> , du ligand <b>AMOX</b> et des complexes $M(\text{AMOX})_2$ : <b>Co(AMOX)<sub>2</sub></b> , <b>Ni(AMOX)<sub>2</sub></b> et <b>Cu(AMOX)<sub>2</sub></b> et photos illustrant l'aspect des composés sous forme solide (poudre). .....	47
<b>Figure 3.2.</b> La voie d'inhibition proposé pour la réaction de <i>N</i> -oxydation des amidines avec du <i>m</i> -CPBA.....	48
<b>Figure 3.3.</b> Patron isotopique expérimental et calculé pour <b>Cu(AMOX)<sub>2</sub></b> , l'espèce $[M+H]^+$ .....	50
<b>Figure 3.4.</b> Structure à l'état solide du complexe <b>Co(AMOX)<sub>2</sub></b> : a) image ORTEP avec étiquettes des atomes (ellipsoïdes à 50% niveau de probabilité); b) image perspective latérale; c) image spacefill. ....	54
<b>Figure 3.5.</b> Structure à l'état solide du complexe <b>Ni(AMOX)<sub>2</sub></b> : a) image ORTEP avec étiquettes des atomes (ellipsoïdes à 50% niveau de probabilité); b) image perspective latérale; c) image space-fill. ....	54
<b>Figure 3.6.</b> Structure à l'état solide du complexe <b>Cu(AMOX)<sub>2</sub></b> : a) image ORTEP avec étiquettes des atomes (ellipsoïdes à 50% niveau de probabilité); b) image perspective latérale; c) image space-fill. ....	55
<b>Figure 3.7.</b> Spectre d'absorption UV-vis-NIR du <b>Co(AMOX)<sub>2</sub></b> dans DCM à température de la pièce.....	56
<b>Figure 3.8.</b> Spectre d'absorption UV-vis-NIR du <b>Ni(AMOX)<sub>2</sub></b> dans DCM à température de la pièce. ....	56
<b>Figure 3.9.</b> Spectre d'absorption UV-vis-NIR du <b>Cu(AMOX)<sub>2</sub></b> dans DCM à température de la pièce.....	56
<b>Figure 3.10.</b> La réaction photocatalytique de la production d'hydrogène pour une réaction typique contenant PS $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ( $2,1 \times 10^{-4}$ M), BIH (0,01 M), TEOA (4 mL) /DMF (6 mL) : l'évolution de la réaction sans catalyseur (courbe en vert); l'évolution de la réaction avec du $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ comme catalyseur ( $2 \times 10^{-5}$ M) (courbe en rouge) ; l'évolution de la réaction avec du $\text{Co}(\text{AMOX})_2$ comme catalyseur ( $2 \times 10^{-5}$ M) (courbe en bleu). La réaction se déroule sous $\text{CO}_2$ avec une irradiation à $\lambda = 445$ nm. TONs (courbes continues); TOFs (courbes en pointillé).....	59
<b>Figure 3.11.</b> La réaction photocatalytique de réduction du $\text{CO}_2$ en CO pour une réaction typique contenant PS $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ( $2,1 \times 10^{-4}$ M), BIH (0,01 M), TEOA (4 mL) /DMF (6 mL) : l'évolution de la réaction sans catalyseur (courbe en vert); l'évolution de la réaction avec du $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ comme catalyseur ( $2 \times 10^{-5}$ M) (courbe en rouge) ; l'évolution de la réaction avec du $\text{Co}(\text{AMOX})_2$ comme catalyseur ( $2 \times 10^{-5}$ M) (courbe en bleu). La réaction se déroule sous $\text{CO}_2$ avec une irradiation à $\lambda = 445$ nm. TONs (courbes continues); TOFs (courbes en pointillé).....	60

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

Å	Angström
ACN	Acetonitrile
AcOEt	Acetate d'éthyle
AMOX	Amidine oxide/ Oxyde d'amidine
ATR	Attenuated Total Reflectance
bpy	2,2'-bipyridyne
br	Broad
BTZ	2-(2-benzothiazolyl)phenolato
CCD	Charged-Coupled Device
cif	Crystallographic Information File
CSD	Cambridge Structural Database
CV/VC	Cyclic Voltammetry/ Voltammétrie cyclique
cyt b6f	Complexe cytochrome b6f
d	Doublet
DCM	Dichlorométhane
dd	Doublet de doublets
deg	Degré
DFT	Density Functional Theory
DMF	<i>N,N'</i> -diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSSC	Dye Sensitized Solar Cells
EA/ AE	Elemental Analysis/ Analyse élémentaire
ED	Electron Donor/ Donneur d'électrons
EDG	Electron-Donating Group/ Groupement donneur d'électrons
eq.	Equivalent
equiv.	Equivalent
ESI-MS	Electrospray Ionization Mass Spectrometry
EtOH	Ethanol
EW	Electron Withdrawing/ Attracteur d'électrons
EWG	Electron-Withdrawing Group/ Groupement attracteur d'électrons
Fd	Ferredoxine
FT-IR	Fourier Transform Infrared/ Infrarouge à Transformée de Fourier
GC	Gas Chromatography/Chromatographie en phase gazeuse
GOF	Goodness of fit
HER	Hydrogen Evolving Reaction
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital

HRMS	High Resolution Mass Spectrometry/ Spectrométrie de masse haute résolution
HS	High spin/ spin haut
I	Luminescence intensity/ Intensité de luminescence
IR	Infrared/ Infrarouge
LC	Ligand-centered transition
LMCT	Ligand-to-metal charge transfer
LS	Low spin/ spin bas
LUMO	Lowest occupied molecular orbital
m	Multiplet
M(II)	Metal(II) ion/ ion M(II)
m/z	Mass over charge ratio/ ratio masse sur charge
m-CPBA	<i>meta</i> -Chloroperoxybenzoic acid/ acide <i>meta</i> -chloroperoxybenzoïque
Me	Méthyle
MLCT	Metal-to-ligand charge transfer
MOF	Metal-Organic Framework
MO	Molecular Orbital/ Orbitale moléculaire
MW	Microwave irradiation/ irradiation micro-onde
NIR	Near Infrared/ Infrarouge proche
NMR/RMN	Nuclear Magnetic Resonance/ Résonance magnétique nucléaire
OEC	Oxygen evolving centre
OLED	Organic Light Emitting Diodes
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program
PC	Plastocyanine
PCM	Polarized Continuum Model
PEC	Photoelectrochemical cell
Ph	Phényle
ppm	Part par million/ partie par million
PPSE	Polyphosphoric acid trimethyl ester
PQH	Plastoquinol
PS	Photosensibilisateur
PSI	Photosystème I
PSII	Photosystème II
PV	Photovoltaïque
py	Pyridine or pyridyl
SCE	Standard Calomel Electrode
SED	Sacrificial electron donor/ donneur sacrificiel d'électron
sept	Septet
sh	Shoulder/ épaulement
SWV	Square-Wave Voltammetry
TD-DFT	Time-dependent Density Functional Theory

TEA	Triéthylamine
TEOA	Triéthanolamine
TGA/ATG	Thermogravimetric analysis/ Analyse thermogravimétrique
TLC/CCM	Thin layer chromatography/ chromatographie sur la couche mince
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Frequency
UQTR	Université du Québec à Trois-Rivières
UV	Ultraviolet
vis	Visible
WO	Water oxidation/ Oxydation de l'eau
WOLED	White Organic Light Emitting Diode
XRD	X-ray diffraction/ diffraction rayons-X
Z	Number of molecules per unit cell/ nombre de molécules per maille

*Tout au long de ce document, les génériques masculins sont utilisés, sans aucune discrimination et uniquement pour alléger le texte.*

# CHAPITRE 1

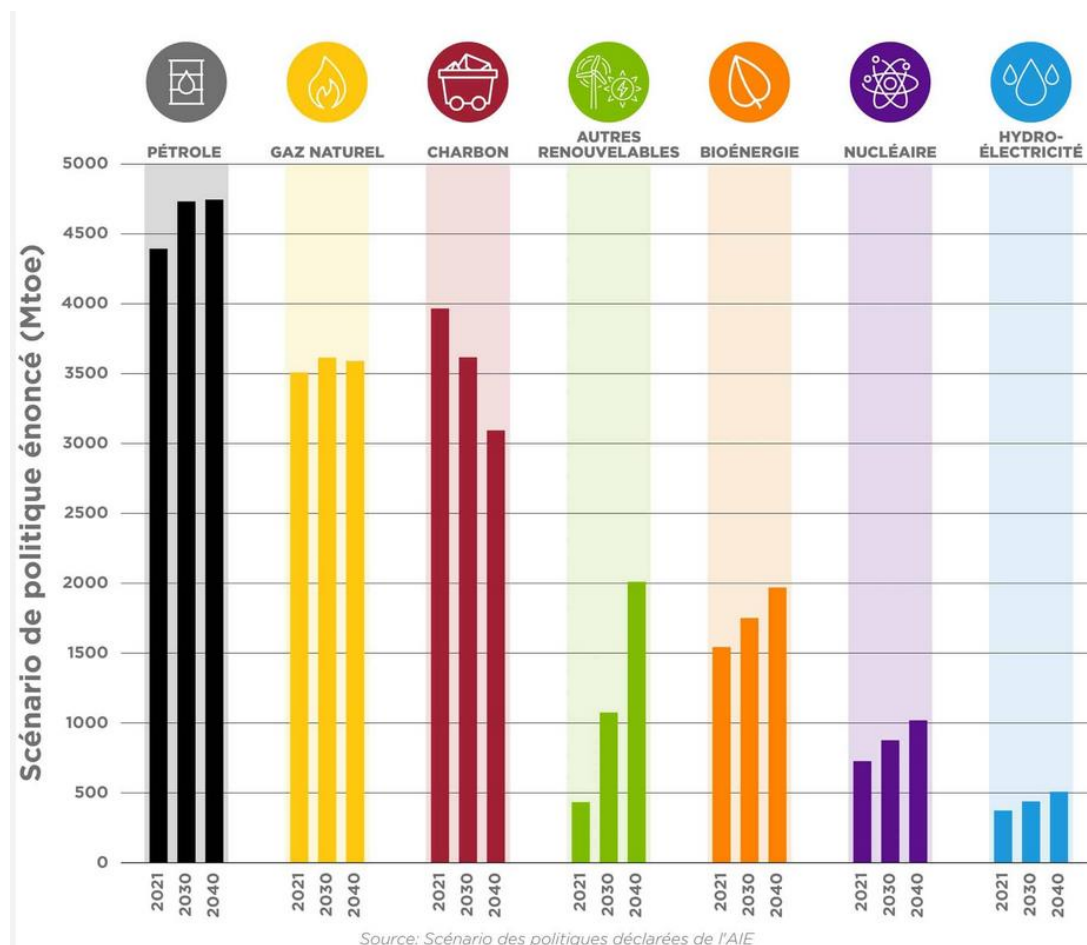
## INTRODUCTION

### 1.1 Mise en contexte

La révolution industrielle du XXème siècle a été à l'origine d'un monde automatisé entraînant avec elle une explosion démographique et une demande énergétique mondiale qui ne cesse d'augmenter au fil des années. Selon l'Agence Internationale pour l'Energie (IEA), elle était estimée à 4243 Mtep (mégatonnes d'équivalent pétrole) en 1971 contre 9938 Mtep en 2018 soit environ 2,3 fois de plus que dans les années '70.<sup>1</sup> Avec l'augmentation considérable de la population mondiale et l'amélioration du niveau de vie au cours des deux prochaines décennies, les besoins énergétiques mondiaux augmenteront de 50% entre 2021 et 2040. C'est donc pour répondre à cette forte demande énergétique que l'Homme s'est tourné vers les carburants fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel), qui représente 66% de la demande totale d'énergie aujourd'hui. En 2021, selon l'Agence internationale de l'énergie (AIE), la demande mondiale de pétrole était de 94,5 millions b/j et la demande de gaz naturel était de 149 Tpi<sup>3</sup>. Selon l'AIE, cette demande devrait croître de 28% pour le gaz naturel et 17% pour le pétrole d'ici 2050. Ainsi, la Figure 1.1 illustre cette croissance en demande énergétique de 2020 à 2040.<sup>2</sup> Malheureusement, l'extraction et la combustion de ceux-ci produisent de grandes quantités de gaz à effet de serre (GES) qui sont à l'origine des réchauffements climatiques observés au fil des années. De plus, ces carburants fossiles seront appelés à disparaître dans les siècles à venir. Ainsi, pour résoudre ces problèmes, une transition vers des sources d'énergie alternatives (énergies renouvelables) devient indispensable. C'est ainsi que plusieurs pays notamment le Canada ont pris des résolutions pour une transition énergétique lors de la conférence de Paris sur les changements climatiques en 2015 telles que : la suppression accélérée de l'usage du charbon d'ici 2030, la mise en œuvre d'une norme fédérale sur les carburants propres, la réduction des émissions de méthane provenant du secteur des hydrocarbures



de 40 à 45% d'ici 2025. Plus récemment, l'union européenne (EU) a mis sur pied une loi interdisant la fabrication des véhicules à moteurs thermiques à partir de 2035.



**Figure 1.1.** Croissance de la demande énergétique mondiale de 2020 à 2040.<sup>2</sup>

## 1.2 Approches et solutions envisageables

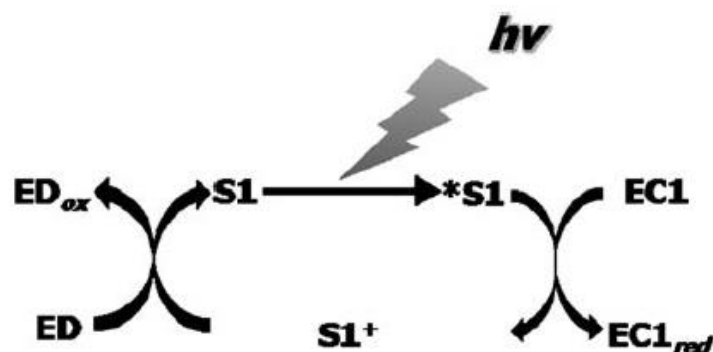
Dans le contexte des ressources fossiles appelées à disparaître dans les siècles à venir, car responsables du réchauffement climatique, les énergies renouvelables apparaissent comme la solution indispensable pour répondre à la demande énergétique mondiale. Parmi les types d'énergie renouvelables, l'énergie solaire est la plus prometteuse du fait de son infinie disponibilité et de son abondance. En effet, l'énergie reçue par la terre sous forme de rayonnement lumineux représente 885000 PWh (pétawatt heure) par année,

soit 6000 fois la demande annuelle mondiale. Autrement dit, nous recevons en une heure, la quantité d'énergie nécessaire pour alimenter la planète pendant une année entière.<sup>3</sup>

L'une des étapes fondamentales de l'utilisation de l'énergie solaire consiste à capter des particules à haute énergie à l'aide d'absorbants de lumière afin de générer des électrons et des trous photo-générés qui seront par la suite convertis en électricité. Cependant, l'électricité n'est pas facile à stocker à grande échelle et ne peut pas complètement remplacer les ressources fossiles à cause du manque des solutions viables de stockage (la densité énergétique des batteries qui est inférieure à celles des ressources fossiles, tant en termes de poids que de volume). Ainsi, inspiré par la photosynthèse naturelle, plutôt que d'être collectés pour produire de l'électricité, les électrons et les trous photo-générés peuvent être utilisés pour déclencher des réactions chimiques et l'énergie solaire récoltée peut être convertie en énergie chimique (carburant solaire) stockée sous forme de liaisons chimiques.<sup>4</sup>

Les systèmes de photosynthèse artificielle activés par une irradiation de la lumière visible et constitués d'un donneur d'électron (ED), d'un relais d'électrons (EC1) et d'un photosensibilisateur (S1) (Figure 1.2) ont été largement étudiés par les scientifiques. Cependant, le système de photosynthèse artificielle pour la production des combustibles solaire agit comme un système photoredox constitué d'un photosensibilisateur et d'un porteur d'électrons. Ainsi, en utilisant des molécules de relais d'électrons réduites (EC1red), comme substrat pour le catalyseur, la production de l'hydrogène et la conversion du CO<sub>2</sub> par des systèmes de photosynthèse artificielle pourrait être possible. Dans les systèmes de photosynthèse artificielle pour la production des carburants solaires utilisant l'énergie de la lumière visible, les molécules de colorants avec une forte activité de sensibilisation à la lumière visible sont nécessaires afin de servir de modèle aux colorants photosynthétiques naturels comme la chlorophylle. Les composés modèles utilisés comme colorants photosynthétiques (photosensibilisateurs) sont classés en trois catégories : i) les composés de type porphyrine comme les porphyrines de zinc, car ayant une activité de sensibilisation à la lumière visible élevée ; ii) les complexes de type ruthénium polypyridyles tel que le complexe ruthénium tris(bipyridyl) ([Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>) qui est largement utilisé comme photosensibilisateur en raison de sa grande activité de sensibilisation à la lumière visible et de sa bande d'absorption dans la région de la lumière

visible ( $\lambda = 400-600 \text{ nm}$ ) ; et les colorants naturels de photosynthèse comme la chlorophylle et ses dérivés qui présentent une bande d'absorption dans la région de la lumière visible supérieure à celle de la porphyrine de zinc et du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et jouent un rôle important dans la récolte de la lumière, le transfert d'énergie photoinduit et la séparation de charge photoinduite dans les réactions de photosynthèse.<sup>5</sup>



**Figure 1.2.** Système de photosynthèse artificielle avec irradiation solaire constitué d'un donneur d'électron (ED), d'un photosensibilisateur (S1) et d'un relais d'électron.<sup>5</sup>

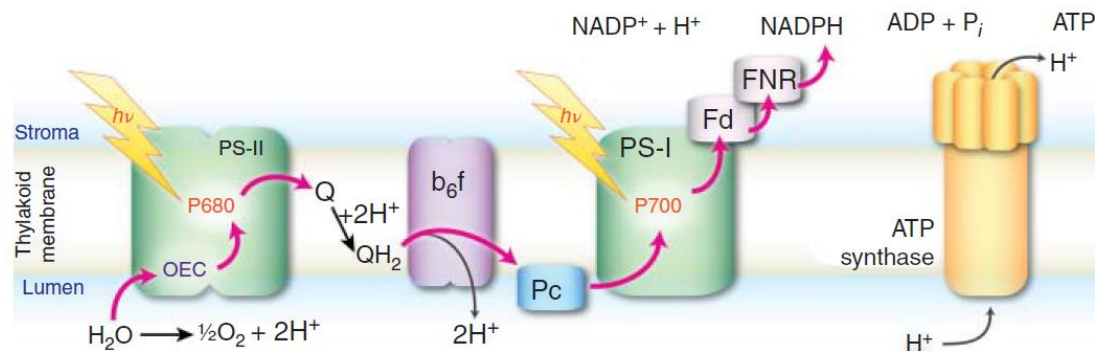
### 1.2.1 Photosynthèse naturelle

La photosynthèse est considérée comme un processus biologique par lequel les plantes et certains bactéries utilisent l'énergie solaire pour produire de l'adénosine triphosphate (ATP) et du nicotinamide adénine dinucléotide phosphate (NADPH) nécessaires à la fixation du dioxyde de carbone.<sup>6</sup> Le processus de photosynthèse est réalisé par deux réactions distinctes : les réactions lumineuses qui dépendent de la lumière et les réactions obscures qui ne dépendent pas de la lumière. Lors des réactions lumineuses, les photons sont absorbés par les systèmes chlorophylliens de l'antenne provoquant l'excitation d'une paire spéciale de chlorophylles, la division de l'eau et la séparation des charges pour produire du NADPH et de l'ATP. Dans les réactions obscures, le NADPH et l'ATP générés sont ensuite consommés pour synthétiser du sucre et d'autres molécules organiques à partir du CO<sub>2</sub>.<sup>7</sup>

On distingue deux groupes d'organismes photosynthétiques en fonction de l'évolution de l'oxygène dans la photosynthèse naturelle : le premier groupe est celui des

organismes photosynthétiques oxygénés tels que les bactéries violettes, les bactéries vertes et les héliobactéries qui ne contiennent qu'un seul photosystème et utilisent les composés inorganiques réduits comme donneur d'électrons et le second groupe est celui des organismes photosynthétiques oxygénés tels que les cyanobactéries, les algues et les plantes supérieures qui possèdent deux photosystèmes différents et utilisent l'eau comme donneur d'électrons.<sup>7</sup>

La Figure 1.3 représente les principaux composants enzymatiques de la photosynthèse oxygénée, qui dépendent de la lumière et qui sont disposés dans des membranes cellulaires comme les thylakoïdes à l'intérieur des chloroplastes pour les plantes. Le processus de photosynthèse commence au niveau du photosystème II (PS II) où la lumière est captée par de nombreuses molécules de chlorophylle disposées en antennes, des protéines attachées aux photosystèmes et qui ont évolué pour combiner l'absorption de la lumière avec un transfert efficace de l'énergie d'excitation aux centres de séparation des charges. Ainsi, la séparation de charge conduit à la formation de l'oxydant P680 et à l'oxydation de l'eau en dioxygène, protons et électrons. L'oxydation de l'eau en quatre électrons se produit sur un site actif qui est le complexe d'évolution de l'oxygène (OEC) qui contient un cluster  $Mn_4Ca$  unique dans l'évolution. Ce processus s'achève avec la réduction à deux électrons d'une molécule de plastoquinone dans le PS II. La molécule de plastoquinone réduite fonctionne comme un transporteur d'électron mobile, tout en transférant les équivalents réducteurs du PS II au complexe du cytochrome  $b_6f$ . La plastocyanine qui est un autre transporteur d'électrons mobile fournit des électrons au photosystème I (PS I). Dans le PS I, on a également l'absorption de la lumière et la séparation des charges au niveau d'un centre de réaction chlorophyllien appelé P700, qui font passer les électrons par les chlorophylles ( $A_0$ ), les quinones ( $A_1$ ) et une série de centres Fe-S (désignés par  $F_X$ ,  $F_A$  et  $F_B$ ) jusqu'à la ferrédoxine (Fd) et enfin à la ferrédoxine-NADP (FNR), qui catalyse la formation de NADPH, qui fonctionne comme un transporteur d'hydrogène et sera utilisé dans la fixation du  $CO_2$ .<sup>8</sup>



**Figure 1.3.** Principaux composants enzymatiques de la photosynthèse oxygénée qui dépendent de la lumière avec les flèches rouges indiquant le flux d'électrons du donneur primaire d'électrons  $\text{H}_2\text{O}$  à l'accepteur final d'électrons  $\text{NADP}^+$ , aidé par la photoexcitation dans les photosystème I et II.<sup>8</sup>

### 1.2.1.1 Différents mécanismes de la photosynthèse naturelle

La capture de la lumière dans la photosynthèse naturelle est réalisée par des pigments-protéines appelés complexes antennes qui sont associés aux photosystèmes et qui ont pour rôle de capter le maximum de lumière disponible et de canaliser l'énergie d'excitation vers eux. Les principaux pigments photosynthétiques sont les bactériochlorophylles, les chlorophylles et les caroténoïdes (carotènes et xanthophylles). Le rôle majeur des protéines dans les complexes d'antennes est de classer de manière précise et stable les réseaux de molécules de pigments en termes d'orientation et de distance relative et de contrôler leurs propriétés optiques au niveau du système. Le transfert efficace d'énergie entre les chromophores repose sur un chevauchement spectral adéquat entre l'émission du pigment donneur et l'absorption du pigment accepteur et sur l'évitement des voies alternatives de désintégration des états excités. Le transfert d'énergie par résonance de Förster (FRET) est la principale théorie du transfert d'énergie d'excitation qui relie les taux de transfert de l'énergie d'excitation aux interfaces dipôle-dipôle entre les chromophores donneurs et accepteurs. Cette théorie s'applique principalement aux pigments qui sont bien séparés dans l'espace, ou de manière équivalente lorsque le couplage électronique entre les pigments est négligeable. Le

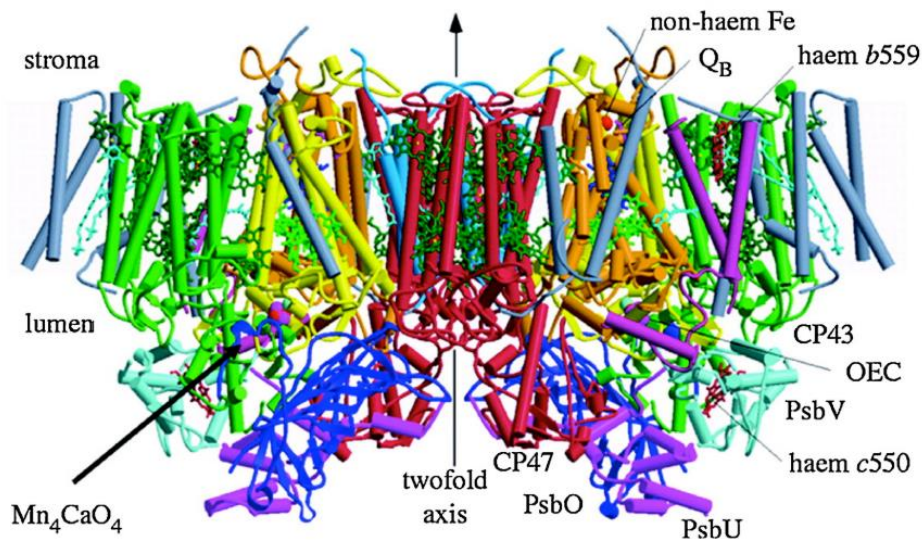
processus de séparation de l'eau en une étape est plus difficile à cause des contraintes imposées au potentiel de réduction du chromophore du centre de réaction excité, tandis que, le processus en deux étapes est plus facile à appliquer, car il utilise les deux photons par électron transféré de l'eau à l'accepteur final d'électrons, ce qui permet l'utilisation d'une lumière solaire moins énergétique que celle qui aurait été nécessaire. Le processus de fixation du CO<sub>2</sub> dans la photosynthèse naturelle est réalisé par l'enzyme RuBisCO (ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygénase) qui est considérée comme la protéine la plus abondante sur terre et qui utilise le CO<sub>2</sub> pour convertir la molécule de ribulose-1,5-bisphosphate (RuBP) à cinq carbones en deux molécules de 3-phosphoglycérate (3PGA) à trois carbones, dont l'une incorpore l'atome de carbone dérivé du CO<sub>2</sub>. La réaction de carboxylation fournit le substrat pour les réactions ultérieures du cycle de Calvin-Benson qui phosphorylent et réduisent le 3PGA en utilisant l'ATP et le NADPH pour produire du glycéraldéhyde 3-phosphate (G3P), la molécule précurseur du glucose et d'autres glucides.<sup>8</sup>

#### ***1.2.1.2 Oxydation de l'eau***

L'oxydation de l'eau est la réaction primaire de la photosynthèse naturelle et a lieu sur un site actif de complexe d'évolution de l'oxygène (OEC) au sein du PSII des plantes, des algues et des cyanobactéries, qui abrite un amas de Mn<sub>4</sub>Ca inorganique à pont oxo et en présence de la lumière solaire. [Le PSII est la première enzyme de la chaîne de transfert d'électrons photosynthétique et est responsable de l'oxydation efficace de l'eau afin de fournir des électrons et des protons pour la production de combustible solaire].<sup>9</sup> La Figure 1.4 illustre le cycle catalytique du OEC qui est décrit par le cycle de Kok-Joliot des différents états S<sub>i</sub> (i=0-4) avec S<sub>0</sub> a comme l'état d'oxydation le plus bas, S<sub>4</sub> l'état d'oxydation le plus haut du OEC et S<sub>1</sub> l'état de repos du PSII, c'est-à-dire l'état vers lequel l'enzyme revient si on la laisse dans l'obscurité.<sup>8</sup>



Les distances entre le noyau du centre de réaction et les porteurs d'électrons intermédiaires se sont également avérées être un paramètre efficace qui contrôle le flux d'électrons.<sup>7</sup>



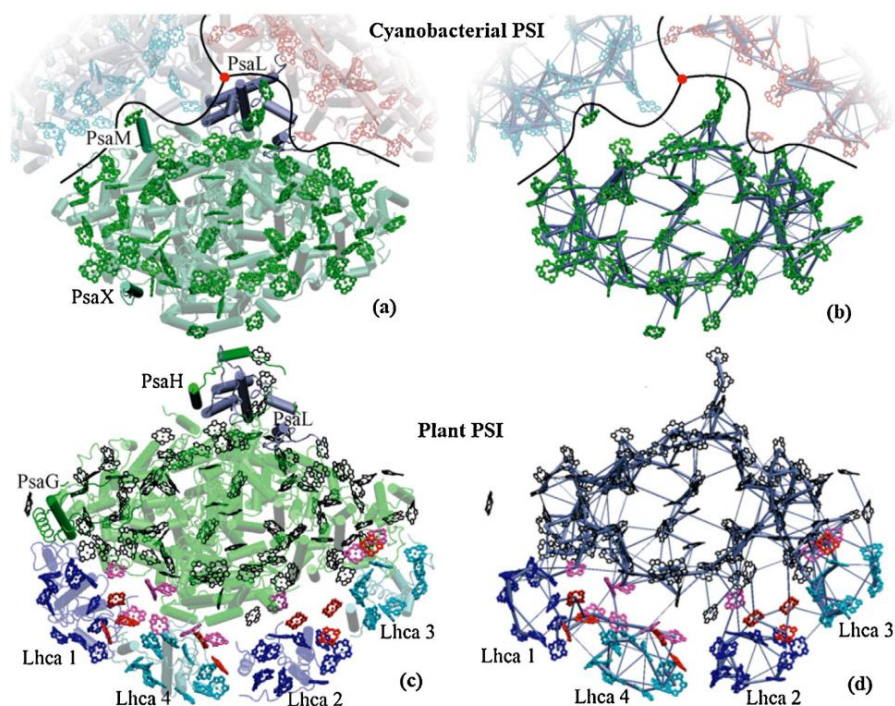
**Figure 1.5.** Schéma d'un PSII cyanobactérien sous forme dimérique.<sup>7</sup>

#### 1.2.1.4 Photosystème I (PSI)

Le PSI est considéré comme l'un des plus grands convertisseurs d'énergie bio-solaire. Il catalyse l'une des premières étapes de la photosynthèse chez les plantes supérieures, les cyanobactéries et les algues et possède un système efficace de grandes antennes qui absorbent et transfèrent l'énergie lumineuse vers le centre de réaction (P700). Il est également responsable de la catalyse du transfert d'électrons induit par la lumière. Dans la Figure 1.6, on observe une similitude des structures cristallines des complexes centraux du PSI se liant à la chlorophylle-a des plantes supérieures et des cyanobactéries. Les sous-unités PsaG et PsaH du PSI sont présentes dans les plantes supérieures et absentes dans les cyanobactéries ; par contre, les sous-unités PsaX et PsaM sont présentes dans les cyanobactéries mais absentes dans les plantes supérieures. La sous-unité PsaL présente des différences structurelles entre les plantes et les cyanobactéries. Il est rapporté que les cyanobactéries forment un trimère avec le PSI dans certaines conditions physiologiques, ce qui n'est pas le cas pour les plantes supérieures et le PSI à cause de l'absence de la sous unité PsaM. Une autre différence structurelle entre les cyanobactéries



et les plantes supérieures peut être observée dû au fait que le PSI des plantes supérieures est composé du complexe central et de quatre complexes LHC (Lhca1-Lhca4) périphériques liant la chlorophylle a/b qui forment une antenne externe, qui est absente du PSI des cyanobactéries. Les potentiels redox du donneur d'électron primaire (P700) et des autres transporteurs d'électrons intermédiaires ainsi que les distances entre ces cofacteurs jouent un rôle important sur le flux d'électrons dans le PSI.<sup>7</sup>



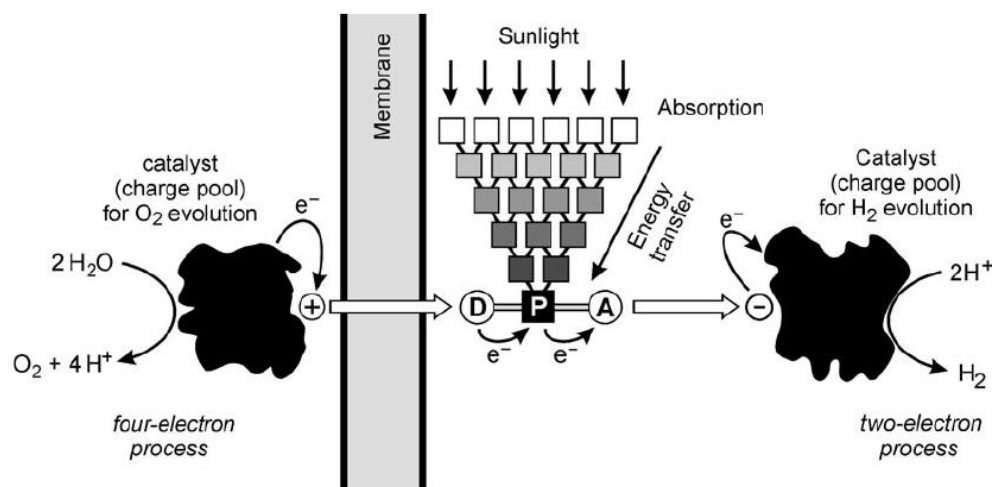
**Figure 1.6.** Structure cristalline des complexes centraux du PSI se liant à la chlorophylles des plantes supérieures et des cyanobactéries.<sup>7</sup>

### 1.2.2 Photosynthèse artificielle

La photosynthèse artificielle est une imitation de la photosynthèse naturelle pour stocker l'énergie solaire dans des liaisons chimiques à haute énergie. Au fil des années, de nombreux efforts sont déployés pour produire l'hydrogène à partir de l'eau et des carburants solaires à partir du CO<sub>2</sub> en présence de l'énergie solaire, ce qui contribue à réduire notre dépendance des ressources fossiles et à réduire également le CO<sub>2</sub> présent en grande quantité dans la nature. L'hydrogène produit à partir de la photosynthèse

artificielle couplé à d'autres domaines de la catalyse peut permettre la synthèse de nombreux produits comme le méthanol, le peroxyde d'hydrogène, l'ammoniac qui peuvent être utilisés dans une large gamme d'applications dominées par les matières premières pétrochimiques.<sup>10</sup>

La construction des systèmes photosynthétiques artificiels est basée sur l'organisation moléculaire et supramoléculaire du processus de la photosynthèse naturelle, c'est-à-dire le captage de la lumière solaire suivie de l'excitation de l'énergie doit conduire à la séparation des charges, qui doit être suivie d'un transfert de charge à plusieurs étapes pour générer un potentiel au niveau des sites catalytiques, où le dégagement d'oxygène et d'hydrogène ou la réduction de CO<sub>2</sub> se produit séparément. Un système photosynthétique artificiel représenté à la Figure 1.7 doit posséder certaines caractéristiques telles que : une antenne pour la récolte de la lumière, un centre de réaction pour la séparation des charges, des catalyseurs comme interfaces à un ou plusieurs électrons entre l'état de séparation des charges et le substrat, une membrane qui assure la séparation des réactions réductrices et oxydantes.<sup>11</sup>



**Figure 1.7.** Représentation schématique d'un système photosynthétique artificiel.<sup>11</sup>

De nombreux progrès ont été réalisés ces dernières années dans le domaine de la photosynthèse artificielle, notamment la construction des systèmes photosynthétiques moléculaires et supramoléculaires composés principalement de matériaux organiques (antenne, donneur et accepteur d'électron) et qui sont capables d'avoir des réactions

rapides de transfert d'électrons et d'énergie et une recombinaison lente des charges, et également capables d'absorber la lumière dans une large gamme du spectre solaire.<sup>7</sup>

Dans un système photosynthétique artificiel, il est important de concevoir un processus efficace qui :

- Puisse absorber un photon par un chromophore (photosensibilisateur)
- Former un état de séparation de charge en transférant l'électron à un catalyseur de réduction, généralement par l'intermédiaire d'un accepteur primaire
- Accepter et accumuler deux électrons consécutifs au niveau du catalyseur de réduction pour les utiliser plus tard pour réduire deux protons en hydrogène moléculaire
- Permet la régénération du chromophore par transfert d'un électron du catalyseur d'oxydation, généralement par l'intermédiaire d'un donneur primaire
- Après le transfert de quatre électrons consécutifs, un par un, le catalyseur d'oxydation est régénéré par un transfert formel de quatre électrons à partir de deux molécules de H<sub>2</sub>O en une seule étape pour générer une molécule de O<sub>2</sub> et quatre protons.

Ainsi, la construction d'un système de photosynthèse artificielle exige que les événements de transfert d'un électron puissent être couplés aux unités catalytiques capables d'assurer des processus multiélectroniques. Les électrons extraits de l'oxydation de l'eau sont ainsi transférés à un catalyseur réducteur, qui sert de médiateur pour la réduction des protons en combustibles solaires comme l'hydrogène, qui peut être utilisé soit comme source d'énergie, soit pour réduire le CO<sub>2</sub> en d'autres types de combustibles plus complexes comme le méthane. Bien que la photosynthèse artificielle apparaisse comme une excellente méthode pour la production des combustibles solaires, la combinaison des étapes citées ci-dessus pour permettre une sensibilisation efficace de la lumière du soleil, un transfert rapide d'électron et une catalyse efficace reste le principal défi à relever.<sup>4b, 12</sup>

### 1.2.2.1 Différents paramètres des systèmes de photosynthèse artificielle

Plusieurs paramètres importants permettent d'évaluer la performance d'un système photosynthétique artificiel, parmi lesquels :<sup>13</sup>

- **Le turnover number (TON)** qui représente le nombre total de moles d'un produit généré par mole de catalyseur. Dans certains cas, des TONs élevés ont été rapportés à partir d'une très faible concentration de catalyseur, ce qui a conduit à un faible rendement des produits de réduction du CO<sub>2</sub>.

$$TON = \frac{n_{prod}}{n_{cat}} \quad (1)$$

- **Le Turnover frequency (TOF)** est défini comme étant le nombre de TON produit par unité de temps. Il dépend de l'intensité de la lumière irradiée :

$$TOF = \frac{TON}{t} \quad (2)$$

où  $n_{prod}$  est la quantité de produit en mole,  $n_{cat}$  le nombre de catalyseur actif en mole et  $t$  le temps en seconde.

- **La sélectivité** qui est le rapport entre la quantité d'un produit cible par rapport à la somme des quantités de tous les produits et est généralement exprimée en pourcentage molaire (%). Elle dépend de la structure du catalyseur, des coréactifs, de la stabilité des intermédiaires et de l'interaction avec les sphères secondaires :

$$Sélectivité = 100 \times \frac{n_{prod}}{n_{total}} \quad (3)$$

où  $n_{total}$  est la somme totale du produit formé en mole.

- **Le rendement quantique** qui reflète la conversion des photons en produits formés et qui dépend des trois autres paramètres. Il est exprimé en pourcentage (%) :

$$QY = 100 \times \frac{zn_{prod}}{n_{photons}} \quad (4)$$

avec  $z$  comme nombre d'électrons et  $n_{photons}$  la quantité de photons de la réaction en mole.

Les expériences photocatalytiques peuvent être réalisées dans deux principaux types de systèmes : les systèmes photocatalytiques hétérogènes et les systèmes photocatalytiques homogènes. Les systèmes hétérogènes sont basés sur un semi-conducteur ou un photocatalyseur métallique solide plasmonique, tandis que les systèmes homogènes incluent un photosensibilisateur et un catalyseur moléculaire.<sup>14</sup> Le premier

système photocatalytique hétérogène pour la production de H<sub>2</sub> par électrolyse de l'eau a été publié en 1972 par Fujishima et Honda, et cinq ans plus tard, Lehn *et al.* publiaient le premier système homogène.<sup>15</sup> Comparés aux systèmes photocatalytiques hétérogènes, les systèmes photocatalytiques homogènes présentent une activité et une sélectivité plus élevée, mais sont difficilement séparables et recyclables. En plus, les catalyseurs hétérogénéisés ont souvent échoués à réaliser le potentiel de fusion de la catalyse hétérogène et homogène.<sup>16</sup> Le mécanisme de production de l'hydrogène dans un système photocatalytique hétérogène se fait en deux étapes : i) l'absorption des photons provenant d'une source de lumière avec une énergie suffisante pour franchir la bande interdite du photocatalyseur semi-conducteur fait passer un électron de la valence du semi-conducteur à la bande de conduction, permettant la formation d'une paire électron-trou. ii) Les électrons ayant atteints la surface du catalyseur peuvent réduire H<sup>+</sup>. Le mécanisme dans un système homogène quant à lui se fait en trois étapes : i) l'absorption des photons provenant d'une source lumineuse par un photosensibilisateur pour atteindre l'état excité. ii) L'état excité est éteint par transfert d'électrons à travers une voie de réaction oxydante ou réductrice. iii) Le catalyseur diminue la barrière énergétique pour la réduction des protons, ce qui accélère le taux de production de l'hydrogène.<sup>15</sup>

Il est souvent très fréquent de n'observer aucune différence entre les systèmes photocatalytiques et les systèmes photosynthétiques dans les littératures, bien que ces systèmes se diffèrent dans leurs réactions thermodynamiques. Les systèmes photocatalytiques sont thermodynamiquement descendants ( $\Delta G < 0$ ) et sont accélérés par le catalyseur, tandis que les systèmes photosynthétiques sont thermodynamiquement défavorables ( $\Delta G > 0$ ) et nécessitent un apport d'énergie photochimique pour se produire. Ainsi, les systèmes photocatalytiques favorisent les réactions avec  $\Delta G < 0$  sans stockage d'énergie photochimique, tandis que les systèmes photosynthétiques utilisent l'énergie solaire pour stimuler les réactions avec  $\Delta G > 0$ .<sup>17</sup>

### ***1.2.2.2 Les photosensibilisateurs moléculaires dans la photosynthèse artificielle***

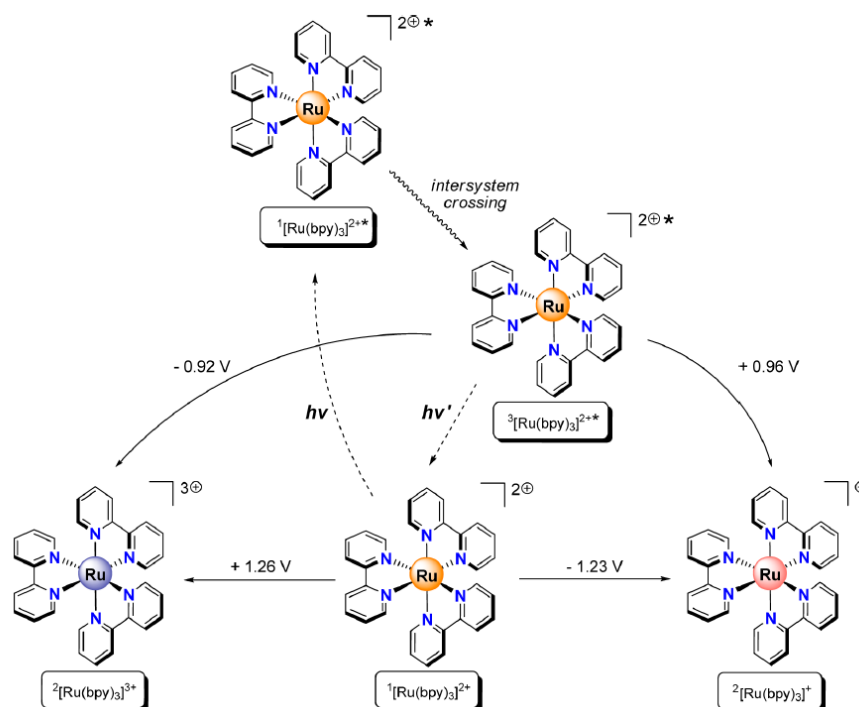
L'énergie solaire collectée par les antennes photoréceptrices doit être acheminée vers les photosensibilisateurs où se produit une séparation de charge et où se réduit le problème de transfert d'électrons en retour (back-transfer).<sup>18</sup> Ainsi, les

photosensibilisateurs ont pour rôle d'absorber et de convertir l'énergie solaire en un état excité, qui doit être capable de transférer un électron à un accepteur pour créer un état de charge séparée, produisant ainsi l'énergie nécessaire pour les réactions chimiques souhaitées.<sup>12</sup> L'absorption de la lumière solaire par les photosensibilisateurs est associée à trois principaux types de transitions électroniques : la transition centrée sur le métal (MC), la transition centrée sur le ligand (LC) et la transition centrée sur le transfert de charge métal-ligand (MLCT). Les performances des photosensibilisateurs pour la production de l'hydrogène dans la photosynthèse peuvent être affectées par plusieurs facteurs : les photosensibilisateurs doivent présenter une très large gamme d'absorption avec un coefficient d'extinction molaire élevé dans la région de la lumière visible, car cette région représente plus de 47% du spectre solaire ; les photosensibilisateurs doivent présenter des potentiels redox appropriés pour le transfert d'électrons du réducteur sacrificiel au catalyseur ; la durée de vie de l'état excité du photosensibilisateur doit être suffisante pour permettre le processus de transfert de charge ; la photostabilité du photosensibilisateur doit être suffisamment élevée pour promouvoir un fonctionnement à long terme du système photosynthétique artificiel ; le photosensibilisateur doit avoir une bonne solubilité dans l'eau ou dans les solvants organiques pour permettre la génération photocatalytique du dihydrogène au niveau moléculaire.<sup>19</sup>

### ***1.2.2.3 Absorption de la lumière par un photosensibilisateur***

La première étape dans une photosynthèse artificielle est la capture de la lumière solaire par un photosensibilisateur. Le photosensibilisateur absorbe et convertit efficacement l'énergie solaire en un état excité capable de transférer un électron à un accepteur pour la création d'un état de charge séparée, produisant ainsi l'énergie nécessaire pour les réactions chimiques souhaitées. L'un des photosensibilisateurs le plus utilisé dans la photosynthèse artificielle est le complexe de type  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . L'étude photochimique de ces complexes est présentée sous forme de schéma simplifié à la Figure 1.8. Ils présentent une absorption distincte dans la région visible ( $\lambda_{\text{max}} \approx 450 \text{ nm}$ ) et lors de l'illumination, un électron dans l'orbitale centrée du métal  $t_{2g}$  est excité vers l'orbitale centrée du ligand  $\pi^*$ . Dans l'état de charge métal-ligand (MLCT), le centre du ruthénium est photo-oxydé en Ru (III), tandis que le squelette du ligand bpy subi une réduction d'un

seul électron. L'état initialement photogénéré qui est l'état singulet  $^1[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+\ast}$  a une courte durée de vie et subit un croisement intersystème rapide pour donner un état triplet à longue durée de vie qui est  $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+\ast}$ . Ce dernier a le potentiel de s'engager dans un transfert d'électron unique et sa longue durée de vie est dû au fait que la conversion vers l'état singulet est interdite par le spin et se désintègre vers l'état fondamental à l'échelle de la microseconde. L'état photoexcité a la capacité d'être à la fois plus oxydant et plus réducteur que l'état fondamental de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , ce qui lui permet de servir soit d'oxydant à électron unique, soit de réducteur, comme on peut l'observer à la Figure 1.8.<sup>12</sup>



**Figure 1.8.** Le schéma photo-redox du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .<sup>12</sup>

#### 1.2.2.4 Défis de la photosynthèse artificielle

Malgré des progrès importants au cours des dernières années, il reste encore quelques défis à relever dans la photosynthèse artificielle, notamment des améliorations de la demi-réaction anodique vis-à-vis de la demi-réaction cathodique dans le but d'obtenir un rendement solaire-carburant économiquement considérable. Pour la production des carburants solaires à base de carbone, il est primordial de mieux comprendre le processus de conversion du  $\text{CO}_2$ , mais aussi de mettre sur pied des principes

de conception afin d'obtenir une activité et sélectivité élevées. Pour une photosynthèse artificielle efficace, une architecture rationnelle du dispositif photosynthétique et le développement des moyens permettant de coupler efficacement le dispositif avec d'autres domaines de la catalyse sont indispensables.<sup>10</sup> En effet, une hétérogénéisation des catalyseurs moléculaires est nécessaire pour réaliser des progrès simultanés dans le développement des catalyseurs moléculaires et des dispositifs photosynthétiques artificiels efficaces. Lors de l'hétérogénéisation des catalyseurs moléculaires, de nombreux problèmes pratiques se présentent, tels que la densité des catalyseurs, l'exposition des sites actifs du catalyseur, l'amélioration du transport de masse et de la stabilité du matériau ou de l'électrode dérivée de la molécule-catalyseur et des problèmes de conductivité. Ainsi, le développement des catalyseurs moléculaires plus efficaces et moins chers ainsi que leur hétérogénéisation constituent un défi pour leur application dans les dispositifs photosynthétiques artificiels.<sup>4a</sup>

### 1.3 Catalyseurs moléculaires

Dans le but de résoudre les problèmes de catalyse dans la photosynthèse artificielle, les scientifiques ont développé des catalyseurs moléculaires, car ceux-ci présentent de nombreux avantages lors de la catalyse. Les catalyseurs moléculaires sont constitués d'un centre métallique comme site actif et d'un ou plusieurs ligands organiques spécifiques afin de produire l'environnement de coordination parfait pour réguler la structure électronique du site actif. Cette configuration fournit aux catalyseurs moléculaires plusieurs avantages tels que :<sup>4a</sup>

- Une structure facilement caractérisable, un site actif et des mécanismes catalytiques clairement identifiables : la structure des catalyseurs moléculaires peut être facilement caractérisée par des techniques de caractérisation conventionnelles telles que la spectroscopie et la cristallographie aux rayons X. Leurs mécanismes catalytiques peuvent être révélés par des techniques de laboratoire telles que la spectroélectrochimie, la spectroscopie RMN in situ, la spectroscopie IR in situ et la spectroscopie UV-Vis à flux arrêté.
- Une compatibilité entre les configurations : la configuration stérique et la structure électronique des catalyseurs moléculaires peuvent être ajustées de manière



appropriée par l'environnement de coordination spécifique grâce à la conception des ligands.

- Une amélioration directe de l'activité intrinsèque : l'amélioration de l'activité d'une électrode s'effectue généralement par deux moyens : l'augmentation du nombre de sites actifs en augmentant la charge des catalyseurs ou en modifiant les structures des catalyseurs et l'amélioration de l'activité intrinsèque de chaque site actif. Cependant, ces deux moyens sont physiquement limités car ils affectent d'autres processus comme le transport de masse et de charge, c'est pourquoi un effet de plateau est nécessaire avec une quantité de chargement élevée de catalyseurs.
- Une économie significative d'atomes métalliques : l'avantage le plus évident des catalyseurs moléculaires est sans doute leur économie d'atomes métalliques. L'utilisation des atomes métalliques est importante pour l'application des catalyseurs, notamment les catalyseurs à base de métaux rares comme le ruthénium (Ru), le platine (Pt), le palladium (Pd), le rhodium (Rh) etc. En effet, l'utilisation des métaux dans les catalyseurs moléculaires peut atteindre 100%, une valeur qui peut être supérieure à celle des catalyseurs à base de matériaux inorganiques.
- La sélectivité : la sélectivité du produit est un facteur important pour la réduction du CO<sub>2</sub>. Les catalyseurs moléculaires avec leurs sites actifs uniques faciles à identifier et à ajuster offrent suffisamment de possibilité pour contrôler la sélectivité du produit dans la catalyse de la réduction du CO<sub>2</sub>.

### **1.3.1 Différentes étapes pour la fabrication des dispositifs photosynthétiques artificiels à base de catalyseurs moléculaires**

Comme le montre la Figure 1.9, la production d'un dispositif photosynthétique artificiel à base de catalyseurs moléculaire comporte trois étapes :<sup>4a</sup>

- 1<sup>ère</sup> étape : le développement de catalyseurs moléculaires efficaces. Cette étape représente la base dans la réalisation d'une photosynthèse artificielle efficace. Cette étape est constituée de la conception du ligand, la synthèse et la caractérisation des ligands et du complexe métallique final, des analyses

catalytiques et de la révélation du mécanisme. Bien que le développement des nouveaux catalyseurs moléculaires efficaces reste un défi, de nouvelles techniques expérimentales rendent possible leur modification synthétique et permettent l'étude de la cinétique et des mécanismes catalytiques.

- 2<sup>ème</sup> étape : l'hétérogénéisation des catalyseurs moléculaires. Après que les catalyseurs moléculaires efficaces aient été développés dans la 1<sup>ère</sup> étape, ceux-ci, ne peuvent pas encore être utilisés directement dans un dispositif photosynthétique, car leur utilisation en solution électrolytique ou sur une électrode préparée par simple coulée de gouttes peut ne pas aboutir à un dispositif stable et efficace. Ainsi, une seule petite fraction du catalyseur est active dans la couche de diffusion. Les fuites de catalyseur et l'agrégation incontrôlable des molécules de catalyseur constituent les principaux problèmes de la méthode de coulée en gouttes. Cependant, les recherches sur l'hétérogénéisation des catalyseurs moléculaires, qui est le passage des molécules aux matériaux et d'une solution homogène à une surface hétérogène sont toujours insuffisantes. Il est donc nécessaire de trouver des stratégies efficaces pour l'hétérogénéisation des catalyseurs moléculaires pour ainsi préserver la haute activité et la sélectivité intrinsèque des catalyseurs homogènes après hétérogénéisation. Les propriétés de la surface ou du matériau hétérogène résultant doivent également être optimisées.
- 3<sup>ème</sup> étape : l'ingénierie du dispositif. Une fois qu'un matériau généré par l'hétérogénéisation d'un catalyseur moléculaire efficace est prêt, la fabrication du dispositif est l'étape suivante. Cependant, de nombreuses questions se posent telles que, comment intégrer les composants du dispositif, comment résoudre le problème du transfert de masse et de l'élimination des bulles, comment réduire la résistance de contact et comment éviter la corrosion des électrodes. De nombreuses recherches sont en cours pour répondre à ces questions.

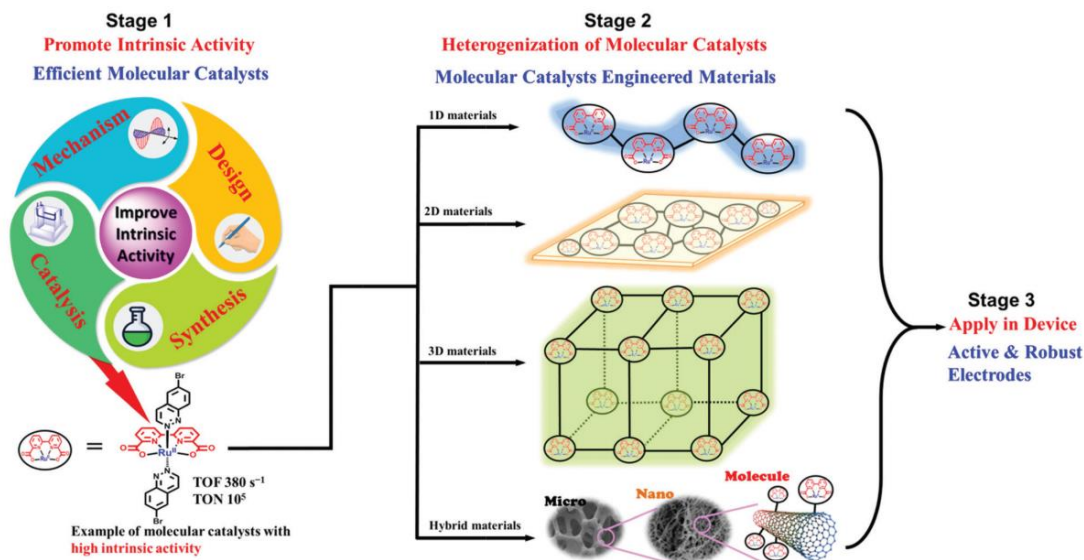


Figure 1.9. Étapes de fabrication des catalyseurs moléculaires.<sup>4a</sup>

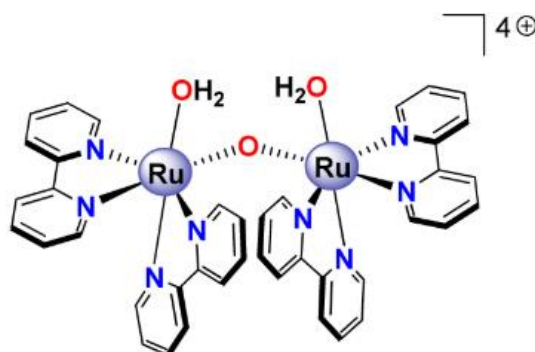
## 1.3.2 Différents types de catalyseurs moléculaires

### 1.3.2.1 Catalyseurs moléculaires pour l'oxydation de l'eau

#### 1.3.2.1.1 Catalyseurs moléculaires à base de ruthénium

Les catalyseurs moléculaires à base de ruthénium sont considérés parmi les catalyseurs moléculaires les plus performants pour la photosynthèse artificielle. Le premier complexe capable d'oxyder  $\text{H}_2\text{O}$  en quatre électrons et quatre protons a été présenté par le groupe de Meyer en 1982. Il s'agissait du complexe de ruthénium dinucléaire à pont  $\mu$ -oxo  $\text{cis,cis-}[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}(\mu\text{-O})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$  (Figure 1.10) encore appelé « dimère bleu » à cause de sa couleur bleue caractéristique. La présence du pont  $\mu$ -oxo favorise un fort couplage entre les deux centres métalliques du dimère bleu, qui facilite la stabilisation du complexe à des états d'oxydation élevés par délocalisation électronique. Le faible surpotentiel du dimère bleu et de ses dérivés a permis l'utilisation de protocoles pilotés par la lumière employant du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  photogénéré.<sup>12</sup> Dès lors, plusieurs autres catalyseurs moléculaires à base de ruthénium pour l'oxydation de l'eau ont été étudiés. Sun *et al.* ont synthétisé plusieurs complexes de ruthénium mononucléaires  $[\text{Ru}(\text{bda})\text{L}_2]$  (bda = 2,2'-bipyridine 6,6'-dicarboxylate, L = pyridine et dérivés) parmi lesquels, le complexe  $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{isoq})_2]$  (isop = isoquinoléine), qui a montré

un TOF élevé d'environ  $300 \text{ s}^{-1}$  avec le nitrate d'ammonium cérique (CAN) comme oxydant. Il a également été constaté que le complexe présentait un TOF de  $0,3 \text{ s}^{-1}$  dans un système de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} - \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , ce qui est trois fois inférieur à ceux de l'oxydation de l'eau.<sup>9</sup>



**Figure 1.10.** Structure moléculaire du dimère bleu  $\text{cis,cis-}[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}(\mu\text{-O})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$ .<sup>12</sup>

#### 1.3.2.1.2 Catalyseurs moléculaires à base d'iridium

En 2008, Bernard et al. ont publié un article sur les complexes d'iridium cyclométallisés à site unique pouvant servir de médiateurs pour l'oxydation de  $\text{H}_2\text{O}$ . Dans ce type de complexe, la phénylpyridine cyclométallique (ppy) a été utilisée comme ligand bidenté, ce qui permet de profiter de la forte liaison carbone-iridium dans ce type de complexe et d'obtenir la robustesse nécessaire à l'oxydation de l'eau. Pendant l'activité catalytique du complexe d'iridium cyclométallisé, en plus du  $\text{O}_2$  qui s'est dégagé, des traces de  $\text{CO}_2$  ont été observées, indiquant ainsi une oxydation partielle de la structure du ligand.<sup>12</sup> Crabtree *et al.* ont étudiés les complexes mononucléaires d'iridium portant un ligand pentaméthylcyclopentadiène ( $\text{Cp}^*$ ) plus donneur d'électrons, afin d'améliorer l'activité de dégagement du dioxygène, ce qui a permis d'obtenir des valeurs supérieures à celle obtenues par Bernhard. De nombreux catalyseurs moléculaires à base d'iridium comprenant des ligands de type cyclopentadiène ont montré une tendance à se transformer en oxydes catalytiquement actifs. C'est pour résoudre ce problème que Crabtree *et al.* ont utilisé une nanobalance électrochimique à cristal de quartz dans le but de sonder l'homogénéité de deux complexes d'iridium.<sup>9</sup>

### 1.3.2.1.3 *Catalyseurs moléculaires à base de fer*

Dans le but d'obtenir des catalyseurs moléculaires pour l'oxydation de l'eau plus avancés et plus rentables, les chercheurs ont conçu et synthétisé plusieurs types de ligands pour les métaux abondants sur terre comme le fer et le cuivre. Comparé aux autres métaux nobles, le fer apparaît comme celui présentant le plus d'avantages car, il est le plus abondant sur la terre et est également moins coûteux. En plus, le fer est une source métallique idéale pour générer des catalyses d'oxydation de l'eau efficaces pour la photosynthèse artificielle.<sup>20</sup> En 2016, Masaoka *et al.* ont rapporté le catalyseur moléculaire à base de fer le plus actif pour l'oxydation de l'eau. Il s'agit du complexe de fer pentanucléaire entouré de six ligands 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole et lié par un ligand pontant  $\mu_3$ -O, avec un TOF qui a atteint  $1900 \text{ s}^{-1}$  et une efficacité faradique de 96% obtenue à partir de l'électrolyse à potentiel contrôlé. En raison de l'instabilité de l'intermédiaire de fer à valence élevée en solution aqueuse, ce type de catalyseur ne fonctionne que dans des systèmes de solvants organiques spéciaux.<sup>4a</sup>

### 1.3.2.1.4 *Catalyseurs moléculaires à base de cuivre*

Le premier catalyseur moléculaire à base de cuivre pour l'oxydation de l'eau,  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{OH})_2]$  a été rapporté en 2012 par Mayer *et al.* Cependant, en raison de sa faible stabilité, le taux de production a été faible  $\text{TON} = 30$ . C'est ainsi que Lin *et al.* ont modifié ce complexe en y ajoutant le ligand 6,6'-dihydroxy-2,2'-bipyridine et ont découvert que le complexe associé au ligand a un potentiel de surcharge de 640 mV, avec un TON de 400. Par conséquent, l'association des ligands spécifiques avec les centres métalliques peut améliorer l'activité catalytique et constitue une stratégie efficace pour la conception des catalyseurs moléculaires, afin d'éviter l'oxydation excessive des centres métalliques lors de l'oxydation de l'eau.<sup>9</sup>

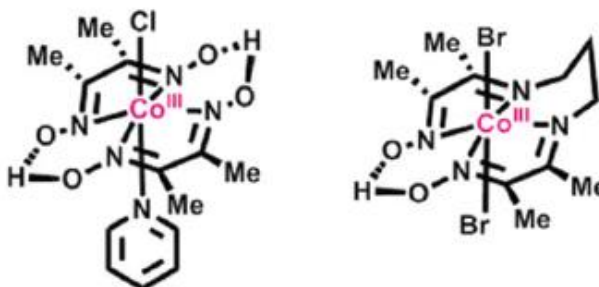
### 1.3.2.2 *Catalyseurs moléculaires pour la réduction (protons et $\text{CO}_2$ )*

La réduction des protons et du  $\text{CO}_2$  pour la production des carburants solaire présente des barrières d'activation assez importantes qui entraînent un surpotentiel élevé et un faible taux de production de composés, d'où la nécessité d'utiliser des catalyseurs

qui diminuent les barrières d'activation et permettent une production efficace des composés ciblés. Les électrons extraits du photosensibilisateur excité sont transférés à un accepteur (catalyseur), qui catalyse la réduction des protons en hydrogène ou carburants à base de carbone. Les complexes à base de métaux nobles (platine pour la réduction des protons et rhénium pour la réduction du CO<sub>2</sub>) apparaissent comme d'excellents catalyseurs moléculaires de réduction. Cependant, leur coût élevé et leur rareté limitent leur utilisation à grande échelle. Ainsi, les chercheurs se sont tournés vers d'autres catalyseurs tels que le cobalt, ainsi que vers le développement des mimétiques à base de fer non biologiques, qui sont des modèles fonctionnels des sites actifs des hydrogénases.<sup>12</sup>

#### 1.3.2.2.1 Catalyseurs moléculaires à base de cobalt (Co)

Neta *et al.* ont étudié la porphyrine de cobalt et ses dérivés la phtalocyanine de cobalt, le corrole de cobalt et la corrine de cobalt pour la réduction photocatalytique du CO<sub>2</sub>. En 1998, ils ont rapporté que la porphyrine de cobalt était capable de convertir le CO<sub>2</sub> en CO et formate en présence de TEA comme donneur sacrificiel d'électron (SED) dans CH<sub>3</sub>CN sous irradiation de lumière UV/Vis ( $\lambda > 320$  nm). Ils ont également démontré que les dérivés de la porphyrine de cobalt C6 étaient capables de catalyser la conversion de CO<sub>2</sub> en CO et/ou de CO<sub>2</sub> en formiate en présence de p-terphényle comme photosensibilisateur et de TEA comme SED dans des solutions organiques sous irradiation de lumière UV/Vis.<sup>21</sup> Les catalyseurs les plus efficaces pour la réduction des protons sont les cobaltoximes (Figure 1.11) formés par la coordination de deux ligands équatoriaux glyoximato avec un ion de cobalt. Ils ont été initialement rapportés au 20<sup>e</sup> siècle et utilisés en tant que catalyseurs pour la réduction des protons en 1983 par Lehn et en 1986 par Espenson. Au cours des dernières années, des travaux réalisés ont démontré une haute efficacité et un faible surpotentiel de ces catalyseurs. Ils peuvent catalyser le dégagement de l'hydrogène à partir des solutions protiques nécessitant des surpotentiels inférieur à 40 mV. Fontecave *et al.* ont étudié les complexes diamine-dioxime de cobalt. Ces derniers ont démontré une meilleure stabilité grâce au pont de propylène.<sup>4a</sup>



**Figure 1.11.** Complexe de cobaltoximes pour la réduction des protons.<sup>4a</sup>

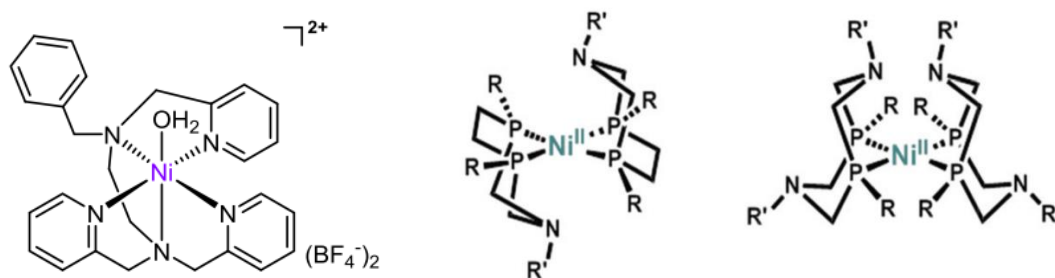
### 1.3.2.2.2 Catalyseurs moléculaires à base de fer (Fe)

Lors de la photosynthèse artificielle, le processus de réduction du  $\text{CO}_2$  nécessite la conception d'un dispositif dans lequel les catalyseurs peuvent être intégrés dans un matériau conducteur à faible coût. Ainsi, les chercheurs ont mis sur pied des catalyseurs à atome unique de fer, supportés par des matériaux de carbone dopés à l'azote (Fe-N-C), qui présentent des caractéristiques impressionnantes. Ils sont préparés par pyrolyse d'un précurseur de fer, avec une source de carbone et un ligand organique contenant l'azote. Dans ces catalyseurs, les sites actifs sont identifiés comme des unités de  $\text{FeN}_4$ , qui ressemblent au motif de coordination des porphyrines moléculaires et qui sont sélectifs pour la réduction du  $\text{CO}_2$  en CO dans un environnement aqueux (électrolyte de bicarbonate), tandis que les grappes de fer agrégées ou les nanoparticules à base de fer favorisent la voie vers l'évolution de l'hydrogène. Il est important de noter que dans ce type de catalyseur, une forte liaison du CO au site fer favorise la formation partielle du méthane, car le CO lié peut subir des réactions chimiques ultérieures nécessaires pour obtenir du méthane.<sup>22</sup>

### 1.3.2.2.3 Catalyseurs moléculaires à base de nickel (Ni)

En raison de ses états d'oxydation facilement accessibles, le nickel est considéré comme un substitut idéal du palladium ou du platine dans la conception des catalyseurs moléculaires. Les riches propriétés d'oxydoréduction associées aux diverses géométries de coordination permettent la conception rationnelle d'échafaudages de ligands à coordonner avec les centres de nickel (II), ce qui permet aux complexes de nickel de posséder des fonctions catalytiques spécifiques. En plus, le nickel s'est avéré être un centre

actif dans les enzymes naturelles comme les hydrogénases {NiFe} connues pour la conversion réversible de l'hydrogène et du proton, et les CO déshydrogénases {NiFe} pour la conversion réversible entre le CO<sub>2</sub> et le CO. Les catalyseurs moléculaires à base de nickel avec des ligands polypyridiniques (Figure 1.12) ont été développés par Sun *et al.* Ils ont synthétisé plusieurs complexes de nickel polypyridine ayant des ligands pentadentates avec des donneurs d'amine et de pyridine et ont constaté que ce complexe est le plus actif dans l'eau neutre, avec une performance stable pendant 60 heures à un surpotentiel de 830 mV et un taux de production d'hydrogène de 1650 mol H<sub>2</sub> (mol catalyseur)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>.<sup>23</sup>



**Figure 1.12.** Structure du complexe de nickel polypyridine (gauche)<sup>23</sup> et des « catalyseurs de DuBois » (droite).<sup>4a</sup>

De plus, les catalyseurs moléculaires les plus efficaces et les plus stables pour la réduction des protons sont les complexes de nickel portant des ligands diphosphines contenant une base encore connus sous le nom de « catalyseurs de DuBois ». Ils ont été rapportés pour la première fois en 2002 par DuBois *et al.* Des études sur ces catalyseurs ont démontré l'importance des amines pendantes pour le transfert de protons.<sup>4a, 24</sup> Ces catalyseurs possèdent des relais de protons aminés pendants et peuvent fonctionner près des potentiels thermodynamiques. Leur fonctionnalités phosphorées et azotées permettent de moduler la conception des ligands et de régler l'activité et la solubilité. Grâce à leur insolubilité dans l'eau, ils ont été largement utilisés dans des solvants non aqueux avec des acides organiques.<sup>24</sup>

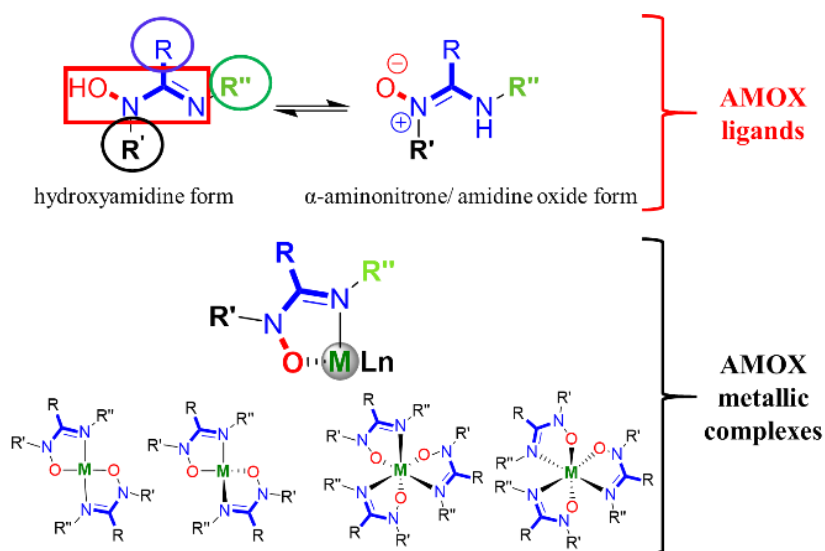


### 1.3.2.2.4 Complexe moléculaire à base de vanadium

Bien qu'aucun complexe synthétique de vanadium n'ait encore réussi à réduire le  $\text{CO}_2$ , cet ion métallique est présent en tant que composant d'un grand cluster FeS dans le site actif de certaines nitrogénases. Des études ont démontré que ces sites biologiques réduisent le  $\text{CO}_2$  en produits contenant du carbone, du  $\text{CO}$ , du  $\text{CH}_4$ , ainsi que des hydrocarbures  $\text{C}_2\text{-C}_4$  plus élevés. Ainsi, les complexes ou clusters moléculaires de vanadium peuvent représenter une alternative pour les catalyseurs capables de réduire le  $\text{CO}_2$  directement dans les carburants liquides.<sup>24</sup>

## 1.4 Les complexes de coordination des ligands amidines *N*-oxydes (AMOXs)

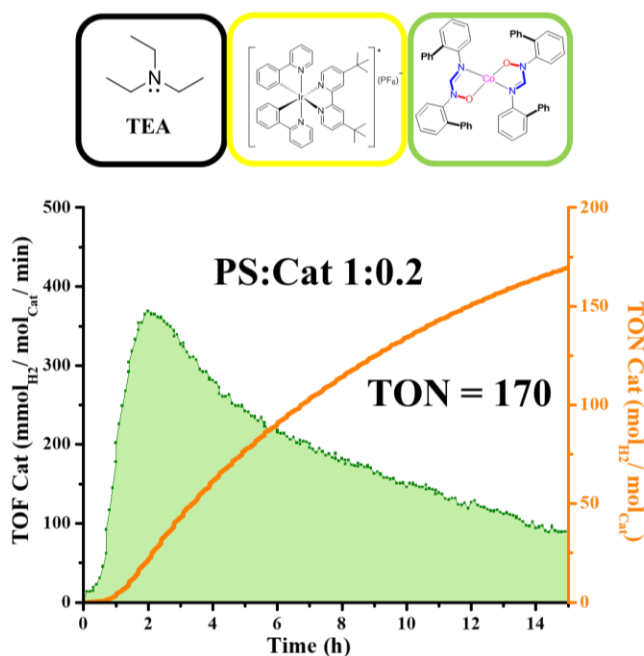
Les amidines *N*-oxydes (connus aussi comme  $\alpha$ -aminonitrones et *N*-hydroxyamidines) sont des ligands bidentates qui forment des cycles chélates à 5 atomes avec des ions métalliques (Figure 1.13).



**Figure 1.13.** AMOX ligands and complexes<sup>25</sup>

Concernant les atomes donneurs et leurs groupements fonctionnels, les AMOXs combinent le caractère donneur  $\sigma$  des atomes d'oxygène et d'azote avec le caractère donneur  $\pi$  de l'atome d'oxygène et les propriétés d'accepteur  $\pi$  de la fonction amidine. Ils présentent une délocalisation de la densité électronique dans le squelette  $-\text{ONCN}-$ . La

modulation du degré de délocalisation électronique ainsi que la modulation de l'encombrement stérique sont possibles en modifiant le motif de substitution sur le ligand (Figure 1.13). De plus, les ligands AMOXs sont robustes, bons chélatants et forment des complexes métalliques avec des structures et propriétés intéressantes.<sup>25-26</sup> Par exemple, dans la famille des chélates bis(AMOX) de zinc(II) (AMOX = ligands encombrés *N,N'*-diarylformamidinate *N*-oxydes), le gap optique peut être finement modulé pour de potentielles applications dans des dispositifs optoélectroniques par la modification spécifique des ligands.<sup>25-26</sup> Aussi, des complexes de cobalt(II) avec le même type de ligands AMOX montrent l'isomérisation d'une structure plan-carré (bas spin) à l'état solide, à une structure tétraédrique (haut spin:  $\mu_{\text{eff}} = 3.5$  to  $4.7 \mu_{\text{B}}$ ) dans des solutions de solvants non-coordinants. L'équilibre de l'isomérisation est beaucoup influencé par le motif de substitution du ligand, suite à une combinaison des effets stériques et électroniques.<sup>25-26</sup>



**Figure 1.14.** Production photocatalytique de H<sub>2</sub> dans 7.5 mL d'une solution de DMF contenant TEA 1 M, PS 0.1 mM, et une stœchiométrie PS:Cat 5:1 (1:0.2), à 20 °C (irradiation pendant 15 h à 394 nm). Dans l'expérience 'contrôle' (seulement PS sans catalyseur, mêmes conditions) seulement des traces de H<sub>2</sub> ont été produites.<sup>27</sup>

De plus, ces complexes catalysent la production de H<sub>2</sub> dans des systèmes photocatalytiques à base de photosensibilisateurs (PSs) de Re(I) et Ir(III) (Figure 1.14). La performance du système dépend des conditions expérimentales. Le meilleur résultat a été obtenu avec un PS à base d'Ir(III), de la triéthylamine (TEA) comme donneur d'électrons sacrificiel (SED) dans le solvant DMF (*N,N*-diméthylformamide) et en utilisant comme catalyseur le complexe de type Co(AMOX)<sub>2</sub> montré dans la Figure 1.14 (AMOX = le *N,N'*-bis(2-biphenyl)-formamidinate-*N*-oxyde). Le principal problème des complexes Co(AMOX)<sub>2</sub> est leur difficile réduction Co(II/I) (>2,1 V vs. SCE). Pour améliorer les performances de ces systèmes, il est important de modifier leur potentiel de réduction vers des valeurs plus positives en introduisant des groupements électro-attracteurs sur le ligand AMOX.<sup>27</sup>

## 1.5 L'objectif de la recherche, la méthodologie et le plan du mémoire

### 1.5.1 L'objectif de la recherche et note sur la méthodologie

L'objectif de ce projet est d'étudier des complexes de coordination de cobalt(II), nickel(II) et cuivre(II) avec des ligands organiques tels que les amidines-*N*-oxydes (AMOXs) pour déterminer leur potentiel d'être utilisés comme catalyseurs pour la production d'hydrogène et/ou la réduction du CO<sub>2</sub> dans des systèmes photocatalytiques homogènes. Le choix des métaux de transition de première rangée a été dicté par le souci d'aller vers des métaux plus abondants, moins toxiques et moins chers versus les métaux nobles. Le choix du ligand a été basé sur des études antérieures montrant la nécessité d'introduire des groupements électro-attracteurs sur le ligand AMOX, afin de modifier le potentiel de réduction des complexes correspondants vers des valeurs plus positives, pour améliorer leurs performances comme catalyseurs dans des systèmes photocatalytiques pour la production d'hydrogène.<sup>27</sup> Le ligand AMOX ciblé porte un groupement électro-attracteur (4-BrPh) comme substituant sur l'atome de carbone central du squelette – ONCN- (Figure 3.1).

Les complexes et les ligands organiques seront synthétisés par des méthodes de synthèse inorganiques et organiques classiques et des méthodes de synthèse modernes telles que l'activation micro-ondes. La caractérisation et l'analyse des propriétés se feront

par des techniques spectroscopiques (RMN, FT-IR, UV-vis-NIR), la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS), l'analyse élémentaire (EA), la détermination des structures à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal, la voltammétrie cyclique. Les tests de performance des complexes AMOX à base de cobalt(II), nickel(II) et cuivre(II) comme catalyseurs pour la production d'hydrogène et la réduction du CO<sub>2</sub> dans des systèmes photocatalytiques homogènes sont en cours et ils se font en collaboration, en utilisant la plateforme instrumentale LAMP de l'Université de Montréal (UdeM). Les résultats finaux seront décrits dans des futures publications. La méthodologie, ainsi que des résultats préliminaires sont cependant présentés dans le Chapitre 2 (section 2.3) et le Chapitre 3 (section 3.3), respectivement.

### 1.5.2 Le plan du mémoire

Le mémoire est divisé en quatre chapitres.

*Chapitre 1.* Le contexte général de ce travail est défini (section 1.1.) et le concept de photosynthèse artificielle est introduit par rapport à la photosynthèse naturelle (section 1.2). L'importance, le rôle et le défis des catalyseurs moléculaires à base de complexes de coordination dans des systèmes de photosynthèse artificielle/ photocatalyse sont soulignés (section 1.3). Le contexte spécifique de cette recherche est mis en évidence par l'introduction des aspects liés aux complexes de coordination des ligands amidine *N*-oxydes (AMOXs) (section 1.4). L'objectif général de la recherche, la méthodologie et le plan du mémoire sont également décrites (section 1.5).

*Chapitre 2.* Dans ce chapitre, les matériels et les méthodes utilisés sont présentées : les méthodes de synthèse et purification (section 2.1.), les techniques de caractérisation (section 2.2), et les détails sur la synthèse des composés préparés, ainsi que sur les réactions photocatalytiques réalisées (section 2.3).

*Chapitre 3.* Ce chapitre expose les résultats et discussions sur : la synthèse et la caractérisation (section 3.1) et les propriétés photophysiques et redox (section 3.2) des composés ciblés pendant ce projet (ligand AMOX et ses complexes de nickel(II), cobalt(II) et cuivre(II)), ainsi que sur les tests photocatalytiques performés (section 3.3).

*Chapitre 4.* Les conclusions générales du mémoire (section 4.1) et les perspectives des ligands AMOXs et leurs complexes dans la chimie de coordination moléculaire (section 4.2) sont présentées.

## CHAPITRE 2

### MATÉRIELS ET MÉTHODES

#### 2.1 Méthodes de synthèse et purification

##### 2.1.1 Activation micro-ondes

Comparé au chauffage conventionnel qui se fait par utilisation d'une plaque chauffante ou d'un bain d'huile et qui chauffe les parois du réacteur et les réactifs par convection ou conduction, le chauffage par micro-ondes chauffe les matériaux sans complètement chauffer le réacteur.<sup>28</sup> Lors du chauffage par micro-ondes, les températures sont réparties de manière homogène et élevées rapidement au cœur du produit.<sup>29</sup>

Dans le cadre de ce projet, le réacteur micro-ondes utilisé est un réacteur mono-onde 400 de marque Anton Paar (Figure 2.1) (2,45 GHz), qui ne contient qu'un seul récipient de réaction. Il est composé d'un capteur de température qui sert à mesurer de façon précise la température, d'un régulateur de pression, d'un système de refroidissement et d'une caméra pour suivre l'évolution de la réaction. La durée maximale de la réaction est de 100 h, avec une température maximale de 300 °C et une pression maximale de 30 bars.<sup>30</sup>



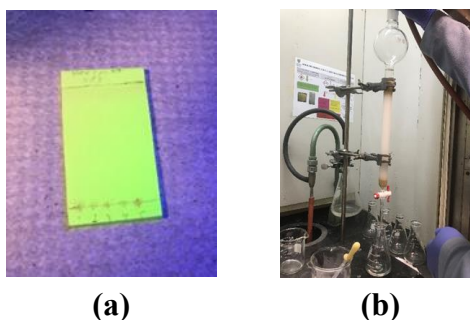
**Figure 2.1.** Réacteur micro-ondes Monowave 400 de Anton Paar.<sup>30</sup>

### 2.1.2 Chromatographie sur couche mince (CCM)

La CCM permet de faire une analyse qualitative rapide d'un mélange. Elle est utilisée pour plusieurs applications. Dans le cadre de ce projet, elle a été utilisée pour déterminer le nombre de composés présents dans un mélange, contrôler l'évolution d'une réaction, vérifier la réussite d'une réaction, déterminer les solvants appropriés pour la séparation par chromatographie sur colonne. La plaque utilisée est composée d'une mince couche de silice déposée sur une plaque de verre comme observé dans la Figure 2.2 a).

### 2.1.3 Chromatographie flash sur colonne

Il s'agit d'une technique de séparation solide-liquide, qui permet de purifier un composé en s'appuyant sur la différence de polarité entre le composé ciblé et les impuretés, ainsi que leur interaction différente avec les phases stationnaires et mobiles dans la colonne. La colonne utilisée dans ce projet est une colonne avec robinet de 250 ml, dans laquelle on introduit tout d'abord du coton suivi du sable, et ensuite de la silice, puis on y rajoute du sable (Figure 2.2 b)). Le composé impur est solubilisé dans un solvant approprié et déposé sur la couche supérieure du sable. Ensuite, il est élué avec un mélange de solvants préalablement établi par CCM pour obtenir le produit désiré. Les différentes fractions obtenues contenant le produit désiré pur (vérification par CCM) sont combinées et évaporées pour obtenir le composé à l'état solide.



**Figure 2.2.** a) CCM sur une plaque de silice ; b) Chromatographie flash sur colonne réalisée dans ce projet.

### 2.1.4 Évaporation en utilisant un évaporateur rotatif

En utilisant un évaporateur rotatif, il devient plus efficace d'éliminer les solvants présents dans un mélange. Un évaporateur rotatif BUCHI R-300 (Figure 2.3) a été utilisé lors de ce projet. Il s'agit d'un instrument moderne, dont les caractéristiques d'évaporation sont déjà définies et dans lequel différents types de solvant à évaporer y sont intégrés. Sa combinaison avec le contrôleur I-300 offre une distillation dynamique pour une large gamme de solvants. La pompe V-300 permet un contrôle du vide plus performant.



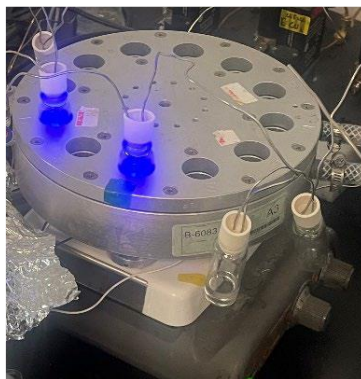
**Figure 2.3.** Évaporateur rotatif de BUCHI R-300.

### 2.1.5 Photoréacteur

Le photoréacteur utilisé dans ce projet (Figure 2.4) permet d'appliquer une lumière à une certaine longueur d'onde et à des intensités différentes. Les sources d'irradiations sont basées sur des LEDs. Il a été développé par Daniel Chartrand (Laboratoire LAMP) de l'Université de Montréal.<sup>31</sup> La lumière est appliquée sur des vials contenant des mélanges réactionnels de type homogène (dans le cadre de ce projet) : le catalyseur (le complexe métallique avec des ligands AMOXs), le donneur sacrificiel d'électron et le photosensibilisateur, dans un solvant organique. Le photoréacteur est connecté à un chromatographe en phase gazeuse pour évaluer la



production des gaz (hydrogène, monoxyde de carbone, méthane, etc.) lors des réactions photocatalytiques.



**Figure 2.4.** Photoréacteur (irradiation lumière bleue).<sup>31</sup>

## 2.2 Techniques de caractérisation

### 2.2.1 Spectrométrie de masse (MS)

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui permet de déterminer les masses moléculaires des composés analysés ainsi que leur identification et leur quantification. Elle est basée sur la séparation et la détection d'ions formés dans une source d'ionisation et est facilement associée aux techniques de séparation telles que les chromatographies en phase gazeuse et en phase liquide. Le spectromètre de masse est cet instrument qui comprend différentes parties placées en série et qui permettent successivement, après introduction de l'échantillon, l'évaporation et l'ionisation des molécules de l'échantillon, l'accélération des ions formés, la séparation de ces ions en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ) et leur détection.<sup>32</sup> Les analyses MS ont été réalisées au Laboratoire de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal, à l'aide d'un spectromètre de masse de la compagnie Agilent, qui utilise l'ionisation par électro-nébulisation (ESI- Electrospray Ionisation), en mode positif et avec calibration interne.

### 2.2.2 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la localisation exacte des groupes fonctionnels présents dans un échantillon, ainsi que la localisation des atomes. Le spectromètre RMN est composé d'aimants entre lesquels l'échantillon est placé. L'échantillon est placé au-dessus d'une sonde, qui est composée d'une radio transmettrice et receveuse, connectée à un amplificateur et un ordinateur.<sup>33</sup> Les analyses RMN ont été réalisées dans un spectromètre Ascend 400 de marque Bruker (Figure 2.5), qui a une très bonne stabilité et une bonne robustesse. Son efficacité atteint les 99% dans un environnement sans perturbations magnétiques externes.<sup>34</sup>



**Figure 2.5.** Spectromètre RMN Ascend 400 de Bruker.<sup>34</sup>

### 2.2.3 Spectrophotométrie ultraviolet-visible infrarouge proche (UV-vis-NIR)

Cette technique permet de déterminer le spectre d'absorption des composés. Le spectre obtenu permet d'évaluer l'absorption des photons par des composés analysés, dans plusieurs domaines de longueurs d'ondes, notamment le visible, l'ultraviolet et l'infrarouge. Le spectrophotomètre est composé d'une source de lumière UV-vis qui génère un faisceau lumineux dirigé vers un détecteur en passant par l'échantillon. Le détecteur mesure l'intensité de lumière restante à différentes longueurs d'ondes. Le

spectre UV est obtenu par traçage de la courbe d'absorbance de la lumière par l'échantillon en fonction des différentes longueurs d'ondes. Les signaux obtenus sur la courbe représentent les longueurs d'ondes d'absorption de l'échantillon.<sup>33</sup> La spectrophotométrie UV-vis-NIR du projet a été réalisée en utilisant un spectrophotomètre Carry 5000 de marque Varian (Figure 2.6).



**Figure 2.6.** Spectromètre UV-vis-NIR Carry 5000 de Varian.

#### **2.2.4 Spectroscopie infrarouge (IR)**

Cette technique permet de déterminer les différents groupes fonctionnels présents dans l'échantillon. Les groupes fonctionnels sont déterminés à partir des différents signaux obtenus sur le spectre IR. Le spectre est une empreinte digitale spécifique à chaque composé.<sup>33</sup> Les spectres IR du projet ont été enregistrés à température de pièce dans la plage de 550 à 4 000  $\text{cm}^{-1}$  en utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Nicolet IS10 et le logiciel OMNIC de Thermo Fischer Scientific. Les échantillons en poudre (tels que synthétisés) ont été utilisés pour la collecte des spectres FTIR.

#### **2.2.5 Chromatographie en phase gazeuse**

La chromatographie en phase gazeuse est l'une des techniques les plus utilisées pour séparer et analyser les composés qui ne se décomposent pas quand ils se vaporisent. Dans ce type de chromatographie, la phase stationnaire est solide et la phase mobile est gazeuse. Elle permet de tester la pureté d'un composé, de séparer les différents composés d'un

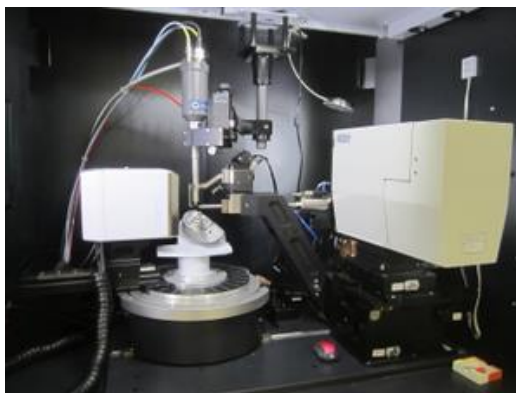
mélange, d'identifier les différents composés présents dans un mélange et de déterminer la quantité exacte de composés présents dans un mélange.<sup>33</sup> Elle a été réalisée dans le cadre du projet par un chromatographe Clarus 580 de marque PerkinElmer (Figure 2.7), pour évaluer la production d'hydrogène et la réduction du CO<sub>2</sub> dans les réactions photocatalytiques étudiées.



**Figure 2.7.** Chromatographe (pour chromatographie en phase gazeuse) Clarus 580 de Perkin Elmer.

### **2.2.6 Détermination des structures à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal**

Les déterminations de structures à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées au Laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal. Pour la collection des données cristallographiques, un diffractomètre Bruker Venture Metaljet avec un rayonnement Ga K $\alpha$  a été utilisé (Figure 2.8). Cet instrument permet la mesure sur de très petits cristaux en des temps très rapides. La longueur d'onde de l'alliage à base de Gallium utilisé pour l'anode de jet liquide (1.34 Å) permet d'analyser des molécules organiques et des complexes organométalliques avec des tailles variées.<sup>35</sup> Les structures ont été résolues par phasage intrinsèque à l'aide de SHELXT-2018 et les atomes autres que l'hydrogène ont été raffinés de manière anisotrope avec la minimisation des moindres carrés à l'aide de SHELXL-2018 (les deux intégrés dans le logiciel Olex2). Les logiciels Mercury (CDS) et Platon ont été utilisés pour la visualisation et l'analyse des structures à l'état solide. Les fichiers CIF (Crystallographic Information File) ont été validés avec la routine checkCIF/PLATON.



**Figure 2.8.** Diffractomètre pour l'analyse des monocristaux Venture Metaljet de Bruker avec une source à métal liquide (Ga).<sup>35</sup>

### 2.2.7 Analyse élémentaire C/H/N/S

L'analyse élémentaire C/H/N/S permet la détermination des pourcentages de carbone, hydrogène, azote (et soufre) dans un échantillon. La méthode de combustion sous un flux d'oxygène (méthode Dumas) est utilisée. Les analyses ont été réalisées sur un instrument FlashSmart de Thermo Scientific (Figure 2.9).



**Figure 2.9.** Instrument d'analyse élémentaire FlashSmart de Thermo Scientific.

### 2.2.8 Voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique est une technique électrochimique utilisée dans ce projet pour déterminer les propriétés d'oxydoréduction de composés purs en solution d'un électrolyte. Un potentiel variant à un taux fixe est appliqué aux composés afin de donner ou d'enlever d'électrons. Cela est réalisé par l'intermédiaire d'une électrode de travail (ici en carbone vitrifié), utilisé de concert avec une contre-électrode en platine. Ces électrons produisent un courant négatif (cathodique) ou positif (anodique), qui est mesuré par rapport à une électrode de référence. Dans solvants organiques (ici *N,N*-diméthyleformamide (DMF)), l'électrode de référence est un fil d'argent et du ferrocène (le couple  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) est employé comme référence interne ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  vs. SCE was considered 0.46 V in DCM and 0.45 V in DMF).<sup>36</sup> L'électrolyte utilisé est le tetrabutylammonium hexafluorophosphate ( $\text{TBAPF}_6$ ) (0,1 M) et la concentration du composé analysé est de 1 mM. Les mesures sont réalisées sous atmosphère inerte (Ar). Le système utilisé est composé d'un potentiostat SP-50 de BioLogic et une cellule d'électrochimie (Figure 2.10).



**Figure 2.10.** Potentiostat SP-50 de BioLogic avec cellule d'électrochimie.<sup>37</sup>

### 2.3 Méthodologie pour la synthèse et pour les expériences photocatalytiques

Les réactifs et les solvants utilisés dans ce projet ont été achetés chez Sigma Aldrich, Fisher Scientific et VWR et ont été utilisés comme reçus, sans purification additionnelle. La silice et les plaques CCM ont été obtenu de la compagnie SiliCycle.

### 2.3.1 Synthèse du [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub><sup>38</sup>

Du chlorure de ruthénium (III) trihydraté (RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) (0,08 g, 1 eq., 0,17 mmol) et du 2,2'-bipyridine (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) (0,14 g, 3 eq., 0,92 mmol) sont insérés comme solides dans un vial micro-onde G30. De l'éthylène glycol (10 mL), préalablement dégazé pendant 10 minutes, est rajouté. La réaction est activée au micro-ondes (10 minutes à 225 °C, une température de refroidissement de 70°C; la pression se situe entre 2,9 et 3,4 bars). Avant la réaction, le mélange a une coloration vert-noir foncé, et après la réaction, le mélange à une coloration rouge orangé. Le mélange réactionnel est ajouté à une solution homogène de hexafluorophosphate de potassium (KPF<sub>6</sub>) (0,34 g, 6 eq, 1,84 mmol), pour obtenir un précipité orange. Après une filtration sur célite, la récupération du produit dans de l'acétonitrile (ACN) et l'évaporation du solvant, un solide orange est obtenu. Recristallisation dans un mélange dichlorométhane (DCM), ACN et hexane permet l'obtention du produit pur sous forme des cristaux, récupérés par filtration. Rendement : 55% (0,15 g). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 7,43 (t, *J* = 5,2 Hz, 6H), 7,76 (d, *J* = 4,4 Hz, 6H), 8,09 (t, *J* = 6,4 Hz, 6H), 8,53 (d, *J* = 7,6 Hz, 6H). Analyse élémentaire : calculé (%) pour C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>F<sub>12</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru : C 41,92; H 2,81; N 9,78, obtenu (%) : C 41,90; H 3,14; N 9,52.

### 2.3.2 Synthèse de l'amidine (AM) : la 4-bromo-*N,N'*-bis(2,6-diméthylphényl)-benzimidamide

La synthèse de l'amidine (AM) a été réalisée en utilisant des protocoles rapportés dans la littérature, par condensation entre l'acide carboxylique correspondant et deux équivalents de 2,6-diméthylaniline, dans polyphosphoric acid trimethylsilyl ester (PPSE) à 180 °C pour 8 h, suivie par traitement basique.<sup>39</sup> Un spectre RMN-<sup>1</sup>H a été réalisé pour confirmer la pureté du produit. Le spectre obtenu expérimentalement correspond à celui rapporté en littérature.<sup>39c</sup> RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 7,34 (s, 4H, *H aryles*), 7,20 – 7,10 (m, 2H, *H aryles*), 7,03-6,81 (m, 4H, *H aryles*), 5,74 (s, 1H, -NH), 2,34 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2,13 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).

### 2.3.3 Synthèse du ligand AMOX<sup>40</sup> : la 4-bromo-*N,N'*-bis(2,6-diméthyl-phényl)-*N*-hydroxybenzimidamide

À une solution d'amidine (**AM**) (0,35 g, 1 eq, 0,86 mmol) et du bicarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>) (0,24 g, 1,50 eq, 2,86 mmol) dans DCM (25 mL), de l'acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) (0,19 g, 1 eq, 0,86 mmol) a été ajouté en 3 portions sur 60 minutes. Le mélange réactionnel devient marron foncé/ violet/ noir. Le mélange est resté sous agitation pendant 30 minutes après l'ajout complet du *m*-CPBA. Pour éliminer l'acide *m*-chlorobenzoïque formé, des extractions liquide-liquide avec une solution de NaHCO<sub>3</sub> (25%) (2 x 20 ml) et avec de l'eau (2 x 20 ml) ont été réalisées. Un séchage sur magnésium sulfate (MgSO<sub>4</sub>) anhydre a été aussi fait. Après évaporation du solvant, un solide huileux foncé est obtenu. La purification par chromatographie flash sur silice a été réalisée. (Gradient d'éluant : acétate d'éthyle (100%), acétate d'éthyle/éthanol (9 :1), acétate d'éthyle/éthanol (5:5), éthanol (100%)). Les fractions contenant le produit recherché sont combinées et suite à l'évaporation des solvants, un solide beige jaune a été obtenu, puis redissout dans du DCM. La solution a été filtrée (filtre à syringe 0.2 µm) et un solide beige pâle a été obtenu après évaporation et séchage à l'air. Rendement 77% (0,27 g). FTIR-ATR (bandes expérimentales, cm<sup>-1</sup>) : 3046, 2965, 2917, 1601, 1588, 1496, 1471, 1193, 1164, 1138, 1074, 1052, 1009, 937, 912, 825, 764, 716, 690. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7,13 (d, 2H, ***H Br-phényle***), 7,08 (t, 1H, ***H N-aryles***) 7,03 – 6,96 (m, 5H, ***H N-aryles***), 6,77 (d, 2H, ***H Br-phényle***), 2,30 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2,28 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>). HRMS (ESI, DCM), M = C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>BrN<sub>2</sub>O : calculée (m/z) : 423,1067 [M+H]<sup>+</sup>, expérimental (m/z) : 423,1073 différence : 1,53 (ppm).

### 2.3.4 Synthèse des complexes : les complexes de cobalt(II), nickel(II) et cuivre(II) avec le ligand AMOX

#### Procédure générale<sup>25-26, 41</sup>

Du ligand AMOX (0,10 g, 2 eq., 0,24 mmol) est dissout dans 7 mL d'éthanol (solution jaune). Du sel du métal (1 eq., 0,12 mmol) est dissout dans 3 mL d'eau. Le mélange prend une couleur différente en fonction du sel du métal utilisé (verte pour l'acétate de nickel, rose pour l'acétate de cobalt et bleu l'acétate de cuivre. La solution



contenant le complexe est ajoutée lentement à la solution de ligand toujours sous agitation. Le nouveau mélange change rapidement de couleur (jaune pour  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , orange foncée pour  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et orange pale pour le cuivre acétate monohydraté  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Un précipité se forme au fur et à mesure de l'ajout. Le mélange est laissé en agitation pendant 30 minutes et ensuite, au repos pendant 30-60 min à 4 °C. Les solides obtenus suite aux filtrations et lavages (éthanol/eau) sont séchés à l'air.

**Le complexe  $\text{Co}(\text{AMOX})_2$ .** Rendement 58-90%. Poudre orange. Des cristaux oranges ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans DCM, à la température de la pièce. Point de fusion (°C) : décomposition à 250°C. FTIR-ATR (bandes expérimentales,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3066, 3017, 2954, 2914, 1593, 1570, 1468, 1199, 1075, 1012, 965, 827, 771, 695. Analyse élémentaire : calculée (%) pour  $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_4\text{CoO}_2$  : C 61,3; H 5,38; N 5,93, obtenue (%) : C 61,14; H 4,91; N 6,20. HRMS (ESI, DCM),  $M = \text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_4\text{CoO}_2$ , calculée (m/z) : 901,1158  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; expérimental (m/z) : 901,1133; différence : -2,75 (ppm)

**Le complexe  $\text{Ni}(\text{AMOX})_2$ .** Rendement 80-90%. Poudre jaune. Des cristaux jaunes ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans DCM, à la température de la pièce. Point de fusion (°C) : décomposition à 270°C. FTIR-ATR (bandes expérimentales,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3066, 3018, 2953, 2913, 1593, 1573, 1531, 1467, 1200, 1076, 1007, 966, 828, 772, 694. Analyse élémentaire : calculée (%) pour  $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_4\text{NiO}_2$  : C 61,49; H 5,16; N 6,58, obtenue (%) : C 61,16; H 4,91; N 6,20. HRMS (ESI, DCM),  $M = \text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_4\text{NiO}_2$ , calculée (m/z) : 901,1257  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; expérimental (m/z) : 901,1245; différence : -1,36 (ppm)

**Le complexe  $\text{Cu}(\text{AMOX})_2$ .** Rendement 37-53%. FTIR-ATR (bandes expérimentales,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3066, 3018, 2954, 2915, 1594, 1571, 1526, 1467, 1202, 1075, 1012, 961, 827, 773, 690. Analyse élémentaire : calculée (%) pour  $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_4\text{CuO}_2$  : C 60,83; H 4,88; N 6,17, obtenue (%) : C 60,54; H 5,30; N 5,82. HRMS (ESI, DCM),  $M = \text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_4\text{CuO}_2$ , calculée (m/z) : 908,11843  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; expérimental (m/z) : 908,11775; différence : -0,74 (ppm)

### 2.3.5 Expériences photocatalytiques

#### Procédure générale

Une solution contenant les composés suivants : photosensibilisateur ( $2 \times 10^{-4}$  M), catalyseur ( $2 \times 10^{-5}$  M), triéthanolamine (TEOA) (4 mL), DMF (16 mL) et 1,3-diméthyl-2-phenylebenzidazoline (BIH) (0,01 M) a été préparée. La solution a été répartie dans les mêmes quantités (10 mL) dans deux vials de 20 mL. Les expériences photocatalytiques se déroulent sous argon (Ar), ainsi que sous  $\text{CO}_2$ . Les solutions sont purgées avec le gaz correspondant, avant le début d'irradiation sous lumière bleue (445 nm). De différents temps de réactions (entre 1 h et 13 h) ont été testés. La production des gaz ( $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$ ) dans la phase gazeuse est suivie en continu et en temps réel par injections automatiques du headspace du vial dans GC avec détection duale TCD et FID. La production de formate dans la phase aqueuse est quantifiée par RMN- $^1\text{H}$  à la fin de la réaction. Des expériences de contrôle ont été réalisées. Des expériences sont réalisées en duplicata. L'erreur pour ce type de système est de 1-15%.

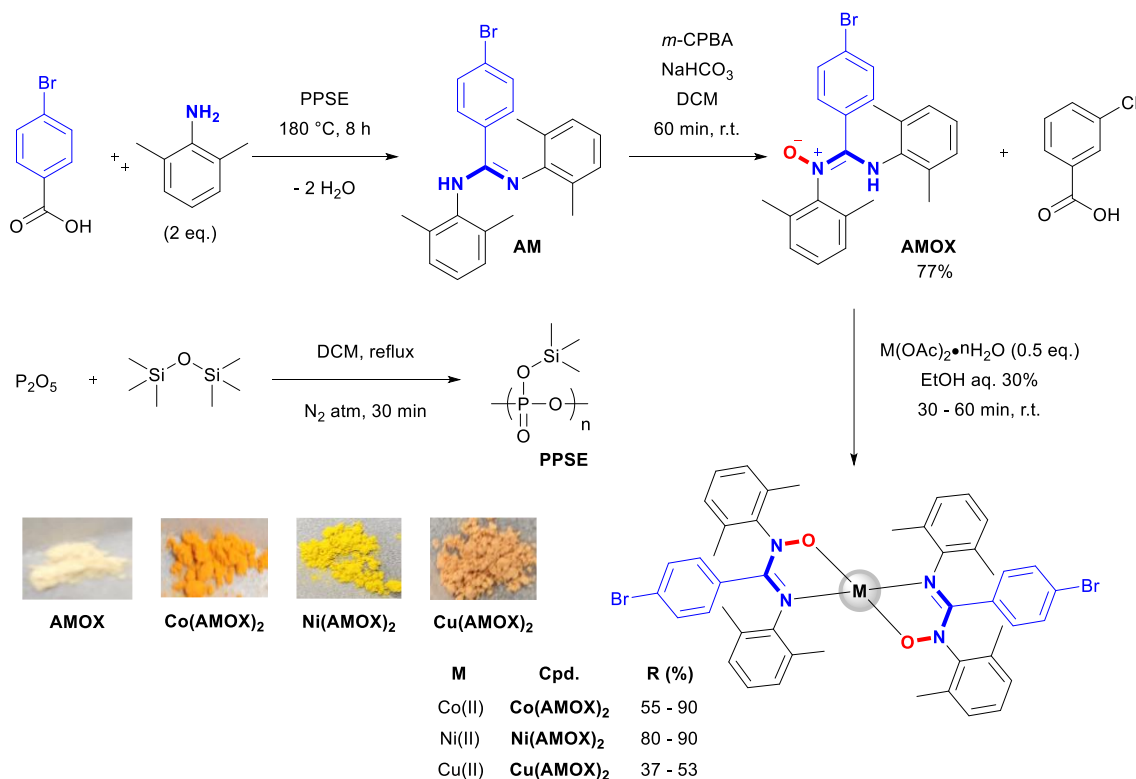
## CHAPITRE III

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Synthèse et caractérisation

##### 3.1.1 Synthèse

Les stratégies synthétiques utilisées pour obtenir les composés cibles de ce travail (le précurseur amidine **AM**, le ligand **AMOX** et ses complexes métalliques **Co(AMOX)<sub>2</sub>**, **Ni(AMOX)<sub>2</sub>** et **Cu(AMOX)<sub>2</sub>**) sont montrées dans la Figure 3.1. Des photos des composés sous forme solide (poudre) sont aussi présentées dans la même figure.



**Figure 3.1.** Synthèse de l'amidine **AM**, du ligand **AMOX** et des complexes **M(AMOX)<sub>2</sub>**: **Co(AMOX)<sub>2</sub>**, **Ni(AMOX)<sub>2</sub>** et **Cu(AMOX)<sub>2</sub>** et photos illustrant l'aspect des composés sous forme solide (poudre).



à la température de la pièce (section 2.3.4). Les complexes métalliques **Co(AMOX)<sub>2</sub>**, **Ni(AMOX)<sub>2</sub>** et **Cu(AMOX)<sub>2</sub>** ont été isolée avec de bon à très bons rendements (37-90%) sous forme de poudres orange, jaune et orange pale, respectivement, stables à l'air.

La synthèse du photosensibilisateur classique  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  a été aussi réalisée, en utilisant l'activation micro-onde, d'après une procédure adaptée de la littérature.<sup>38</sup> Les détails sont présentés dans la section 2.3.

### 3.1.2 Caractérisation

Les composés ont été caractérisés par l'analyse élémentaire C/H/N (EA), par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), ainsi que par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) et spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Des structures à l'état solide ont été obtenues pour les complexes **Co(AMOX)<sub>2</sub>**, **Ni(AMOX)<sub>2</sub>** et **Cu(AMOX)<sub>2</sub>** par diffraction des rayons X sur monocristal.

#### 3.1.2.1 EA, RMN, HRMS, FTIR

Les résultats d'analyse élémentaire sont donnés pour chaque complexe dans la section 2.3. Les différences entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales pour les formules moléculaires proposées sont toutes au-dessous de 0.5%, la limite acceptée pour la validation de la pureté d'un échantillon.

Les résultats des analyses RMN <sup>1</sup>H pour l'amidine **AM** et pour le ligand **AMOX** sont présentés dans la section 2.3. Pour les complexes, ce type d'analyse n'a pas été réalisée, car les composés **Co(AMOX)<sub>2</sub>** et **Cu(AMOX)<sub>2</sub>** sont paramagnétiques (leurs signaux de résonance des protons sont difficilement ou pas du tout observables) et le complexe **Ni(AMOX)<sub>2</sub>** est très peu soluble dans les solvants deutérés classiques.

Les résultats des analyses de spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) sont donnés dans le Tableau 3.1, la Figure 3.3 et la section 2.3. Pour tous les composés, les échantillons ont été préparés dans DCM et la méthode ESI (électrospray ionisation), en mode positive, a été employé. L'espèce  $[\text{M}+\text{H}]^+$  a été observée dans chaque cas, avec des valeurs d'erreur entre la valeur calculée et la valeur expérimentale au-dessous de 5 ppm. La valeur de 5 ppm est la limite supérieure d'une erreur acceptable pour valider la formule

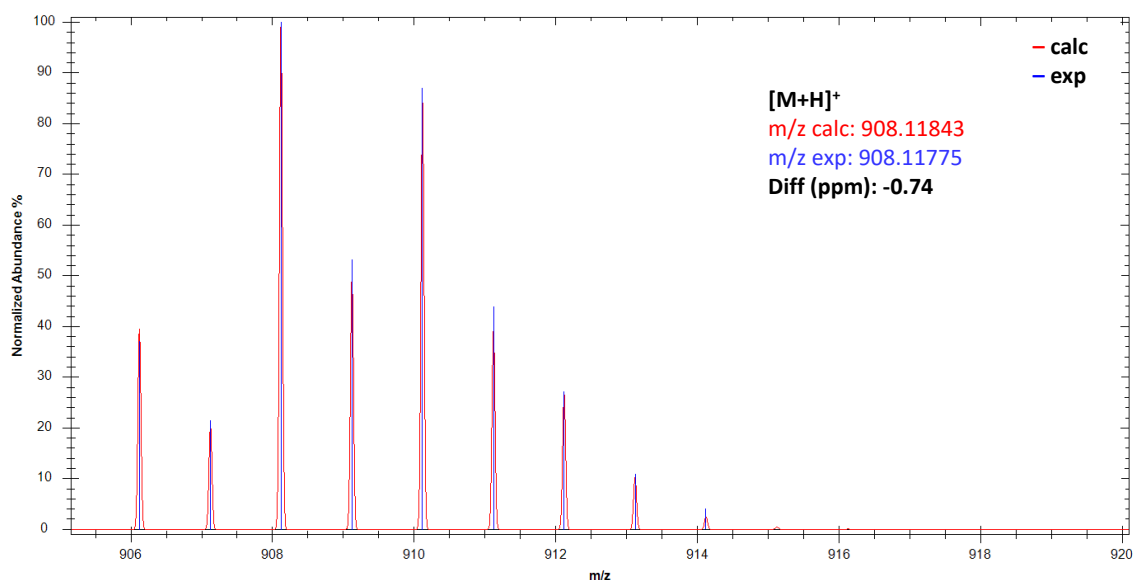
moléculaire du composé. L'exemple de l'image comparant le patron isotopique expérimental à celui calculé est présentée dans la Figure 3.3 pour le complexe de  $\text{Cu}(\text{AMOX})_2$ .

**Tableau 3.1.** Résultats des analyses de spectrométrie de masse haute résolution (HRMS)<sup>[a]</sup> pour le ligand **AMOX** et les complexes **Co(AMOX)<sub>2</sub>**, **Ni(AMOX)<sub>2</sub>** et **Cu(AMOX)<sub>2</sub>**

Composé (M)	m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ expérimental	m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculé	Erreur <sup>[b]</sup> (ppm)
<b>AMOX</b>	423,1073	423,1067	1,53
<b>Co(AMOX)<sub>2</sub></b>	901,1133	901,1158	-2,75
<b>Ni(AMOX)<sub>2</sub></b>	901,1245	901,1257	-1,36
<b>Cu(AMOX)<sub>2</sub></b>	908,1178	908,1184	-0,74

<sup>[a]</sup> méthode ESI (electrospray ionisation), en mode positive, DCM

<sup>[b]</sup> L'erreur est calculée directement par le logiciel (Mass Hunter d'Agilent) opérant le spectromètre de masse, en utilisant plusieurs chiffres décimaux (vs. ceux donnés dans ce tableau).



**Figure 3.3.** Patron isotopique expérimental et calculé pour **Cu(AMOX)<sub>2</sub>**, l'espèce  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

Les résultats des analyses de spectroscopie FTIR sont répertoriés dans le Tableau 3.2 et dans la section 2.3. Les spectres correspondants sont présentés dans l'Annexe (Figures A-2 à A-5).

**Tableau 3.2.** Résultats des analyses FTIR pour le ligand **AMOX** et les complexes **Co(AMOX)<sub>2</sub>**, **Ni(AMOX)<sub>2</sub>** et **Cu(AMOX)<sub>2</sub>** <sup>[a]</sup>

Composé – bandes expérimentales (cm <sup>-1</sup> )				Assignment
AMOX	Co(AMOX) <sub>2</sub>	Ni(AMOX) <sub>2</sub>	Cu(AMOX) <sub>2</sub>	
3046	3066, 3017	3066, 3018	3066, 3018	3100-3000 cm <sup>-1</sup> : CH insaturés (C-C)
2965, 2917	2954, 2914	2953, 2913	2954, 2915	3000-2840 cm <sup>-1</sup> : CH saturés
1601, 1588, 1471	1593, 1570, 1468	1593,1573, 1467	1594, 1571 1467	1600 et 1475 cm <sup>-1</sup> : C=C aromatiques
937	965	966	961	930 cm <sup>-1</sup> : N-O
825	827	828	827	825 cm <sup>-1</sup> : déformation CH hors plan des arènes substituées (aromatique substitué para)
744, 716	771, 695	772, 694	773, 690	750 et 700 cm <sup>-1</sup> : déformation CH hors plan des arènes substituées (aromatique substitué 123)

<sup>[a]</sup> méthode ATR, état solide (poudre), température de la pièce

Dans les spectres FTIR on retrouve des bandes caractéristiques aux groupements fonctionnels présents dans la structure des composés. CH insaturés (3066. 3018 cm<sup>-1</sup>) et saturés (2954-2965, 2913-2917 cm<sup>-1</sup>), C=C aromatiques (1570-1601 et 1467-1471 cm<sup>-1</sup>), la déformation CH hors plan des arènes substitués para à 825-828 cm<sup>-1</sup> et la déformation CH hors plan des arènes substitués 123 à 771-744 cm<sup>-1</sup> et 690-716 cm<sup>-1</sup>.

Il est intéressant de remarquer le déplacement de la bande caractéristique à la liaison N-O ( $930\text{ cm}^{-1}$ ) de  $937\text{ cm}^{-1}$  pour le ligand AMOX seul à  $961\text{-}965\text{ cm}^{-1}$  dans les complexes. Ce déplacement correspond à ce qu'il a été déjà rapporté par Verma *et al.* pour d'autres ligands AMOX et leurs complexes.<sup>41</sup>

### ***3.1.2.2 Structures à l'état solide obtenues par la diffraction des rayons X sur monocristal***

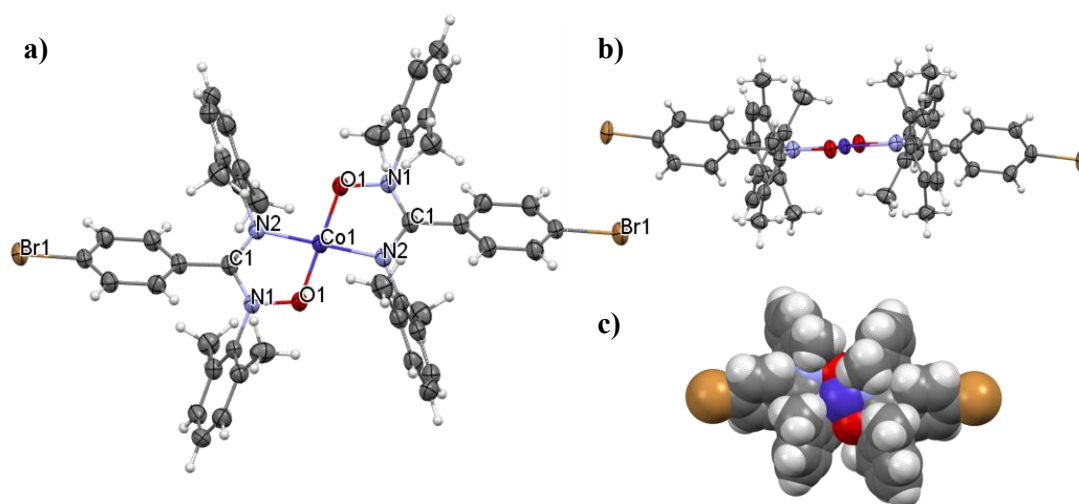
Des cristaux de bonne qualité pour les analyses par la diffraction rayons X ont été obtenus pour les trois complexes par évaporation lente d'une solution de DCM, à la température de la pièce. Les données cristallographiques et de raffinement des structures sont répertoriées dans le Tableau 3.3. Les Figures 3.4, 3.5 et 3.6 montrent les structures des composés à l'état solide. Les données détaillées sur les structures (longueurs de liaisons, angles, angles de torsions, etc.) se trouvent dans l'Annexe (Tableaux A-1 à A-18).

Les trois complexes sont iso-structuraux : ils cristallisent dans le système cristallin triclinic, groupe d'espace P-1. Une géométrie plane-carrée est observée autour de l'ion métallique pour chacun des composés, ainsi qu'une délocalisation électronique au niveau du métallacycle métal-ONCN. La géométrie plane-carrée est attendue, pour des raisons électroniques, pour les complexes de Ni(II)  $d^8$  et elle est aussi souvent rencontrée pour les complexes de Cu(II)  $d^9$ . Par contre, pour les ions Co(II)  $d^7$ , les cas de stabilisation de cette géométrie et l'absence d'oxydation à Co(III) ou de coordination supplémentaire de molécules de solvants est assez rare.<sup>26-28</sup>

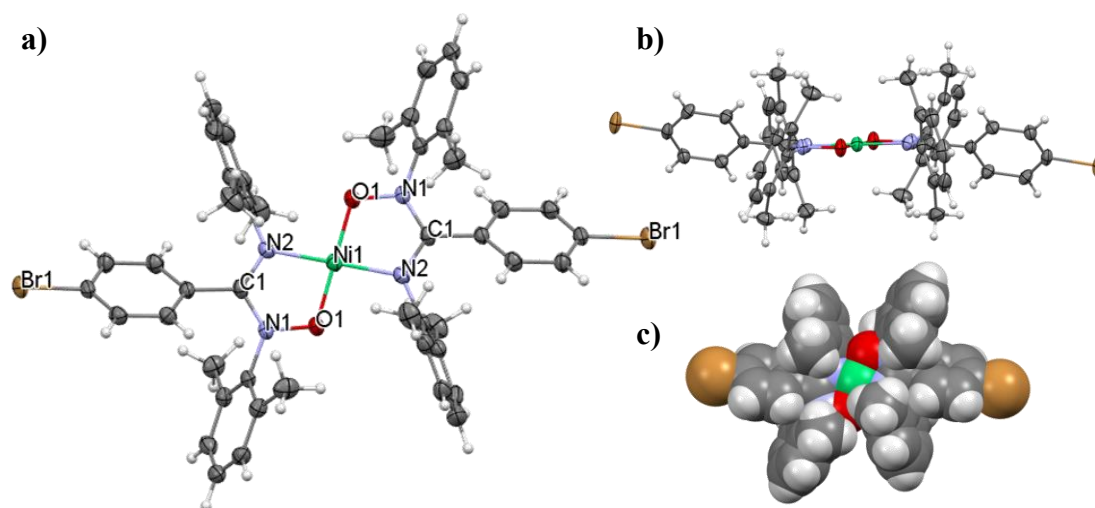


**Tableau 3.3.** Données cristallographiques et de raffinement des structures pour **Co(AMOX)<sub>2</sub>, Ni(AMOX)<sub>2</sub> et Cu(AMOX)<sub>2</sub>**

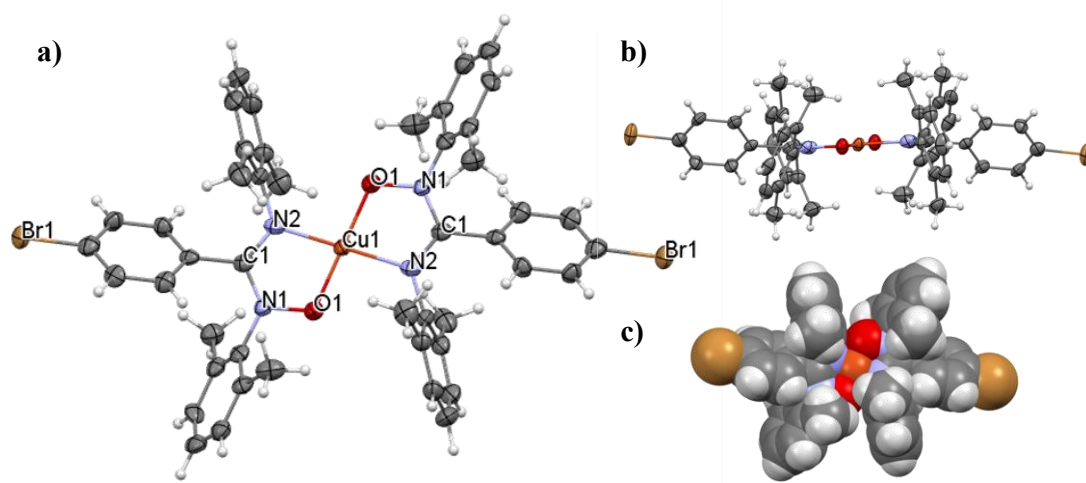
Compound	<b>Co(AMOX)<sub>2</sub></b>	<b>Ni(AMOX)<sub>2</sub></b>	<b>Cu(AMOX)<sub>2</sub></b>
Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>2</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>2</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	903.60	903.38	908.21
Temperature/K	150	150	150
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1
a/Å	8.8615(8)	8.8976(3)	8.8263(5)
b/Å	10.6031(9)	10.5791(3)	10.6512(6)
c/Å	10.9180(9)	10.8849(4)	10.9305(6)
α/°	81.940(4)	81.951(2)	81.280(4)
β/°	86.256(4)	86.428(2)	86.183(4)
γ/°	83.161(4)	83.225(2)	82.815(4)
Volume/Å <sup>3</sup>	1007.25(15)	1006.31(6)	1006.54(10)
Z	1	1	1
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.490	1.491	1.498
μ/mm <sup>-1</sup>	4.097	4.392	4.691
F(000)	461.0	462.0	463.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.08 × 0.04 × 0.04	0.1 × 0.06 × 0.02	0.1 × 0.05 × 0.05
Radiation	Ga Kα (λ = 1.34139)	Ga Kα (λ = 1.34139)	Ga Kα (λ = 1.34139)
2θ range for data collection/°	7.122 to 143.742	7.144 to 121.424	7.126 to 110.026
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	24996	36954	9543
Independent reflections	5479 [R <sub>int</sub> = 0.0525, R <sub>sigma</sub> = 0.0444]	4630 [R <sub>int</sub> = 0.0596, R <sub>sigma</sub> = 0.0340]	3694 [R <sub>int</sub> = 0.1002, R <sub>sigma</sub> = 0.1348]
Data/restraints/parameters	5479/0/254	4630/0/254	3694/0/254
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.042	1.033	1.022
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0465, wR <sub>2</sub> = 0.1059	R <sub>1</sub> = 0.0464, wR <sub>2</sub> = 0.1161	R <sub>1</sub> = 0.0707, wR <sub>2</sub> = 0.1656
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0704, wR <sub>2</sub> = 0.1164	R <sub>1</sub> = 0.0619, wR <sub>2</sub> = 0.1236	R <sub>1</sub> = 0.1290, wR <sub>2</sub> = 0.1918
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.73/-0.54	0.98/-1.13	0.66/-0.85



**Figure 3.4.** Structure à l'état solide du complexe  $\text{Co}(\text{AMOX})_2$  : a) image ORTEP avec étiquettes des atomes (ellipsoïdes à 50% niveau de probabilité); b) image perspective latérale; c) image spacefill.



**Figure 3.5.** Structure à l'état solide du complexe  $\text{Ni}(\text{AMOX})_2$  : a) image ORTEP avec étiquettes des atomes (ellipsoïdes à 50% niveau de probabilité); b) image perspective latérale; c) image space-fill.



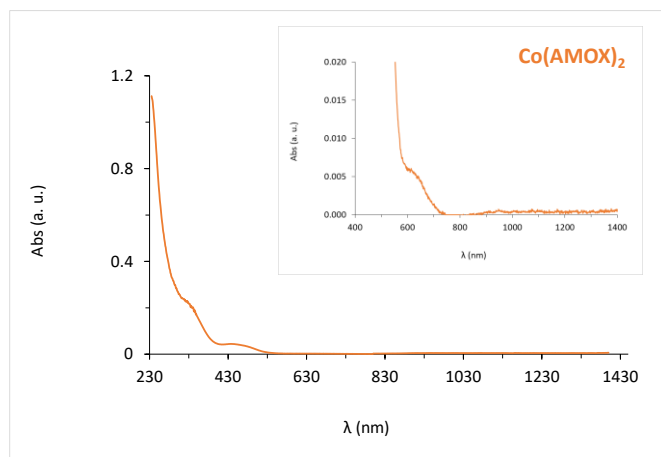
**Figure 3.6.** Structure à l'état solide du complexe  $\text{Cu}(\text{AMOX})_2$  : a) image ORTEP avec étiquettes des atomes (ellipsoïdes à 50% niveau de probabilité); b) image perspective latérale; c) image space-fill.

## 3.2 Propriétés photophysiques et d'oxydo-réduction

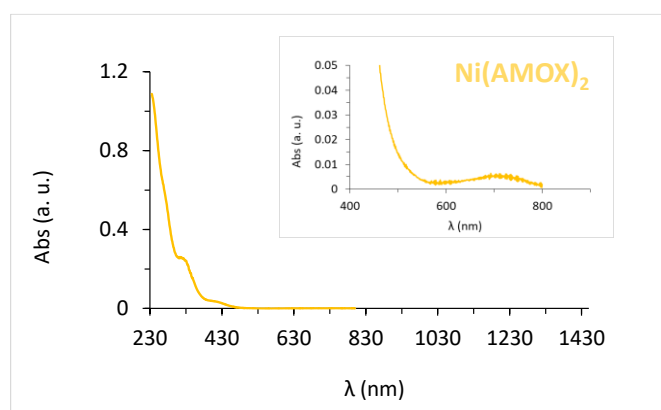
### 3.2.1 Propriétés photophysiques – absorption UV-vis-NIR

Les propriétés d'absorption UV-vis-NIR des complexes  $\text{Co}(\text{AMOX})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{AMOX})_2$  et  $\text{Cu}(\text{AMOX})_2$  sont présentées dans les Figures 3.7, 3.8 et 3.9. et le Tableau 3.4.

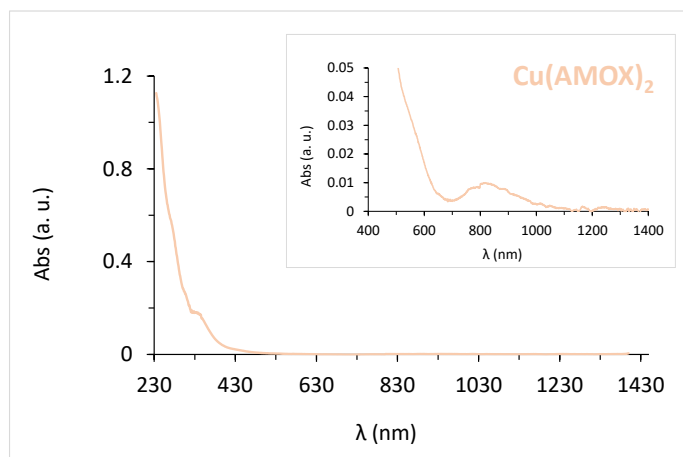
Les transitions électroniques dans UV avec des coefficients d'extinction ( $\epsilon$ ) élevés correspondent à des transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  centrées sur le ligand. Pour les transitions associées aux  $\lambda_{\text{max}}$  entre 400-500 nm, d'après la valeur du coefficient d'extinction molaire, on peut affirmer qu'il s'agit des transitions  $d-d$ , mais aussi possiblement de transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  déplacées et/ou MLCT (Metal to Ligand Charge Transfert). Des calculs théoriques seront nécessaires pour une assignation détaillée.



**Figure 3.7.** Spectre d'absorption UV-vis-NIR du  $\text{Co(AMOX)}_2$  dans DCM à température de la pièce.



**Figure 3.8.** Spectre d'absorption UV-vis-NIR du  $\text{Ni(AMOX)}_2$  dans DCM à température de la pièce.



**Figure 3.9.** Spectre d'absorption UV-vis-NIR du  $\text{Cu(AMOX)}_2$  dans DCM à température de la pièce.

**Tableau 3.4.** Transitions électroniques dans les spectres d'absorption UV-vis-NIR des complexes **Co(AMOX)<sub>2</sub>**, **Ni(AMOX)<sub>2</sub>** et **Cu(AMOX)<sub>2</sub>** dans DCM à température pièce

Composé	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Transition associée
<b>Co(AMOX)<sub>2</sub></b>	240(sh)	55216	$\pi$ - $\pi^*$ (centrée sur le ligand)
	275(sh)	32818	$\pi$ - $\pi^*$ (centrée sur le ligand)
	328(sh)	10288	$\pi$ - $\pi^*$ (centrée sur le ligand)
	438	2442	$d$ - $d$ / $\pi$ - $\pi^*$ déplacée / MLCT
	495(sh)	1525	$d$ - $d$ / $\pi$ - $\pi^*$ déplacée / MLCT
	630	61	$d$ - $d$ (centrée sur le métal; forme plan carré)
	945	<20	$d$ - $d$ (centrée sur le métal; forme plan carré)
<b>Ni(AMOX)<sub>2</sub></b>	237(sh)	56373	$\pi$ - $\pi^*$ (centrée sur le ligand)
	273(sh)	38596	$\pi$ - $\pi^*$ (centrée sur le ligand)
	325	6017	$\pi$ - $\pi^*$ (centrée sur le ligand)
	420	1830	$d$ - $d$ / $\pi$ - $\pi^*$ déplacée / MLCT
	711	45	$d$ - $d$ (centrée sur le métal; forme plan carré)
<b>Cu(AMOX)<sub>2</sub></b>	285	22584	$\pi$ - $\pi^*$ (centrée sur le ligand)
	305	11863	$\pi$ - $\pi^*$ (centrée sur le ligand)
	336	8049	$\pi$ - $\pi^*$ (centrée sur le ligand)
	430(sh)	1235	$d$ - $d$ / $\pi$ - $\pi^*$ déplacée / MLCT
	540(sh)	572	$d$ - $d$ (centrée sur le métal; forme plan carré)
	826	45	

sh = shoulder; AMOX = 4-bromo-*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)benzamidine-*N*-oxyde

Les transitions associées au  $\lambda_{\max} = 630$  nm et 945 nm pour **Co(AMOX)<sub>2</sub>**,  $\lambda_{\max} = 711$  nm pour **Ni(AMOX)<sub>2</sub>**, et  $\lambda_{\max} = 826$  pour **Cu(AMOX)<sub>2</sub>** peuvent être assignées aux transitions  $d$ - $d$  de symétrie (Laporte) interdites mais de spin autorisées. Grâce à la présence de ces transitions électroniques, caractéristiques à la forme plan-carré des complexes, il est possible d'émettre l'hypothèse concernant la préservation de la structure plan-carré des complexes en solution (DCM). Pour le complexe **Co(AMOX)<sub>2</sub>** ce comportement est

différent par rapport à celui des analogues avec des ligands form-AMOXs, qui, en solution des solvants non-coordinants, isomérisent à une forme tétraédrique.

### 3.2.2 Propriétés d'oxydo-réduction

L'étude des propriétés d'oxydo-réduction pour les complexes est en cours et les résultats seront présentés dans une future publication.

### 3.3 Tests photocatalytiques

Des résultats préliminaires des tests photocatalytiques sont présentés dans le Tableau 3.5, ainsi que dans les Figures 3.10 et 3.11. Ces travaux sont en cours. Les expériences photocatalytiques ciblent la production d'hydrogène et la réduction du CO<sub>2</sub> en utilisant les complexes métalliques synthétisés (**Co(AMOX)<sub>2</sub>**, **Ni(AMOX)<sub>2</sub>** et **Cu(AMOX)<sub>2</sub>**) comme catalyseurs, dans des systèmes homogènes, avec des photosensibilisateurs (PS) moléculaires.

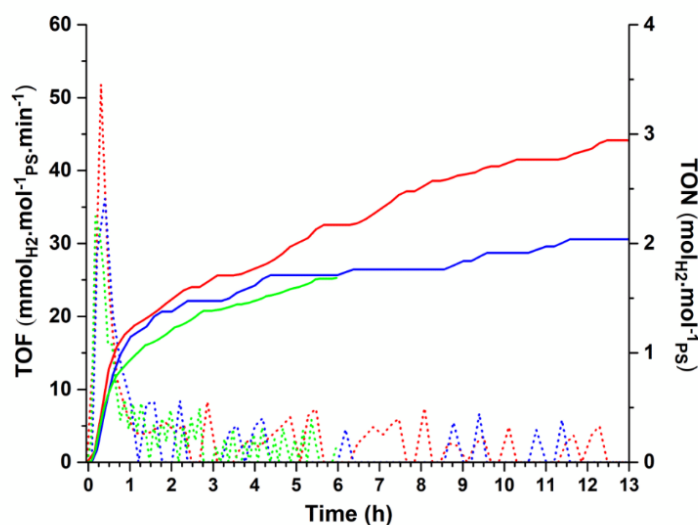
Les premières tests ont été effectués en utilisant le photosensibilisateur classique [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (2,1 x 10<sup>-4</sup> M) et le catalyseur **Co(AMOX)<sub>2</sub>** (2 x 10<sup>-5</sup> M) dans *N,N*-diméthyleformamide (DMF) (6 mL) comme solvant, avec la triéthanolamine (TEOA) (4 mL) et le 1,3-diméthyl-2-phénylbenzimidazoline (BIH) (0,01 M) comme sources sacrificielles d'électrons. De plus, des expériences utilisant comme catalyseur un simple sel de cobalt, le Co(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (2 x 10<sup>-5</sup> M) ont été aussi réalisées à fin comparative. Les expériences ont été conduites sous argon (Ar) pour vérifier la performance des systèmes pour la production d'hydrogène (en absence de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)), ainsi que sous CO<sub>2</sub> pour vérifier leur performance vers la réduction du CO<sub>2</sub>.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le Tableau 3.5. Pour les réactions sous Ar, aucune production d'hydrogène n'a été détectée. Pour les réactions sous CO<sub>2</sub>, il y a la production d'hydrogène et la réduction du CO<sub>2</sub> en CO et formate, mais avec des très faibles performances. Des expériences de contrôle ont aussi été réalisées : absence de catalyseur, absence de PS, absence de la lumière.

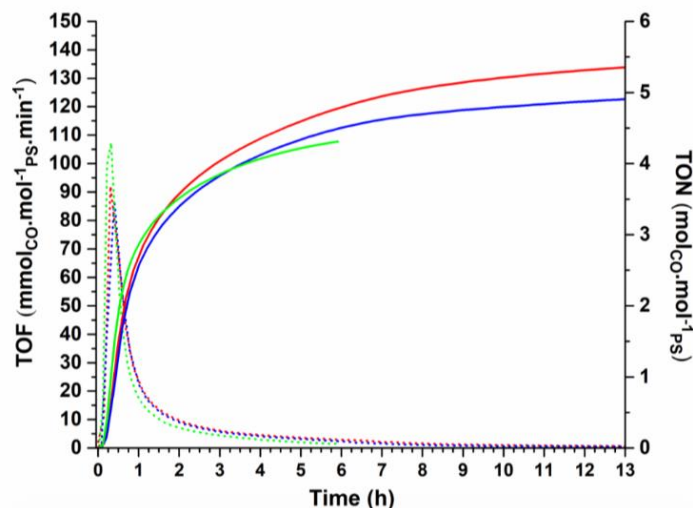
**Tableau 3.5.** Résultats préliminaires des tests photocatalytiques<sup>[a]</sup>

Catalyseur (temps de réaction)	TON	TON	TON
	H <sub>2</sub>	CO	formate <sup>[b]</sup>
sans catalyseur (6 h)	2	4	32
Co(AMOX) <sub>2</sub> (13 h)	3	5	42
Co(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (13 h)	3	6	51

[a] une réaction typique : PS [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ( $2,1 \times 10^{-4}$  M), BIH (0,01 M), TEOA (4 mL) /DMF (6 mL), catalyseur ( $2 \times 10^{-5}$  M) ; la réaction se déroule sous CO<sub>2</sub> avec une irradiation à  $\lambda = 445$  nm. [b] la quantification du formate est faite par RMN-<sup>1</sup>H.



**Figure 3.10.** La réaction photocatalytique de la production d'hydrogène pour une réaction typique contenant PS [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ( $2,1 \times 10^{-4}$  M), BIH (0,01 M), TEOA (4 mL) /DMF (6 mL) : l'évolution de la réaction sans catalyseur (courbe en vert); l'évolution de la réaction avec du Co(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> comme catalyseur ( $2 \times 10^{-5}$  M) (courbe en rouge) ; l'évolution de la réaction avec du Co(AMOX)<sub>2</sub> comme catalyseur ( $2 \times 10^{-5}$  M) (courbe en bleu). La réaction se déroule sous CO<sub>2</sub> avec une irradiation à  $\lambda = 445$  nm. TONs (courbes continues); TOFs (courbes en pointillé).



**Figure 3.11.** La réaction photocatalytique de réduction du  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$  pour une réaction typique contenant PS  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  ( $2,1 \times 10^{-4}$  M), BIH (0,01 M), TEOA (4 mL) /DMF (6 mL) : l'évolution de la réaction sans catalyseur (courbe en vert); l'évolution de la réaction avec du  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$  comme catalyseur ( $2 \times 10^{-5}$  M) (courbe en rouge) ; l'évolution de la réaction avec du  $\text{Co}(\text{AMOX})_2$  comme catalyseur ( $2 \times 10^{-5}$  M) (courbe en bleu). La réaction se déroule sous  $\text{CO}_2$  avec une irradiation à  $\lambda = 445$  nm. TONs (courbes continues); TOFs (courbes en pointillé).

La production d'hydrogène ainsi que la réduction du  $\text{CO}_2$  se réalise avec une très faible efficacité dans les trois systèmes (sans catalyseur, catalyseur  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$  et catalyseur  $\text{Co}(\text{AMOX})_2$ ) et les réactions sans et avec catalyseurs montre des résultats similaires. En conclusion, les résultats préliminaires des tests photocatalytiques ne montre pas une efficacité élevée du complexe  $\text{Co}(\text{AMOX})_2$  comme catalyseur pour la production d'hydrogène ou la réduction de  $\text{CO}_2$ . Par contre, sa faible performance peut être le résultat de plusieurs facteurs : i) le choix de photosensibilisateur (PS) – une fois que l'étude des propriétés d'oxydo-réductions des catalyseurs soit finalisée, de meilleurs PS pourront être choisis (p. ex., des complexes d'iridium (III) ou de cuivre(I)); ii) le ratio PS : catalyseur n'est pas optimal; iii) le choix de donneurs sacrificiels d'électrons – tester d'autres agents



sacrificiels est considéré; iv) la décomposition du catalyseur – des tests de stabilités sont aussi prévus pour vérifier cette hypothèse; iv) le design du ligand AMOX – les substituant 2,6-diméthyle peuvent avoir un effet négatif sur la coordination du substrat lors de la réaction de catalyse, à cause de l'encombrement stérique – des versions de ligands AMOX moins encombrés seront envisagées aussi.

Plusieurs de ces analyses photocatalytiques sont déjà en cours pour mieux évaluer le potentiel des complexes  $\text{Co(AMOX)}_2$ ,  $\text{Ni(AMOX)}_2$  et  $\text{Cu(AMOX)}_2$  comme catalyseurs dans ce type de réactions.

## CHAPITRE 4

### CONCLUSION ET PERSPECTIVES

#### 4.1 Conclusion

La photosynthèse artificielle (PA) est vue comme une possible solution pour les problèmes environnementaux de la société; il s'agit de la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique emmagasinée dans des lien chimiques; PA est une méthode qui pourrait permettre de produire de l'hydrogène à partir de l'eau en présence des catalyseurs et en utilisant l'énergie solaire captée grâce aux photosensibilisateurs.

En ligne avec l'étude et le développement de composés de coordination pour des applications spécifiques, ce travail a pour objectifs de synthétiser, caractériser et étudier des complexes de coordination de cobalt(II), nickel(II) et cuivre(II) avec des ligands organiques tels que les *N*-oxydes d'amidines (AMOXs) pour déterminer leur potentiel d'être utilisés comme catalyseurs pour la production d'hydrogène et/ou la réduction du dioxyde de carbone dans des systèmes photocatalytiques homogènes.

Les complexes  $\text{Co}(\text{AMOX})_2$  catalysent la production de  $\text{H}_2$  dans des systèmes photocatalytiques, mais avec des faibles performances à cause de la réduction difficile  $\text{Co}(\text{II}/\text{I})$ . Pour améliorer leur efficacité, leur potentiel de réduction doit être modifié vers des valeurs plus positives en introduisant des groupements électro-attracteurs sur le ligand AMOX. En s'appuyant sur ces observations, un nouveau ligand AMOX a été synthétisé, ayant un groupement électro-attracteur (4-BrPh) comme substituant sur le carbone central du squelette -ONCN-. Les complexes de  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  et  $\text{Cu}(\text{II})$  de ce nouveau ligand ont été synthétisés et caractérisés eu utilisant plusieurs techniques (la spectrométrie de masse, l'analyse élémentaire C/H/N et les spectroscopies de résonance magnétique nucléaire (RMN) et d'infrarouge (IR), ainsi que la diffraction des rayons X sur monocristal). Leurs propriétés photophysiques ont été déterminées et l'étude de leurs propriétés d'oxy-réduction est en cours. Le choix des métaux de transition de première rangée a été dicté

par le souci d'aller vers des métaux plus abondants, moins toxiques et moins chers versus les métaux nobles.

Des tests préliminaires en photocatalyse ont aussi été effectués, mais cette partie du travail est encore en cours. Les résultats préliminaires des tests photocatalytiques ne montre pas une efficacité élevée du complexe **Co(AMOX)<sub>2</sub>** comme catalyseur pour la production d'hydrogène ou la réduction de CO<sub>2</sub>, mais sa faible performance peut être le résultat de plusieurs facteurs (p. ex., le choix de photosensibilisateur (PS), le ratio PS : catalyseur qui n'est pas optimal, le choix de donneurs sacrificiels d'électrons) dont la vérification et l'optimisation est en cours.

## 4.2 Perspectives

Il y a des travaux en cours qui restent à être complétés : l'étude des propriétés d'oxydo-réduction des complexes, ainsi que les tests en photocatalyse avec le **Co(AMOX)<sub>2</sub>** en conditions optimisées, ainsi qu'en utilisant le **Ni(AMOX)<sub>2</sub>** et le **Cu(AMOX)<sub>2</sub>** comme catalyseurs.

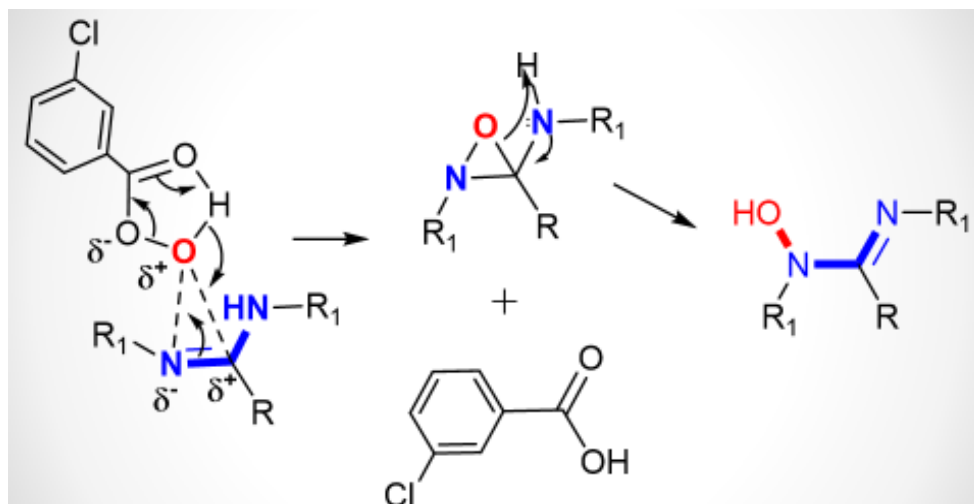
De plus, au-delà des résultats en photocatalyse, ce projet contribue à l'avancement des connaissances dans le domaine de la chimie de coordination des ligands *N*-oxydes d'amidines *N,N'*-disubstituées avec des métaux de transition de première rangée. Le centre d'intérêt est l'interaction Métal - Ligand et les moyens de la moduler par le design du complexe (la combinaison de facteurs stériques et électroniques du ligand, le choix de l'ion métallique), afin de générer les propriétés nécessaires pour les applications ciblées.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

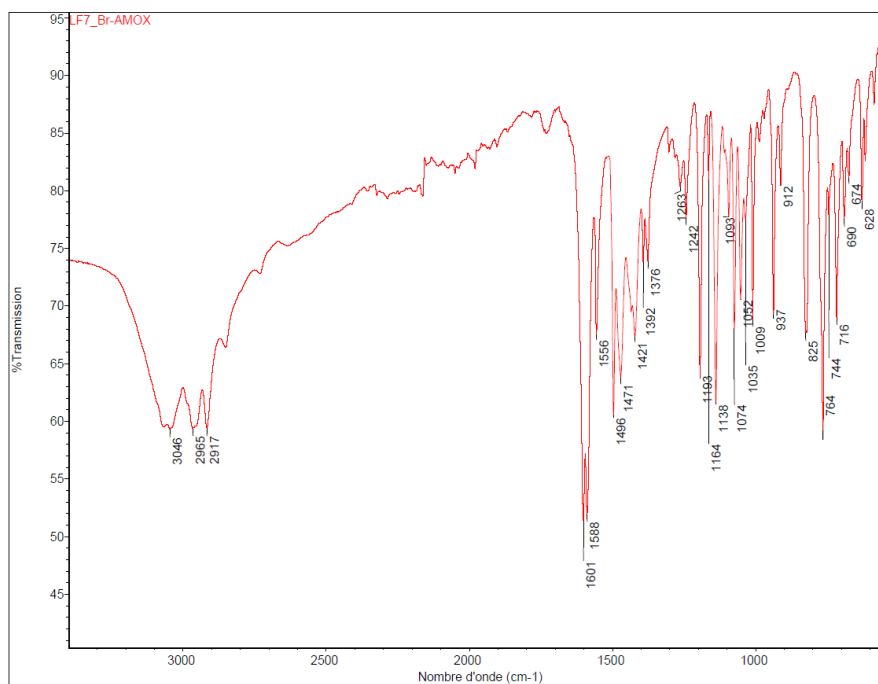
1. I. E. A. (IEA), World energy balances 2020: Overview, [https://iea.blob.core.windows.net/assets/23f096ab-5872-4eb0-91c4-418625c2c9d7/World\\_Energy\\_Balances\\_Overview\\_2020\\_edition.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/23f096ab-5872-4eb0-91c4-418625c2c9d7/World_Energy_Balances_Overview_2020_edition.pdf), (accessed July 2020)
2. ACP, Perspectives énergétiques mondiales de l'AIE, <https://www.capp.ca/fr/energie/besoins-energetiques-mondiaux/#:~:text=Demande%20potentielle%20d'%C3%A9nergie&text=Dans%20son%20rapport%20de%202021,17%20%25%20d'ici%202050.>, (accessed August 2023).
3. T. Auvray, *Thèse de doctorat*, 2020.
4. a) B. Zhang and L. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 2216-2264; b) G. Segev, J. Kibsgaard, C. Hahn, Z. J. Xu, W.-H. Cheng, T. G. Deutsch, C. Xiang, J. Z. Zhang, L. Hammarström, D. G. Nocera, A. Z. Weber, P. Agbo, T. Hisatomi, F. E. Osterloh, K. Domen, F. F. Abdi, S. Haussener, D. J. Miller, S. Ardo, P. C. McIntyre, T. Hannappel, S. Hu, H. Atwater, J. M. Gregoire, M. Z. Ertem, I. D. Sharp, K.-S. Choi, J. S. Lee, O. Ishitani, J. W. Ager, R. R. Prabhakar, A. T. Bell, S. W. Boettcher, K. Vincent, K. Takanabe, V. Artero, R. Napier, B. R. Cuenya, M. T. M. Koper, R. Van De Krol and F. Houle, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2022, **55**, 323003.
5. Y. Amao, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 458-474.
6. S. Fukuzumi, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2015, **25**, 18-26.
7. M. E. El-Khouly, E. El-Mohsnawy and S. Fukuzumi, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2017, **31**, 36-83.
8. D. A. Pantazis, in *Solar-to-Chemical Conversion*, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527825073.ch3>, pp. 41-76.
9. S. Ye, C. Ding, M. Liu, A. Wang, Q. Huang and C. Li, *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1902069.
10. D. Kim, K. K. Sakimoto, D. Hong and P. Yang, *Angew. Chem. Int.*, 2015, **54**, 3259-3266.
11. V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 26-58.
12. M. D. Kärkäs, O. Verho, E. V. Johnston and B. Åkermark, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11863-12001.
13. M. Bonchio, J. Bonin, O. Ishitani, T.-B. Lu, T. Morikawa, A. J. Morris, E. Reisner, D. Sarkar, F. M. Toma and M. Robert, *Nat. Catal.*, 2023, DOI: 10.1038/s41929-023-00992-7.
14. S. Fang, M. Rahaman, J. Bharti, E. Reisner, M. Robert, G. A. Ozin and Y. H. Hu, *Nat. Rev. Methods Primers*, 2023, **3**, 61.
15. J. Corredor, M. J. Rivero, C. M. Rangel, F. Gloaguen and I. Ortiz, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2019, **94**, 3049-3063.
16. S. Gisbertz and B. Pieber, *ChemPhotoChem*, 2020, **4**, 456-475.
17. F. E. Osterloh, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 445-453.
18. P. D. Frischmann, K. Mahata and F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1847-1870.

19. Y.-J. Yuan, Z.-T. Yu, D.-Q. Chen and Z.-G. Zou, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 603-631.
20. T. Liu, B. Zhang and L. Sun, *Chem. Asian J.*, 2019, **14**, 31-43.
21. F. Wang, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 4393-4402.
22. R. Bonetto, F. Crisanti and A. Sartorel, *ACS Omega*, 2020, **5**, 21309-21319.
23. J.-W. Wang, W.-J. Liu, D.-C. Zhong and T.-B. Lu, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **378**, 237-261.
24. K. E. Dalle, J. Warnan, J. J. Leung, B. Reuillard, I. S. Karmel and E. Reisner, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 2752-2875.
25. M. Cibian, S. Langis-Barsetti, J. G. Ferreira and G. S. Hanan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 177-185.
26. a) M. Cibian and G. S. Hanan, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 9474-9481; b) M. Cibian, S. Langis-Barsetti, F. G. De Mendonça, S. Touaibia, S. Derossi, D. Spasyuk and G. S. Hanan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 73-82.
27. Cibian, M., *Thèse de doctorat*, 2016.
28. C. Abou Serhal, *Thèse de doctorat*, 2018.
29. N. Benamara, *Thèse de doctorat*, 2017.
30. Réacteur à micro-ondes : Monowave 400 <https://www.anton-paar.com/ca-fr/produits/details/synthese-par-micro-ondes-monowave-400200/?sku=163523>, (accessed Oct. 2023).
31. D. Chartrand, *Thèse de doctorat*, 2014.
32. M.-C. Menet, *Revue Francophone des Laboratoires*, 2011, DOI: [https://doi.org/10.1016/S1773-035X\(11\)71211-4](https://doi.org/10.1016/S1773-035X(11)71211-4), 41-53.
33. A. B. Padias and J. M. Osbourn, *Making the Connections: A how to Guide for Organic Chemistry Lab Techniques*, Hayden McNeil, 2011.
34. Ascend NMR Magnets, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/mr/nmr/ascend-nmr-magnets.html>, (accessed Sept. 2023).
35. Laboratoire de diffraction des rayons X (Université de Montréal) : <https://chimie.umontreal.ca/recherche/plateformes-technologiques-du-departement/laboratoire-de-diffraction-des-rayons-x/#c294652>, (accessed Oct. 2023).
36. N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 877-910.
37. <https://cromocol.se/en/produkter/sp-50/>, (accessed Nov. 2023).
38. E. T. Luis, G. E. Ball, A. Gilbert, H. Iranmanesh, C. W. Newdick and J. E. Beves, *J. Coord. Chem.*, 2016, **69**, 1686-1694.
39. a) M. Kakimoto, S. Ogata, A. Mochizuki and Y. Imai, *Chem. Lett.*, 1984, DOI: 10.1246/cl.1984.821, 821-824; b) S. Ogata, A. Mochizuki, M. Kakimoto and Y. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, **59**, 2171-2177; c) X. Jiang, J. C. Bollinger and D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 15678-15679.
40. a) E. Baranowska, I. Panfil and C. Belzecki, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1977, **25**, 93-99; b) C. Belzecki and I. Panfil, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1975, **23**, 119-123; c) M. Cibian, S. Langis-Barsetti and G. S. Hanan, *Synlett*, 2011, **2011**, 405-409.
41. a) M. Cibian, S. Derossi and G. S. Hanan, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 1038-1040; b) A. N. Verma, S. B. Gholve and S. P. Sangal, *J. Indian Chem. Soc.*, 1995, **72**, 685-688.

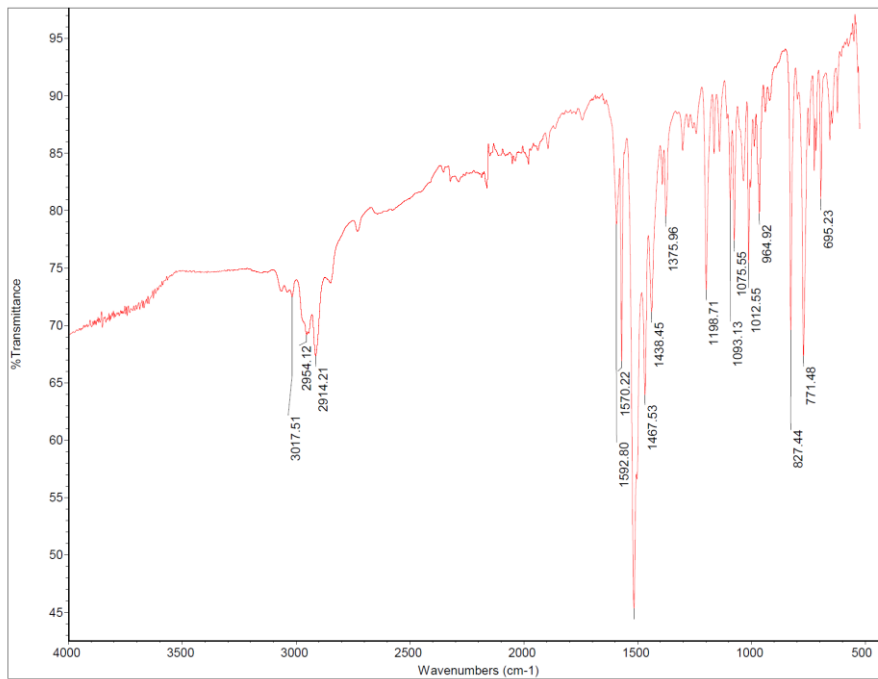
## ANNEXE



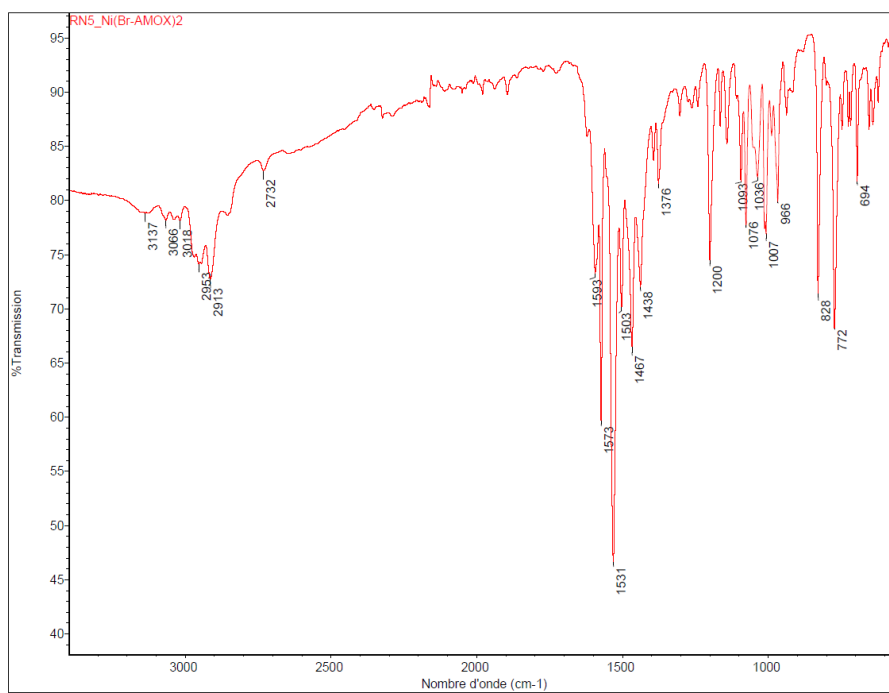
**Figure A-1.** Mécanisme proposé pour la réaction de *N*-oxydation des amidines avec du *m*-CPBA<sup>27</sup>



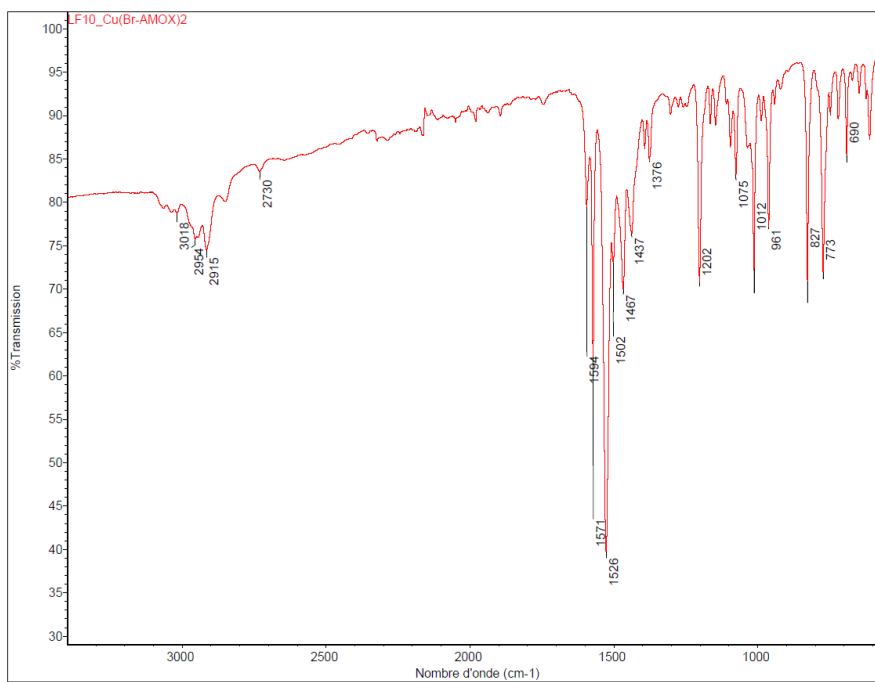
**Figure A-2.** Spectre FTIR pour le ligand AMOX



**Figure A-3.** Spectre FTIR pour le complexe  $\text{Co(AMOX)}_2$



**Figure A-4.** Spectre FTIR pour le complexe  $\text{Ni(AMOX)}_2$



**Figure A-5.** Spectre FTIR pour le complexe  $\text{Cu}(\text{AMOX})_2$



### Rapport cristallographique pour Co(AMOX)<sub>2</sub>

**Table A-1.** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for Co(AMOX)<sub>2</sub>.  $U_{\text{eq}}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{\text{ij}}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	2388.3 (4)	613.7 (3)	4369.5 (3)	48.79 (12)
Co1	5000	5000	10000	29.06 (14)
O1	6497 (2)	3743.0 (18)	9656.3 (16)	34.3 (4)
N1	6133 (2)	3108 (2)	8698.0 (19)	31.0 (5)
N2	4047 (2)	4531 (2)	8648.9 (19)	30.4 (5)
C1	4811 (3)	3539 (2)	8183 (2)	29.8 (5)
C2	4277 (3)	2850 (3)	7227 (2)	30.4 (5)
C3	4431 (3)	1520 (3)	7385 (3)	33.5 (6)
C4	3885 (3)	851 (3)	6529 (3)	37.1 (6)
C5	3181 (3)	1530 (3)	5514 (3)	35.5 (6)
C6	3013 (3)	2855 (3)	5325 (2)	36.4 (6)
C7	3567 (3)	3509 (3)	6184 (2)	34.6 (6)
C8	7367 (3)	2285 (3)	8237 (2)	30.4 (5)
C9	7844 (3)	1158 (3)	9009 (2)	33.9 (6)
C10	9045 (3)	346 (3)	8571 (3)	39.3 (6)
C11	9758 (3)	663 (3)	7424 (3)	40.3 (7)
C12	9295 (3)	1784 (3)	6694 (3)	39.3 (7)
C13	8081 (3)	2630 (3)	7083 (2)	34.4 (6)
C14	7096 (4)	840 (3)	10262 (3)	45.8 (7)
C15	7601 (4)	3850 (3)	6260 (3)	41.9 (7)
C16	2583 (3)	5059 (2)	8262 (2)	30.5 (5)
C17	1283 (3)	4440 (3)	8645 (2)	35.2 (6)
C18	-124 (3)	5051 (3)	8307 (3)	42.2 (7)
C19	-260 (4)	6241 (3)	7600 (3)	48.7 (8)
C20	1024 (4)	6836 (3)	7208 (3)	42.5 (7)
C21	2453 (3)	6276 (3)	7533 (2)	36.1 (6)
C22	1400 (4)	3132 (3)	9391 (3)	44.0 (7)
C23	3853 (4)	6918 (3)	7098 (3)	46.7 (7)

**Tableau A-2.** Anisotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **Co(AMOX)<sub>2</sub>**. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $2\pi^2[h^2a^2U_{11}+2hka*b*U_{12}+\dots]$ .

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br1	48.3(2)	52.6(2)	52.9(2)	32.14(16)	10.38(14)	2.00(15)
Co1	32.7(3)	28.9(3)	27.0(3)	-9.9(2)	-4.0(2)	-0.7(2)
O1	36.4(10)	37.5(11)	31.1(9)	-13.7(8)	-7.9(7)	1.1(8)
N1	34.4(11)	32.7(12)	27.9(10)	-12.5(9)	-5.3(9)	0.0(9)
N2	34.0(11)	30.1(12)	28.4(10)	-9.0(9)	-3.1(9)	-2.3(9)
C1	38.2(14)	27.4(14)	24.5(11)	-5.2(10)	-2.3(10)	-4.5(11)
C2	36.5(13)	29.9(14)	26.8(12)	-9.3(10)	-2.3(10)	-5.4(11)
C3	36.8(14)	29.4(14)	34.6(13)	-5.0(11)	-6.4(11)	-1.7(11)
C4	39.8(15)	30.3(15)	44.4(15)	-13.8(12)	-2.5(12)	-6.0(12)
C5	33.0(13)	41.7(16)	36.2(13)	-20.4(12)	-2.7(11)	-3.5(12)
C6	43.2(15)	39.0(16)	28.4(12)	-9.7(12)	-4.1(11)	-2.6(12)
C7	43.8(15)	30.5(15)	30.6(13)	-8.1(11)	-2.6(11)	-3.3(12)
C8	30.6(12)	32.0(14)	30.8(12)	-11.9(11)	-4.0(10)	-2.3(11)
C9	34.9(13)	32.9(15)	34.4(13)	-7.0(11)	-4.7(11)	-1.4(11)
C10	42.7(15)	31.0(15)	45.1(16)	-7.8(13)	-10.7(13)	0.4(12)
C11	33.6(14)	43.8(18)	45.9(16)	-20.0(14)	-3.6(12)	2.7(12)
C12	36.6(14)	46.4(18)	37.7(14)	-17.1(13)	3.0(12)	-5.4(13)
C13	37.5(14)	36.1(15)	31.9(13)	-9.5(11)	-4.4(11)	-5.7(12)
C14	44.1(17)	46.0(19)	42.4(16)	4.0(14)	-1.2(13)	2.7(14)
C15	47.4(17)	39.2(17)	37.5(15)	-0.3(13)	-3.6(13)	-2.9(13)
C16	37.3(13)	26.5(14)	29.3(12)	-11.8(10)	-5.8(10)	1.0(11)
C17	40.4(15)	34.6(15)	33.3(13)	-14.4(12)	-1.6(11)	-3.7(12)
C18	39.6(15)	47.6(19)	43.2(16)	-18.9(14)	-6.1(12)	-3.5(13)
C19	44.5(17)	58(2)	45.7(17)	-20.8(16)	-16.0(14)	8.6(15)
C20	57.9(19)	36.2(16)	32.6(14)	-8.6(12)	-9.8(13)	6.3(14)
C21	46.7(16)	32.0(15)	30.1(13)	-8.1(11)	-4.5(11)	0.2(12)
C22	51.8(18)	35.8(17)	45.4(16)	-8.4(13)	7.6(14)	11.3(14)
C23	63(2)	32.8(16)	44.4(16)	-4.8(13)	0.5(15)	-9.6(15)

**Tableau A-3. Bond Lengths for Co(AMOX)<sub>2</sub>.**

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Br1	C5	1.901 (2)	C8	C9	1.401 (4)
Co1	O1	1.8250 (19)	C8	C13	1.394 (4)
Co1	O1 <sup>1</sup>	1.8250 (19)	C9	C10	1.390 (4)
Co1	N2 <sup>1</sup>	1.899 (2)	C9	C14	1.493 (4)
Co1	N2	1.899 (2)	C10	C11	1.382 (4)
O1	N1	1.395 (3)	C11	C12	1.370 (5)
N1	C1	1.336 (3)	C12	C13	1.400 (4)
N1	C8	1.426 (3)	C13	C15	1.502 (4)
N2	C1	1.326 (3)	C16	C17	1.404 (4)
N2	C16	1.417 (3)	C16	C21	1.414 (4)
C1	C2	1.486 (3)	C17	C18	1.383 (4)
C2	C3	1.388 (4)	C17	C22	1.502 (4)
C2	C7	1.395 (4)	C18	C19	1.381 (5)
C3	C4	1.391 (4)	C19	C20	1.381 (5)
C4	C5	1.377 (4)	C20	C21	1.379 (4)
C5	C6	1.382 (4)	C21	C23	1.504 (4)
C6	C7	1.389 (4)			

<sup>1</sup>1-X,1-Y,2-Z**Tableau A-4. Bond Angles for Co(AMOX)<sub>2</sub>.**

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1	Co1	O1 <sup>1</sup>	180.0	C6	C7	C2	121.0 (3)
O1	Co1	N2	84.27 (8)	C9	C8	N1	117.0 (2)
O1	Co1	N2 <sup>1</sup>	95.73 (9)	C13	C8	N1	120.4 (3)
O1 <sup>1</sup>	Co1	N2 <sup>1</sup>	84.27 (8)	C13	C8	C9	122.5 (2)
O1 <sup>1</sup>	Co1	N2	95.73 (9)	C8	C9	C14	121.3 (3)
N2 <sup>1</sup>	Co1	N2	180.00 (11)	C10	C9	C8	117.7 (3)
N1	O1	Co1	112.05 (14)	C10	C9	C14	121.0 (3)
O1	N1	C8	114.30 (19)	C11	C10	C9	120.7 (3)
C1	N1	O1	115.8 (2)	C12	C11	C10	120.7 (3)
C1	N1	C8	128.3 (2)	C11	C12	C13	121.0 (3)
C1	N2	Co1	112.98 (18)	C8	C13	C12	117.4 (3)
C1	N2	C16	122.1 (2)	C8	C13	C15	122.9 (3)
C16	N2	Co1	124.48 (16)	C12	C13	C15	119.7 (3)

**Tableau A-4. Bond Angles for Co(AMOX)<sub>2</sub>.**

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N1	C1	C2	119.3 (2)	C17	C16	N2	121.6 (2)
N2	C1	N1	114.7 (2)	C17	C16	C21	120.6 (3)
N2	C1	C2	125.9 (2)	C21	C16	N2	117.7 (2)
C3	C2	C1	119.9 (2)	C16	C17	C22	121.4 (3)
C3	C2	C7	118.6 (2)	C18	C17	C16	118.6 (3)
C7	C2	C1	121.5 (2)	C18	C17	C22	119.9 (3)
C2	C3	C4	121.1 (3)	C19	C18	C17	121.1 (3)
C5	C4	C3	118.9 (3)	C18	C19	C20	120.0 (3)
C4	C5	Br1	118.8 (2)	C21	C20	C19	121.2 (3)
C4	C5	C6	121.5 (2)	C16	C21	C23	120.3 (3)
C6	C5	Br1	119.6 (2)	C20	C21	C16	118.5 (3)
C5	C6	C7	118.9 (3)	C20	C21	C23	121.2 (3)

<sup>1</sup>X,1-Y,2-Z**Tableau A-5. Torsion Angles for Co(AMOX)<sub>2</sub>.**

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
Br1	C5	C6	C7	178.5 (2)	C1	C2	C3	C4	177.4 (2)
Co1	O1	N1	C1	1.9 (3)	C1	C2	C7	C6	-177.1 (3)
Co1	O1	N1	C8	168.95 (17)	C2	C3	C4	C5	-0.1 (4)
Co1	N2	C1	N1	-3.6 (3)	C3	C2	C7	C6	0.5 (4)
Co1	N2	C1	C2	172.3 (2)	C3	C4	C5	Br1	-178.3 (2)
Co1	N2	C16	C17	-96.8 (3)	C3	C4	C5	C6	0.3 (4)
Co1	N2	C16	C21	79.5 (3)	C4	C5	C6	C7	-0.1 (4)
O1	Co1	N2	C1	3.71 (18)	C5	C6	C7	C2	-0.3 (4)
O1 <sup>1</sup>	Co1	N2	C1	176.29 (18)	C7	C2	C3	C4	-0.3 (4)
O1	Co1	N2	C16	176.1 (2)	C8	N1	C1	N2	-163.7 (2)
O1 <sup>1</sup>	Co1	N2	C16	-3.9 (2)	C8	N1	C1	C2	20.1 (4)
O1	N1	C1	N2	1.1 (3)	C8	C9	C10	C11	1.4 (4)
O1	N1	C1	C2	-175.1 (2)	C9	C8	C13	C12	1.5 (4)
O1	N1	C8	C9	71.0 (3)	C9	C8	C13	C15	-178.6 (2)
O1	N1	C8	C13	-107.0 (3)	C9	C10	C11	C12	-0.1 (4)
N1	C1	C2	C3	41.8 (4)	C10	C11	C12	C13	-0.7 (4)
N1	C1	C2	C7	-140.6 (3)	C11	C12	C13	C8	0.0 (4)
N1	C8	C9	C10	179.9 (2)	C11	C12	C13	C15	-179.9 (3)
N1	C8	C9	C14	-0.4 (4)	C13	C8	C9	C10	-2.2 (4)
N1	C8	C13	C12	179.3 (2)	C13	C8	C9	C14	177.5 (3)
N1	C8	C13	C15	-0.8 (4)	C14	C9	C10	C11	-178.2 (3)

**Tableau A-5.** Torsion Angles for **Co(AMOX)<sub>2</sub>**.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
N2	Co1	O1	N1	-3.00 (16)	C16	N2	C1	N1	-176.1 (2)
N2 <sup>1</sup>	Co1	O1	N1	177.00 (16)	C16	N2	C1	C2	-0.2 (4)
N2	C1	C2	C3	-133.9 (3)	C16	C17	C18	C19	0.4 (4)
N2	C1	C2	C7	43.6 (4)	C17	C16	C21	C20	-0.1 (4)
N2	C16	C17	C18	175.4 (2)	C17	C16	C21	C23	-178.4 (2)
N2	C16	C17	C22	-5.5 (4)	C17	C18	C19	C20	0.8 (4)
N2	C16	C21	C20	-176.4 (2)	C18	C19	C20	C21	-1.6 (4)
N2	C16	C21	C23	5.3 (3)	C19	C20	C21	C16	1.2 (4)
C1	N1	C8	C9	-124.0 (3)	C19	C20	C21	C23	179.6 (3)
C1	N1	C8	C13	58.1 (4)	C21	C16	C17	C18	-0.7 (4)
C1	N2	C16	C17	74.9 (3)	C21	C16	C17	C22	178.3 (2)
C1	N2	C16	C21	-108.8 (3)	C22	C17	C18	C19	-178.7 (3)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,2-Z**Tableau A-6** Hydrogen Atom Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **Co(AMOX)<sub>2</sub>**.

Atom	x	y	z	U(eq)
H3	4905.53	1068.56	8074.31	40
H4	3994.3	-40.27	6641.54	45
H6	2536.44	3300.06	4633.63	44
H7	3463.86	4400.62	6063.14	42
H10	9371.46	-419.5	9055.35	47
H11	10560.31	110.45	7144.91	48
H12	9795.58	1986.42	5928.75	47
H14A	7485.21	1312.45	10836.84	69
H14B	7306.12	-62.18	10532.65	69
H14C	6016.99	1063.88	10222.35	69
H15A	6825.74	3705.95	5737.78	63
H15B	8462.51	4122.17	5756.01	63
H15C	7208.88	4502.53	6760.44	63
H18	-993.69	4652.51	8559.22	51
H19	-1216.37	6643.24	7389.13	58
H20	923.91	7628.49	6715.06	51
H22A	1634.98	2492.01	8845.51	66
H22B	449.05	3006.63	9838.32	66
H22C	2191.31	3061.59	9964.78	66
H23A	4347.59	7096.51	7801.64	70
H23B	3568.58	7706.01	6575.7	70

**Tableau A-6** Hydrogen Atom Coordinates ( $\text{\AA}\times 10^4$ ) and Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2\times 10^3$ ) for  $\text{Co(AMOX)}_2$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
H23C	4536.27	6362.77	6640.73	70

**Rapport cristallographique pour Ni(AMOX)<sub>2</sub>****Tableau A-7.** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2\times 10^3$ ) for  $\text{Ni(AMOX)}_2$ .  $U_{\text{eq}}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{\text{ij}}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	7602.9(4)	9396.3(4)	5616.7(4)	40.91(14)
Ni1	5000	5000	0	24.95(16)
O1	3466(2)	6235(2)	350(2)	30.2(5)
N1	3845(3)	6868(2)	1306(2)	25.2(5)
N2	5944(3)	5463(2)	1351(2)	25.4(5)
C8	2630(3)	7702(3)	1769(3)	23.8(6)
C2	5707(3)	7143(3)	2772(3)	23.6(6)
C6	6105(4)	9154(3)	3451(3)	29.4(7)
C7	5556(4)	8482(3)	2599(3)	27.4(6)
C1	5175(3)	6454(3)	1807(3)	23.9(6)
C3	6412(4)	6493(3)	3821(3)	28.4(7)
C16	7410(4)	4941(3)	1736(3)	24.9(6)
C5	6799(4)	8481(3)	4479(3)	28.7(7)
C13	2153(4)	8829(3)	994(3)	28.3(7)
C12	963(4)	9644(3)	1430(3)	32.6(7)
C9	1912(4)	7362(3)	2922(3)	27.2(6)
C11	253(4)	9330(3)	2575(3)	33.9(7)
C4	6968(4)	7149(3)	4670(3)	29.5(7)
C17	7554(4)	3721(3)	2467(3)	33.0(7)
C10	715(4)	8211(3)	3306(3)	32.5(7)
C21	8694(4)	5570(3)	1349(3)	30.6(7)
C15	2897(4)	9146(4)	-265(3)	40.8(8)
C20	10110(4)	4949(4)	1698(3)	39.6(8)
C14	2394(4)	6144(3)	3747(3)	36.0(8)
C18	8973(4)	3159(3)	2792(3)	39.1(8)
C19	10240(5)	3755(4)	2408(4)	45.0(9)
C23	8573(5)	6866(3)	607(4)	41.0(9)
C22	6165(5)	3068(3)	2896(4)	43.9(9)

**Tableau A-8.** Anisotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for Ni(AMOX)<sub>2</sub>. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: -  $2\pi^2[h^2a^2U_{11}+2hka*b*U_{12}+\dots]$ .

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br1	39.8 (2)	43.2 (2)	46.4 (2)	-28.48 (17)	-9.44 (16)	-1.54 (16)
Ni1	28.4 (3)	22.9 (3)	24.5 (3)	-6.9 (2)	-3.8 (2)	-1.4 (2)
O1	30.7 (11)	33.0 (12)	29.6 (11)	-15.4 (9)	-5.7 (9)	1.2 (9)
N1	28.1 (13)	27.0 (13)	22.0 (12)	-9.7 (10)	-3.2 (10)	-0.8 (10)
N2	26.7 (13)	21.3 (13)	29.0 (13)	-7.7 (10)	-2.4 (10)	-0.2 (10)
C8	24.7 (15)	22.0 (15)	26.2 (15)	-9.0 (11)	-2.2 (11)	-2.0 (11)
C2	25.9 (14)	23.6 (15)	23.1 (14)	-8.0 (11)	-1.1 (11)	-3.9 (12)
C6	29.3 (16)	21.2 (15)	39.5 (18)	-9.9 (13)	-1.8 (13)	-3.5 (12)
C7	29.8 (16)	21.3 (15)	31.4 (16)	-4.5 (12)	-3.2 (13)	-2.5 (12)
C1	32.1 (16)	17.4 (14)	23.2 (14)	-5.2 (11)	-1.7 (12)	-3.6 (12)
C3	36.1 (17)	22.1 (15)	26.8 (15)	-3.5 (12)	-2.4 (13)	-1.7 (13)
C16	30.3 (16)	21.6 (14)	24.4 (14)	-10.8 (11)	-3.3 (12)	0.4 (12)
C5	26.8 (16)	32.6 (17)	30.6 (16)	-16.8 (13)	-1.7 (12)	-3.8 (13)
C13	28.8 (16)	28.8 (16)	28.3 (16)	-3.9 (12)	-4.4 (12)	-5.0 (13)
C12	32.5 (17)	23.2 (16)	43.3 (19)	-7.4 (14)	-12.5 (14)	1.0 (13)
C9	31.0 (16)	26.5 (16)	25.9 (15)	-6.6 (12)	-3.5 (12)	-5.2 (13)
C11	27.0 (16)	36.4 (19)	41.3 (19)	-17.6 (15)	-4.4 (14)	0.3 (14)
C4	34.9 (17)	30.8 (17)	23.9 (15)	-6.6 (12)	-5.0 (13)	-2.3 (13)
C17	47 (2)	24.5 (16)	27.5 (16)	-8.1 (13)	-3.5 (14)	2.0 (14)
C10	29.7 (16)	39.0 (19)	31.2 (17)	-14.0 (14)	4.0 (13)	-5.7 (14)
C21	32.0 (17)	29.0 (17)	33.3 (17)	-13.7 (13)	1.2 (13)	-4.0 (13)
C15	42 (2)	38 (2)	36.2 (19)	9.8 (15)	-1.2 (16)	1.2 (16)
C20	30.7 (18)	53 (2)	42 (2)	-23.5 (17)	-2.4 (15)	-10.0 (16)
C14	39.3 (19)	35.5 (19)	30.9 (17)	4.4 (14)	-2.1 (14)	-4.3 (15)
C18	53 (2)	32.2 (18)	31.2 (17)	-8.7 (14)	-12.8 (16)	8.1 (16)
C19	43 (2)	48 (2)	45 (2)	-19.2 (18)	-16.6 (17)	14.2 (18)
C23	51 (2)	30.0 (18)	42 (2)	-8.6 (15)	13.2 (17)	-12.0 (16)
C22	65 (3)	26.3 (18)	40 (2)	-2.2 (15)	1.4 (18)	-10.2 (17)

**Tableau A-9.** Bond Lengths for Ni(AMOX)<sub>2</sub>.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Br1	C5	1.896 (3)	C3	C4	1.378 (4)
Ni1	O1	1.835 (2)	C16	C17	1.415 (4)
Ni1	O1 <sup>1</sup>	1.835 (2)	C16	C21	1.402 (4)
Ni1	N2 <sup>1</sup>	1.887 (3)	C5	C4	1.386 (5)
Ni1	N2	1.887 (3)	C13	C12	1.387 (5)
O1	N1	1.392 (3)	C13	C15	1.497 (5)
N1	C8	1.426 (4)	C12	C11	1.378 (5)
N1	C1	1.334 (4)	C9	C10	1.393 (5)
N2	C1	1.321 (4)	C9	C14	1.498 (5)
N2	C16	1.420 (4)	C11	C10	1.366 (5)
C8	C13	1.399 (4)	C17	C18	1.375 (5)
C8	C9	1.393 (4)	C17	C22	1.504 (5)
C2	C7	1.394 (4)	C21	C20	1.400 (5)
C2	C1	1.489 (4)	C21	C23	1.486 (5)
C2	C3	1.392 (4)	C20	C19	1.383 (6)
C6	C7	1.388 (4)	C18	C19	1.370 (6)
C6	C5	1.378 (5)			

<sup>1</sup>1-X,1-Y,-Z**Table A-10.** Bond Angles for Ni(AMOX)<sub>2</sub>.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1 <sup>1</sup>	Ni1	O1	180.0	C17	C16	N2	117.8 (3)
O1 <sup>1</sup>	Ni1	N2 <sup>1</sup>	85.10 (10)	C21	C16	N2	121.6 (3)
O1 <sup>1</sup>	Ni1	N2	94.90 (10)	C21	C16	C17	120.5 (3)
O1	Ni1	N2	85.10 (10)	C6	C5	Br1	119.2 (2)
O1	Ni1	N2 <sup>1</sup>	94.90 (10)	C6	C5	C4	121.3 (3)
N2	Ni1	N2 <sup>1</sup>	180.0	C4	C5	Br1	119.5 (2)
N1	O1	Ni1	110.67 (17)	C8	C13	C15	121.2 (3)
O1	N1	C8	114.3 (2)	C12	C13	C8	117.8 (3)
C1	N1	O1	116.4 (2)	C12	C13	C15	121.0 (3)
C1	N1	C8	128.1 (3)	C11	C12	C13	120.8 (3)
C1	N2	Ni1	112.3 (2)	C8	C9	C10	117.5 (3)
C1	N2	C16	122.7 (3)	C8	C9	C14	122.5 (3)
C16	N2	Ni1	124.48 (19)	C10	C9	C14	119.9 (3)
C13	C8	N1	117.2 (3)	C10	C11	C12	120.5 (3)
C9	C8	N1	120.6 (3)	C3	C4	C5	119.0 (3)
C9	C8	C13	122.1 (3)	C16	C17	C22	120.0 (3)
C7	C2	C1	119.3 (3)	C18	C17	C16	119.0 (3)



**Table A-10.** Bond Angles for Ni(AMOX)<sub>2</sub>.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C3	C2	C7	118.6 (3)	C18	C17	C22	121.0 (3)
C3	C2	C1	122.0 (3)	C11	C10	C9	121.3 (3)
C5	C6	C7	119.2 (3)	C16	C21	C23	121.7 (3)
C6	C7	C2	120.7 (3)	C20	C21	C16	118.0 (3)
N1	C1	C2	119.4 (3)	C20	C21	C23	120.3 (3)
N2	C1	N1	115.3 (3)	C19	C20	C21	121.0 (3)
N2	C1	C2	125.2 (3)	C19	C18	C17	121.1 (3)
C4	C3	C2	121.2 (3)	C18	C19	C20	120.3 (3)

<sup>1</sup>I-X, I-Y, -Z**Tableau A-11.** Torsion Angles for Ni(AMOX)<sub>2</sub>.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
Br1	C5	C4	C3	-178.4 (2)	C7	C2	C3	C4	-0.7 (5)
Ni1	O1	N1	C8	170.69 (19)	C7	C6	C5	Br1	178.2 (2)
Ni1	O1	N1	C1	-2.3 (3)	C7	C6	C5	C4	0.5 (5)
Ni1	N2	C1	N1	5.0 (3)	C1	N1	C8	C13	122.6 (3)
Ni1	N2	C1	C2	-172.4 (2)	C1	N1	C8	C9	-60.5 (4)
Ni1	N2	C16	C17	-80.0 (3)	C1	N2	C16	C17	109.2 (3)
Ni1	N2	C16	C21	96.3 (3)	C1	N2	C16	C21	-74.5 (4)
O1 <sup>1</sup>	Ni1	N2	C1	175.0 (2)	C1	C2	C7	C6	-176.9 (3)
O1	Ni1	N2	C1	-5.0 (2)	C1	C2	C3	C4	176.6 (3)
O1 <sup>1</sup>	Ni1	N2	C16	3.3 (2)	C3	C2	C7	C6	0.4 (5)
O1	Ni1	N2	C16	-176.7 (2)	C3	C2	C1	N1	139.2 (3)
O1	N1	C8	C13	-70.6 (3)	C3	C2	C1	N2	-43.5 (5)
O1	N1	C8	C9	106.3 (3)	C16	N2	C1	N1	176.8 (3)
O1	N1	C1	N2	-1.9 (4)	C16	N2	C1	C2	-0.6 (5)
O1	N1	C1	C2	175.7 (2)	C16	C17	C18	C19	-0.8 (5)
N1	C8	C13	C12	179.5 (3)	C16	C21	C20	C19	-0.3 (5)
N1	C8	C13	C15	-0.3 (4)	C5	C6	C7	C2	-0.3 (5)
N1	C8	C9	C10	-178.8 (3)	C13	C8	C9	C10	-2.0 (4)
N1	C8	C9	C14	2.0 (5)	C13	C8	C9	C14	178.7 (3)
N2	Ni1	O1	N1	3.88 (18)	C13	C12	C11	C10	0.3 (5)
N2 <sup>1</sup>	Ni1	O1	N1	176.12 (18)	C12	C11	C10	C9	0.3 (5)
N2	C16	C17	C18	176.3 (3)	C9	C8	C13	C12	2.6 (4)
N2	C16	C17	C22	-4.9 (4)	C9	C8	C13	C15	-177.2 (3)
N2	C16	C21	C20	-175.7 (3)	C17	C16	C21	C20	0.5 (5)

**Tableau A-11.** Torsion Angles for Ni(AMOX)<sub>2</sub>.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
N2	C16	C21	C23	5.3 (5)	C17	C16	C21	C23	-178.5 (3)
C8	N1	C1	N2	164.7 (3)	C17	C18	C19	C20	1.0 (6)
C8	N1	C1	C2	-17.7 (4)	C21	C16	C17	C18	0.0 (5)
C8	C13	C12	C11	-1.7 (5)	C21	C16	C17	C22	178.8 (3)
C8	C9	C10	C11	0.6 (5)	C21	C20	C19	C18	-0.5 (5)
C2	C3	C4	C5	0.9 (5)	C15	C13	C12	C11	178.1 (3)
C6	C5	C4	C3	-0.8 (5)	C14	C9	C10	C11	179.8 (3)
C7	C2	C1	N1	-43.6 (4)	C23	C21	C20	C19	178.8 (3)
C7	C2	C1	N2	133.7 (3)	C22	C17	C18	C19	-179.6 (3)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,-Z**Table A-12.** Hydrogen Atom Coordinates (Å×10<sup>4</sup>) and Isotropic Displacement Parameters (Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>) for Ni(AMOX)<sub>2</sub>.

Atom	x	y	z	U(eq)
H6	6005.94	10047.11	3330.21	35
H7	5081.65	8930.28	1905.63	33
H3	6509.67	5600.15	3950.27	34
H12	641.04	10410.72	943.64	39
H11	-546.22	9883.63	2852.53	41
H4	7450.12	6705.09	5361.95	35
H10	220.06	8011.41	4074.41	39
H15A	3973.04	8932.5	-221.42	61
H15B	2676.85	10047.4	-543.21	61
H15C	2518.13	8661.83	-837.92	61
H20	10977.89	5346.76	1448.64	47
H14A	2810.38	5497	3246.59	54
H14B	1532.43	5857.2	4235.79	54
H14C	3146.57	6297.63	4286.14	54
H18	9073.73	2361.78	3280.48	47
H19	11191.2	3353.53	2626.66	54
H23A	7736.5	6954.57	72.92	61
H23B	9492.41	6970.3	111.99	61
H23C	8410.54	7509.69	1155.32	61
H22A	5478.33	3621.72	3352.05	66
H22B	6451.89	2280.42	3422.05	66
H22C	5677.35	2885.38	2188.64	66

### Rapport cristallographique pour Cu(AMOX)<sub>2</sub>

**Tableau A-13** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **Cu(AMOX)<sub>2</sub>**.  $U_{\text{eq}}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{\text{IJ}}$  tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
Br1	7578.3 (9)	9369.9 (8)	5612.9 (8)	48.9 (3)
Cu1	5000	5000	0	26.1 (4)
O1	3424 (5)	6304 (4)	381 (4)	32.9 (11)
N1	3847 (5)	6905 (5)	1328 (5)	25.5 (12)
N2	5975 (6)	5489 (5)	1373 (5)	28.4 (13)
C1	5193 (7)	6472 (6)	1813 (6)	28.4 (15)
C2	5737 (7)	7156 (6)	2767 (6)	25.3 (15)
C3	6422 (7)	6504 (6)	3811 (6)	30.8 (16)
C4	6955 (7)	7143 (6)	4656 (6)	32.8 (16)
C5	6799 (8)	8460 (7)	4481 (6)	36.8 (17)
C6	6128 (8)	9140 (6)	3431 (6)	35.8 (17)
C7	5578 (8)	8479 (6)	2584 (6)	34.1 (16)
C8	2634 (7)	7740 (6)	1788 (6)	29.7 (16)
C9	1924 (7)	7392 (6)	2942 (6)	31.2 (16)
C10	732 (7)	8258 (7)	3312 (6)	35.9 (17)
C11	262 (8)	9374 (7)	2602 (7)	39.5 (18)
C12	962 (8)	9696 (7)	1432 (7)	37.0 (17)
C13	2155 (7)	8874 (6)	1018 (6)	30.6 (16)
C14	2411 (8)	6190 (7)	3769 (6)	41.5 (18)
C15	2898 (8)	9183 (7)	-246 (7)	46.3 (19)
C16	7463 (7)	4958 (6)	1751 (6)	25.7 (15)
C17	7598 (8)	3734 (6)	2475 (6)	32.9 (16)
C18	9050 (8)	3177 (7)	2791 (6)	38.9 (18)
C19	10329 (9)	3772 (8)	2387 (7)	49 (2)
C20	10180 (8)	4960 (7)	1695 (7)	40.2 (18)
C21	8768 (8)	5581 (6)	1361 (6)	34.6 (17)
C22	6222 (9)	3094 (7)	2885 (7)	47 (2)
C23	8623 (8)	6881 (7)	609 (7)	46 (2)

**Tableau A-14** Anisotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **Cu(AMOX)<sub>2</sub>**. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $2\pi^2[h^2a^2U_{11}+2hka*b*U_{12}+\dots]$ .

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br1	39.6 (5)	55.3 (6)	60.5 (6)	-33.1 (4)	-11.3 (4)	-4.8 (4)
Cu1	19.4 (7)	30.5 (8)	30.0 (8)	-7.4 (6)	-1.9 (6)	-5.4 (6)
O1	27 (3)	38 (3)	35 (3)	-11 (2)	-4 (2)	-2 (2)
N1	21 (3)	27 (3)	30 (3)	-5 (2)	-2 (2)	-4 (2)
N2	20 (3)	27 (3)	37 (3)	-4 (3)	2 (2)	-1 (2)
C1	23 (4)	24 (4)	38 (4)	-2 (3)	0 (3)	-7 (3)
C2	17 (3)	25 (4)	33 (4)	-3 (3)	1 (3)	-4 (3)
C3	37 (4)	23 (4)	33 (4)	-5 (3)	-3 (3)	-2 (3)
C4	34 (4)	35 (4)	29 (4)	-1 (3)	-10 (3)	-1 (3)
C5	26 (4)	47 (5)	38 (4)	-7 (4)	1 (3)	-9 (3)
C6	33 (4)	29 (4)	48 (5)	-7 (3)	2 (3)	-15 (3)
C7	32 (4)	36 (4)	35 (4)	-3 (3)	0 (3)	-11 (3)
C8	19 (4)	34 (4)	39 (4)	-8 (3)	-1 (3)	-10 (3)
C9	22 (4)	42 (4)	31 (4)	-5 (3)	-2 (3)	-12 (3)
C10	26 (4)	49 (5)	36 (4)	-20 (4)	11 (3)	-8 (3)
C11	22 (4)	38 (4)	62 (5)	-14 (4)	-9 (4)	-5 (3)
C12	31 (4)	37 (4)	45 (5)	-9 (3)	-9 (3)	-7 (3)
C13	22 (4)	32 (4)	37 (4)	-1 (3)	-2 (3)	-9 (3)
C14	38 (4)	44 (4)	43 (5)	-5 (4)	-2 (3)	-4 (3)
C15	34 (4)	46 (5)	55 (5)	5 (4)	-1 (4)	-1 (3)
C16	22 (4)	31 (4)	26 (4)	-8 (3)	-5 (3)	-3 (3)
C17	34 (4)	31 (4)	33 (4)	-5 (3)	-4 (3)	-2 (3)
C18	45 (5)	34 (4)	37 (4)	-8 (3)	-10 (3)	4 (4)
C19	32 (5)	63 (6)	55 (5)	-20 (4)	-17 (4)	6 (4)
C20	26 (4)	47 (5)	54 (5)	-20 (4)	-3 (3)	-10 (3)
C21	27 (4)	36 (4)	44 (4)	-16 (3)	4 (3)	-10 (3)
C22	52 (5)	41 (5)	49 (5)	-5 (4)	5 (4)	-14 (4)
C23	39 (5)	48 (5)	57 (5)	-21 (4)	15 (4)	-17 (4)

**Tableau A-15** Bond Lengths for **Cu(AMOX)<sub>2</sub>**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Br1	C5	1.894 (7)	C8	C9	1.390 (9)
Cu1	O1	1.911 (4)	C8	C13	1.400 (9)
Cu1	O1 <sup>1</sup>	1.911 (4)	C9	C10	1.391 (9)
Cu1	N2 <sup>1</sup>	1.945 (5)	C9	C14	1.484 (9)
Cu1	N2	1.945 (5)	C10	C11	1.352 (9)
O1	N1	1.391 (6)	C11	C12	1.397 (10)
N1	C1	1.334 (8)	C12	C13	1.380 (9)
N1	C8	1.419 (7)	C13	C15	1.497 (9)
N2	C1	1.316 (7)	C16	C17	1.414 (9)
N2	C16	1.426 (7)	C16	C21	1.410 (9)
C1	C2	1.494 (9)	C17	C18	1.386 (9)
C2	C3	1.378 (8)	C17	C22	1.477 (10)
C2	C7	1.384 (9)	C18	C19	1.378 (10)
C3	C4	1.365 (8)	C19	C20	1.368 (10)
C4	C5	1.378 (9)	C20	C21	1.380 (9)
C5	C6	1.386 (9)	C21	C23	1.495 (10)
C6	C7	1.390 (9)			

<sup>1</sup>1-X,1-Y,-Z**Tableau A-16.** Bond Angles for **Cu(AMOX)<sub>2</sub>**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1	Cu1	O1 <sup>1</sup>	180.0	C2	C7	C6	120.4 (6)
O1	Cu1	N2	83.14 (19)	C9	C8	N1	120.0 (6)
O1	Cu1	N2 <sup>1</sup>	96.86 (19)	C9	C8	C13	122.4 (6)
O1 <sup>1</sup>	Cu1	N2	96.86 (19)	C13	C8	N1	117.6 (6)
O1 <sup>1</sup>	Cu1	N2 <sup>1</sup>	83.14 (19)	C8	C9	C10	116.2 (6)
N2 <sup>1</sup>	Cu1	N2	180.0 (2)	C8	C9	C14	123.1 (6)
N1	O1	Cu1	110.4 (3)	C10	C9	C14	120.7 (6)
O1	N1	C8	113.1 (4)	C11	C10	C9	122.9 (7)
C1	N1	O1	117.1 (4)	C10	C11	C12	120.2 (6)
C1	N1	C8	128.7 (5)	C13	C12	C11	119.3 (7)
C1	N2	Cu1	112.4 (4)	C8	C13	C15	120.7 (6)
C1	N2	C16	123.3 (5)	C12	C13	C8	118.9 (6)
C16	N2	Cu1	123.7 (4)	C12	C13	C15	120.3 (6)
N1	C1	C2	118.6 (5)	C17	C16	N2	117.2 (6)
N2	C1	N1	116.7 (5)	C21	C16	N2	121.9 (6)
N2	C1	C2	124.7 (6)	C21	C16	C17	120.8 (6)
C3	C2	C1	121.8 (5)	C16	C17	C22	120.4 (6)
C3	C2	C7	119.0 (6)	C18	C17	C16	117.7 (6)

**Tableau A-16.** Bond Angles for **Cu(AMOX)<sub>2</sub>**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C7	C2	C1	119.2 (6)	C18	C17	C22	121.9 (6)
C4	C3	C2	121.1 (6)	C19	C18	C17	121.5 (7)
C3	C4	C5	120.2 (6)	C20	C19	C18	120.1 (7)
C4	C5	Br1	121.1 (5)	C19	C20	C21	121.6 (7)
C4	C5	C6	119.9 (6)	C16	C21	C23	120.8 (6)
C6	C5	Br1	118.9 (5)	C20	C21	C16	118.3 (7)
C5	C6	C7	119.3 (6)	C20	C21	C23	120.9 (7)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,-Z**Tableau A-17.** Torsion Angles for **Cu(AMOX)<sub>2</sub>**.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
Br1	C5	C6	C7	178.9 (5)	C3	C2	C7	C6	1.2 (10)
Cu1	O1	N1	C1	-1.7 (6)	C3	C4	C5	Br1	-178.2 (5)
Cu1	O1	N1	C8	-170.6 (4)	C3	C4	C5	C6	-1.4 (10)
Cu1	N2	C1	N1	4.6 (7)	C4	C5	C6	C7	2.0 (10)
Cu1	N2	C1	C2	-172.7 (5)	C5	C6	C7	C2	-1.9 (10)
Cu1	N2	C16	C17	-78.7 (6)	C7	C2	C3	C4	-0.6 (10)
Cu1	N2	C16	C21	97.3 (6)	C8	N1	C1	N2	164.9 (6)
O1	N1	C1	N2	-2.0 (8)	C8	N1	C1	C2	-17.6 (10)
O1	N1	C1	C2	175.5 (5)	C8	C9	C10	C11	0.5 (10)
O1	N1	C8	C9	106.7 (6)	C9	C8	C13	C12	1.9 (9)
O1	N1	C8	C13	-70.5 (7)	C9	C8	C13	C15	-176.9 (6)
N1	C1	C2	C3	138.0 (6)	C9	C10	C11	C12	1.0 (10)
N1	C1	C2	C7	-43.4 (9)	C10	C11	C12	C13	-1.1 (10)
N1	C8	C9	C10	-179.0 (5)	C11	C12	C13	C8	-0.3 (9)
N1	C8	C9	C14	2.6 (9)	C11	C12	C13	C15	178.5 (6)
N1	C8	C13	C12	179.0 (5)	C13	C8	C9	C10	-2.0 (9)
N1	C8	C13	C15	0.3 (9)	C13	C8	C9	C14	179.6 (6)
N2	C1	C2	C3	-44.7 (9)	C14	C9	C10	C11	179.0 (6)
N2	C1	C2	C7	133.9 (7)	C16	N2	C1	N1	176.8 (5)
N2	C16	C17	C18	176.5 (5)	C16	N2	C1	C2	-0.6 (10)
N2	C16	C17	C22	-4.3 (9)	C16	C17	C18	C19	-1.9 (10)
N2	C16	C21	C20	-175.4 (6)	C17	C16	C21	C20	0.5 (9)
N2	C16	C21	C23	4.8 (9)	C17	C16	C21	C23	-179.3 (6)
C1	N1	C8	C9	-60.6 (9)	C17	C18	C19	C20	2.4 (10)
C1	N1	C8	C13	122.2 (7)	C18	C19	C20	C21	-1.4 (11)
C1	N2	C16	C17	110.0 (7)	C19	C20	C21	C16	-0.1 (10)

**Tableau A-17.** Torsion Angles for **Cu(AMOX)<sub>2</sub>**.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
C1	N2	C16	C21	-73.9 (8)	C19	C20	C21	C23	179.7 (6)
C1	C2	C3	C4	178.0 (6)	C21	C16	C17	C18	0.4 (9)
C1	C2	C7	C6	-177.4 (6)	C21	C16	C17	C22	179.6 (6)
C2	C3	C4	C5	0.7 (10)	C22	C17	C18	C19	178.9 (6)

**Tableau A-18.** Hydrogen Atom Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **Cu(AMOX)<sub>2</sub>**.

Atom	x	y	z	U(eq)
H3	6523.84	5615.16	3943.29	37
H4	7424.56	6686.85	5351.28	39
H6	6048.16	10028.36	3295.4	43
H7	5099.56	8929	1890.39	41
H10	236.14	8059.93	4082.29	43
H11	-530.75	9929.27	2894.15	47
H12	627.69	10456.18	936.12	44
H14A	2835.54	5545.82	3276.72	62
H14B	1542.89	5905.61	4260.7	62
H14C	3168.07	6341.79	4302.94	62
H15A	3988.74	9052.34	-192.43	69
H15B	2584.89	10058.71	-571.75	69
H15C	2595.89	8634.61	-784.17	69
H18	9163.94	2384.08	3286.62	47
H19	11295.11	3366.05	2584.84	59
H20	11050.71	5358.95	1443.67	48
H22A	5516.87	3641.43	3332.4	71
H22B	6509.8	2306.57	3414.89	71
H22C	5745.39	2917.01	2175.67	71
H23A	7730.91	6991.63	130.38	69
H23B	9513.77	6968.2	63.27	69
H23C	8532.51	7519.01	1151.9	69