

# Nouvelles bipyridines polyhalogénées: synthèse, fonctionnalisation et caractérisation par diffraction des rayons X

Mohamed Abboud

#### ► To cite this version:

Mohamed Abboud. Nouvelles bipyridines polyhalogénées : synthèse, fonctionnalisation et caractérisation par diffraction des rayons X. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2011. Français. NNT : 2011NAN10003 . tel-01746389

### HAL Id: tel-01746389 https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746389

Submitted on 29 Mar 2018  $\,$ 

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



### AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4 Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10 <u>http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\_droi.php</u> <u>http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm</u>

# Nancy-Université

Université Henri Poincaré

U.F.R. Faculté des Sciences et Technologies Ecole Doctorale EMMA Energie Mécanique Matériaux Département de Formation Doctorale Physique et Chimique de la Matière et des Matériaux



### Travail réalisé par Mohamed ABBOUD

En vu de l'obtention du grade de

### Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

Spécialité : Sciences Physiques

Nouvelles Bipyridines Polyhalogénées:

Synthèse, Fonctionnalisation, et Caractérisation par diffraction

### des rayons X.

### Membres du jury

Rapporteurs :M. Jean-Claude Daran, Directeur de Recherches émérite au CNRS, Toulouse<br/>M. Sylvain Rault, Professeur à l'Université de Caen

 Examinateurs : M. Roger Guilard, Professeur à l'Université de Bourgogne
M. Claude Lecomte, Directeur de thèse, Professeur à Nancy-Université
M. Emmanuel Aubert, Co-encadrant, Maître de Conférences, Nancy-Université
M. Victor Mamane, Co-encadrant, Chargé de Recherche au CNRS, Nancy-Université

Invité : M. Philippe Gros, Directeur de recherche au CNRS, Nancy-Université

Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisation UMR CNRS 7036. En collaboration avec le laboratoire Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes UMR CNRS 7565, équipe de Synthèse Organométallique et Réactivité, Faculté des Sciences et Techniques – 54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy

#### Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué sous la direction du Professeur Claude Lecomte, directeur du Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisation (CRM2), UMR CNRS 7036. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (SRSMC), UMR CNRS 7565, équipe de Synthèse Organométallique et Réactivité (SOR), sous la direction du Professeur Yves Fort.

Je tiens à exprimer ma gratitude au Professeur Claude Lecomte pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et permis de faire cette thèse. Je le remercie également pour sa disponibilité et sa confiance.

Je remercie vivement le Professeur Yves Fort, directeur de laboratoire SRSMC pour m'avoir accueilli dans son équipe SOR depuis mon stage de master 2. Je le remercie également pour les discussions scientifiques que nous avons eues durant mes trois années de thèse, pour son aide au financement d'une partie de ma participation au congrès BOSS XII, pour ses corrections de la partie chimie organique de ce manuscrit, et aussi pour sa bonne humeur permanente, sa disponibilité, sa confiance et ses encouragements.

J'exprime mes profonds remerciements aux différents membres du jury. Monsieur Sylvain Rault, Professeur à l'Université de Caen Basse-Normandie, et Monsieur Jean-Claude Daran, Directeur de Recherches émérite au CNRS, Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse. Je vous suis profondément reconnaissant pour avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Monsieur Roger Guilard, Professeur à l'Université de Bourgogne, je vous remercie pour avoir accepté à participer au jury en tant qu'examinateur. Je remercie également Monsieur Philippe Gros, Directeur de Recherche au CNRS, directeur de l'équipe SOR, pour les discussions scientifiques que nous avons eues durant mes trois années de thèse, sa bonne humeur permanente, et pour avoir accepté à participer en tant qu'examinateur au jury de ma thèse. C'est pour moi un honneur et un privilège de leur présenter mon travail de recherche. Je leur exprime ma plus grande gratitude et mon plus profond respect.

J'exprime mes profonds remerciements à mes deux co-encadrants : Emmanuel Aubert, Maître de Conférences au CRM2, pour m'avoir co-encadré en cristallographique et Victor Mamane, Chargé de Recherche au SOR, pour m'avoir co-encadré en synthèse organique de ce travail. Je vous remercie très sincèrement pour toutes vos connaissances précieuses et de toute votre gentillesse. Je vous remercie d'avoir été patient à mon égard, d'avoir su me guider dans ce travail, d'avoir été présent chaque fois que j'en avais besoin. Vos compétences ont été une source de solutions pour tous les problèmes qui se sont présentés durant ces trois années. Enfin, je vous remercie pour avoir toujours été disponible, dans les bons comme dans les mauvais moments. Ce travail résulte non seulement de mes efforts mais aussi des vôtres et surtout de vos encouragements et vos conseils.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Marc Beley, Professeur à l'université Paul Verlaine de Metz, et effectuant sa recherche dans l'équipe SOR, pour m'avoir aidé à réaliser l'étude électrochimique présentée dans ce manuscrit.

Je remercie Mademoiselle Amal Kadimi pour sa participation à ce travail dans le cadre de son stage de master 1.

Mes remerciements vont au Ministère Français de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour une Allocation de Recherche, Nancy-Université et l'Institut Jean Barriol pour l'accès au service commun de diffraction X et les installations de calcul.

Je remercie Emmanuel Wenger pour son aide dans l'utilisation de l'équipement cristallographique et Abdelatif Doudouh pour son aide dans des manipulations de recristallisation.

Je remercie Fabien Pascale et Bruno Rock en informatique, que j'ai embêté à plusieurs reprises et qui m'ont été de très bons conseils pour régler quelques problèmes d'informatique.

Je tiens à remercier maintenant tout le personnel des services communs qui ont permis à ce travail d'aboutir.

Tout d'abord, je remercie Brigitte Fernette pour les spectres de 250MHz et Mahdi Yemloul pour son aide à utiliser l'appareil RMN de 200MHz et de 400MHz. Je les remercie aussi pour leur bonne humeur permanente.

Ensuite, je remercie le Service de Spectroscopie de Masse, François Dupire et Sandrine Adach pour l'ensemble des analyses qu'ils ont pu effectuer mais aussi pour leur disponibilité.

Enfin, je n'oublie pas de remercier Agnès, la verrière qui m'a beaucoup aidé pour réparer ma verrerie.

Je remercie maintenant tous les permanents des deux laboratoires CRM2 et SOR qui m'ont apporté une aide de près ou de loin à ces trois années de thèse.

Mes remerciements vont naturellement à l'ensemble des thésards et les stagiaires des deux laboratoires CRM2 et SOR qui ont contribué à créer des conditions propices à ce travail. Je préfère ne citer personne pour n'en oublier aucun.

Je dédie très sincèrement ce manuscrit de thèse à mes parents qui m'ont toujours soutenu tout au long de mes études et qui m'ont permis d'en arriver là aujourd'hui et à mes frères et sœurs qui m'ont toujours m'encouragé à aller plus loin, et à tous mes amis et familles qui m'ont supporté et qui m'ont apporté une vie riche et intense en dehors du laboratoire.

Et enfin pour son soutien constant et surtout car tout ce travail n'aurait pas eu ce goût là sans elle, je voulais remercier ma femme Karima du plus profond de mon cœur et je lui dédie ce manuscrit.

# Abréviations

AcOEt	Acétate d'éthyle
BINAP	2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle
BuLi	Butyllithium
BuLi-LiDMAE	Butyllithium-diméthylaminoéthanolate de lithium
Ср	Cyclopentadiène
DBAD	di-tert-butylazodicarboxylate
DIA	Diisopropylamine
DMAE	Diméthylaminoéthanol
DMPU	1,3-Diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2(1H)-pyrimidinone (ou N,N'-diméthylpropylèneurée)
dppf	1,2-bis(diphénylphosphino)ferrocène
DME	Diméthyléther
DMF	N,N-Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
ECS	Électrode au calomel saturée
Et	Ethyle
éq	Equivalent
Fc	Ferrocène
GC/MS	Chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse
Hz	Hertz
IM	Interrupteur moléculaire
IE	Impact électronique
J	Constante de couplage RMN
LDA	N,N-diisopropylamidure de Lithium
LTMP	2,2,6,6-tétraméthylpipéridure de Lithium

LiDCB	Lithium N,N-diisopropylcarbamate
Me	Méthyle
Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub>	tris(Dibenzylidèneacétone)dipalladium
pf	Point de fusion
Ph	Phényl
Ру	Pyridine
ppm	Partie par million
RMN	Résonance magnétique nucléaire
R <sub>vdw</sub>	Rayon de van der Waals
sec-BuLi	sec-Butyllithium
t.a.	Température ambiante
t-BuLi	tert-Butyllithium
t-BuOK	tert -Butanolate de potassium
TFA	Acide trifluroacétique
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultraviolet

# TABLE DES MATIERES

# TABLE DES MATIERES

Remerciements	3
Abréviations	7
TABLE DES MATIERES	9
INTRODUCTION GENERALE	15
CHAPITRE I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	19
Introduction	21
I. Les bipyridines : synthèse et réactivité	22
I.1. Synthèse des dérivés 2,2'-bipyridines à partir d'intermédiaires lithiés	22
I.2. Synthèse par homocouplage de pyridines halogénées	23
I.3. Synthèse par couplage croisé	27
I.4 Synthèse des dérivés 4,4'-bipyridines	31
I.5 Fonctionnalisation des bipyridines 4,4'	36
I.5.1 Fonctionnalisation des pyridines dihalogénées	
I.5.1.1. Fonctionnalisation par échange halogène-métal.	
a. Echange Br – Li	37
b. Echange Br – Mg	40
I.5.1.2. Fonctionnalisation par couplage pallado-catalysé	43
a. Couplage de Suzuki	43
b. Réaction d'arylamination	44
I.5.2 Exemples de fonctionnalisation des 4,4'-bipyridines	
I.5.2.1 Fonctionnalisation de la 4,4'-bipyridine <b>3</b>	47
I.5.2.2 Fonctionnalisation de la 2,2'-dibromo-4,4'-bipyridine <b>103</b>	
a. Couplage de Stille	48
b.Couplage de Negishi.	50

I.5.3. Conclusion	51
II. Les interrupteurs moléculaires (IM)	
II.1 Généralités sur les IM	
II.2. Complexes à valence mixte (CVM)	
II.2.1. Aperçu sur les CVM	55
II.2.2. Equilibre de comproportionation Kc	56
II.3 IM à base de ferrocène	
II.3.1 IM à effecteurs pyridiniques complexants	57
II.3.1.2 IM à effecteurs pyridiniques complexés par des protons	57
II.3.2.2 IM à effecteurs pyridiniques par complexation métallique	60
II.3.2 IM à effecteurs photochromiques	61
II.4.Conclusion	
DE NOUVELLES BIPYRIDINES POLYHALOGENEES	
DE NOUVELLES BIPY RIDINES POLYHALOGENEES	
DE NOUVELLES BIPY RIDINES POLY HALOGENEES     Introduction     I. Synthèse et étude mécanistique	
Introduction     I. Synthèse et étude mécanistique     I.1. Observation initiale d'une 4,4'-bipyridine polyhalogénée	
DE NOUVELLES BIPY RIDINES POLYHALOGENEES     Introduction     I. Synthèse et étude mécanistique     I.1. Observation initiale d'une 4,4'-bipyridine polyhalogénée     I.2 Approche mécanistique	
DE NOUVELLES BIPY RIDINES POLYHALOGENEES     Introduction     I. Synthèse et étude mécanistique     I.1. Observation initiale d'une 4,4'-bipyridine polyhalogénée     I.2 Approche mécanistique     I.3 Optimisation et mécanisme proposé	
DE NOUVELLES BIPY RIDINES POLYHALOGENEES     Introduction	
<b>JE NOUVELLES BIPY RIDINES POLY HALOGENEES Introduction I. Synthèse et étude mécanistique</b> I.1. Observation initiale d'une 4,4'-bipyridine polyhalogénée     I.2 Approche mécanistique     I.3 Optimisation et mécanisme proposé     I.4. Synthèse d'autres bipyridines polyhalogénées <b>II. Analyse par DRX sur monocristal</b>	
<b>JE NOUVELLES BIPY RIDINES POLY HALOGENEES Introduction I. Synthèse et étude mécanistique</b> I.1. Observation initiale d'une 4,4'-bipyridine polyhalogénée     I.2 Approche mécanistique.     I.3 Optimisation et mécanisme proposé     I.4. Synthèse d'autres bipyridines polyhalogénées. <b>II. Analyse par DRX sur monocristal</b> II.1. Rappel théorique.	
<b>DE NOUVELLES BIPY RIDINES POLYHALOGENEES Introduction I. Synthèse et étude mécanistique</b> I.1. Observation initiale d'une 4,4'-bipyridine polyhalogénée     I.2 Approche mécanistique.     I.3 Optimisation et mécanisme proposé     I.4. Synthèse d'autres bipyridines polyhalogénées. <b>II. Analyse par DRX sur monocristal</b> II.1. Rappel théorique     II.2. Analyse structurale par la méthode PIXEL	
<b>DE NOUVELLES BIPY RIDINES POLYHALOGENEES Introduction I. Synthèse et étude mécanistique</b> I.1. Observation initiale d'une 4,4'-bipyridine polyhalogénée     I.2 Approche mécanistique     I.3 Optimisation et mécanisme proposé     I.4. Synthèse d'autres bipyridines polyhalogénées. <b>II. Analyse par DRX sur monocristal</b> II.1. Rappel théorique     II.2. Analyse structurale par la méthode PIXEL     II.3 Analyse structurale des nouvelles bipyridines par DRX.	
<b>JE NOUVELLES BIPY RIDINES POLYHALOGENEES Introduction I. Synthèse et étude mécanistique</b> I.1. Observation initiale d'une 4,4'-bipyridine polyhalogénée     I.2 Approche mécanistique     I.3 Optimisation et mécanisme proposé     I.4. Synthèse d'autres bipyridines polyhalogénées. <b>II. Analyse par DRX sur monocristal</b> II.1. Rappel théorique     II.2. Analyse structurale par la méthode PIXEL     II.3 Conformations des bipyridines	

III. Fonctionnalisation des 4,4'-bipyridines polyhalogénées	96
III.1 Fonctionnalisation de la bipyridine <b>76</b>	
III.1.1. Couplage de Suzuki	96
III.1.2. Double amination cyclisante : accès à des 2,7-diazacarbazoles fonctionnalisés	97
III.2. Fonctionnalisation de la pyridine 77	
III.3. DRX et analyse structurale	106
III.3.1. Molécule <b>153</b> : 4-(5,5'-Dibromo-2'-chloro-4,4'-bipyridinyl-2-yl)- benzaldehyde	
III.3.2. Molécule <b>159</b> : 5,5'-Dibromo-2,2'-bis-(4-méthylsulfanyl-phényl)- bipyridine	-4,4'- 118
IV. Conclusion	
V. Partie expérimentale	
Introduction	
I. Monoferrocéno-(iso)quinoléines non fonctionnalisées	
I.1. Synthèse et discussion	
I.2. Analyse structurale par DRX sur monocristal des isomères 161a et 1	<b>61d</b> . 184
I.2.1.Structures des isomères 161a et 161d	
a. Etude conformationnelle des structures <b>161a</b> et <b>161d</b>	187
b. Interactions intermoléculaires dans les isomères 161a et 161d	190
I.3 Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique	195
II. Ferrocéno-(iso)quinoléines chlorées	
II.1 Synthèse et discussion	
II.2 Analyse structurale par DRX de l'isomère <b>162ab</b>	
II.2.1. Structure de l'isomère <b>162ab</b>	
a.Conformation de l'isomère <b>162ab</b>	

b. Interactions intermoléculaires	
III. Comparaison des structures 161a, 161d et 162ab avec des mol	écules
semblables de la littérature	
III.1 Planéité	
III. 2 Comparaison des liaisons et des angles intramoléculaires	
IV. Essais d'homocouplage des isomères ferrocéno-(iso)quinoléin chlorés	nes 216
V. Conclusion	217
VI. Partie expérimentale	
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	
ANNEXES	231
RESUME	

#### **INTRODUCTION GENERALE**

Les interrupteurs ou "switch" moléculaires IM sont très étudiés pour comprendre et maîtriser les transferts d'électrons, mais également pour promouvoir le développement de l'électronique à l'échelle moléculaire. Parmi les différents candidats à l'élaboration de telles structures, les composés organométalliques  $\pi$ -conjugués insérant des métaux stables sous plusieurs degrés d'oxydation sont particulièrement intéressants. Ces composés peuvent moduler plusieurs propriétés du système moléculaire (optiques, électrochimiques, magnétiques...) sous l'influence de différents stimuli (photons, transferts d'électrons, pH,...). Ceci peut être réalisé grâce aux propriétés intrinsèques du greffon organométallique, ou via son association à des unités commutables telles que des entités bipyridiniques complexantes. L'insertion d'une telle molécule organique ou organométallique possédant une propriété de commutation entre deux motifs organométalliques redox peut donc constituer un IM organométallique à valence mixte après l'oxydation de l'un de ses deux sites redox permettant l'exploitation de la communication électronique créée pour contrôler la propriété de commutation du système.

Parmi les systèmes potentiels qui peuvent être contrôlés par des réactions d'oxydoréduction, les composés organométalliques ferrocéniques sont favorables grâce à leurs propriétés redox et de leur réversibilité possible.

Des travaux récents ont été publiés sur les IM contenant deux ou trois unités ferrocéniques où la propriété de commutation est contrôlée par transfert électronique et/ou par des interactions stériques entre les motifs redox au sein de la même molécule (Figure 1).<sup>1</sup>

L'objet du présent travail a été la synthèse et la caractérisation de nouveaux IM bimétalliques à base de ferrocène comme groupement électro-actif et d'hétérocycles azotés comme groupements coordinants. Les propriétés électroniques de ces assemblages pourraient être aisément modifiées par l'introduction d'un cation externe (métal ou proton) qui va complexer les deux azotes de la biferrocéno-(iso)quinoléine (Figure 2), créant ainsi la propriété de commutation recherchée.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> a) Murtsugu, S.; Kume, S.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7204-7205. b) Sakamoto, R.; Murata, M.; Nishihara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4793–4795. c) Tarraga, A.; Molina, P.; Curiel, D.; Velasco, M. D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2145-2152.



Figure1. Exemples d'IM ferrocéniques dans la littérature.



Figure 2: L'un des interrupteurs moléculaires biferrocéno(iso)quinoléines envisagés.

La synthèse des biferrocéno-(iso)quinoléines nécessite des pyridines de départ fonctionnalisées pour être impliquées dans un couplage de Negishi avec un dérivé du ferrocène. Ainsi, au cours de la préparation d'une pyridine dihalogénée par ortholithiation, nous avons observé une réaction inattendue de dimérisation 4,4' d'une pyridine. Cette réaction a été étudiée et valorisée, ce qui nous a ouvert une nouvelle voie réactionnelle pour accéder à la synthèse d'une série de nouvelles bipyridines polyhalogénées avec différentes connectivités 4,4'; 3,4' et 2,4'. Ces nouvelles bipyridines polyhalogénées peuvent avoir plusieurs applications, principalement en chimie de coordination et supramoléculaire. Quelques bipyridines polyhalogénées synthétisées ont été fonctionnalisées.

Après avoir déterminé la structure (connectivité) de ces bipyridines synthétisées à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), nous nous sommes intéressés à étudier les différentes interactions intermoléculaires possibles au sein de ces nouvelles structures, interactions de type halogène-halogène,  $\pi$ - $\pi$  et halogène-hétéroatome.

Le travail que nous avons effectué est présenté en trois chapitres:

Le premier chapitre du manuscrit présente dans un premier temps un rappel bibliographique sur la synthèse et la fonctionnalisation de certaines bipyridines et dans un deuxième temps, un rappel bibliographique sur les IM, et en particulier, les IM ferrocéniques.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et la fonctionnalisation des bipyridines polyhalogénées et leurs caractérisations par DRX.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons la synthèse des dérivés ferrocéno-(iso)quinoléines. Une analyse par DRX de quelques produits synthétisés sera présentée.

N.B : Pour plus de clarté, une liste de quelques structures chimiques utilisées a été annexée à la fin de ce rapport en format A3 (ANNEXE 1).

# CHAPITRE I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

### Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons dans un premier temps un rappel bibliographique dans lequel nous discuterons brièvement des voies de synthèse des différentes bipyridines, symétriques et dissymétriques (Figure 3). Une partie de ce rappel bibliographique est consacrée à la synthèse et la fonctionnalisation des dérivés halogénés de la 4,4'-bipyridine. Pour cibler les processus de fonctionnalisation les plus adaptés à ces molécules, et vu la rareté des travaux de fonctionnalisation effectués sur les dérivés de la 4,4'-bipyridine, nous présenterons aussi un rappel bibliographique sur les méthodes de fonctionnalisation des pyridines dihalogénées, précurseurs potentiels de nos dérivés cibles.

Dans un deuxième temps, nous exposerons un rappel bibliographique sur les IM, et en particulier, les IM ferrocéniques. Nous nous intéresserons notamment aux différents effecteurs pour ces IM en détaillant en particulier les effecteurs hétérocycliques.



Figure 3 : Les isomères bipyridiniques, symétriques et dissymétriques.

### I. Les bipyridines : synthèse et réactivité

La chimie des bipyridines présente un intérêt croissant en raison de leur importance en tant que ligands pour la préparation de complexes métalliques possédant une activité catalytique, et comme synthons importants dans la chimie supramoléculaire.<sup>2</sup>

De nombreuses méthodes de synthèse de bipyridines ont été décrites dans la littérature. Dans ce rappel bibliographique, nous allons citer quelques exemples représentatifs de deux méthodes de synthèse différentes, synthèse via des intermédiaires lithiés et synthèse par couplage organométallique.

#### I.1. Synthèse des dérivés 2,2'-bipyridines à partir d'intermédiaires lithiés.

Plusieurs stratégies de synthèse ont été développées au cours des années pour améliorer la synthèse de dérivés de la 2,2'-bipyridine.<sup>3</sup>

La méthode la plus simple correspond à la dimérisation d'un lithien pyridinique. Cette réaction que l'on peut assimiler à une réaction de Chichibabin permet une synthèse rapide et efficace de dérivés bishétérocycliques à connexion 2,2'.

Après une lithiation sélective de la 2-chloropyridine 7 en position 6 par un équivalent de la superbase BuLi-LiDMAE à basse température, la 6,6'-dichloro-2,2'-bipyridine 8 est obtenue avec 47% de rendement. Une attaque nucléophile de l'intermédiaire 6-lithio-2-chloropyridine sur le produit de départ 7 non consommé a été le mécanisme proposé pour cette dimérisation (Figure 4).<sup>4</sup>



**Figure 4** : Dimérisation de la 2-chloropyridine après lithiation sélective en position 6 par la superbase BuLi-LiDMAE.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Kaes, C.; Katz, A.; Hosseini, M. W. Chem. Rev. 2000, 100, 3553-3590.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Newkome, G. R. ; Patri, A. K. ; Holder, E. ; Schubert, U. S. Eur. J. Org. Chem. 2004, 235-254.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Choppin, S. ; Gros, P. ; Fort, Y. Org. Lett. **2000**, *2*, 803-805.

Dans le but de synthétiser des dérivés de la bipyridine **1** fonctionnalisés par des groupements OMe et/ou SMe, quatre équivalents de la superbase BuLi-LiDMAE ont été utilisés à 0°C pour préparer sélectivement les 6-lithiopyridines **9a**–(*6Li*) et **9b**–(*6Li*) à partir de la 2-méthoxypyridine **9a** et de la 2-méthylthiopyridine **9b** respectivement (Figure 5). Les 6-lithiopyridines obtenues ont été condensées sur la pyridine ou sur la 2-méthoxypyridine **9a** par une réaction de type addition nucléophile en position 2 (Chichibabin like). Les produits de couplage ont été obtenus avec de bons rendements.<sup>5</sup>



Figure 5 : Synthèse des 2,2'-bipyridines fonctionnalisés par couplage nucléophile.

#### I.2. Synthèse par homocouplage de pyridines halogénées.

Une des méthodes les plus utilisées pour la synthèse des bipyridines est l'homocouplage catalysé par des métaux de transition de pyridines halogénées. Les catalyseurs à base de palladium ou de nickel ont été largement utilisés.<sup>3</sup>

Parmi les méthodes d'homocouplage les plus efficaces et les moins couteuses qui ont été utilisées pour la synthèse des dérivés bis-hétéroaromatiques et bis-hétérocycliques azotés, on trouve historiquement des méthodes qui se basent sur la théorie d'activation des agrégats<sup>6</sup> organométalliques par des superbases<sup>7</sup> pour préparer des complexes métalliques réducteurs

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Gros. P. ; Fort, Y. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1998, 3515-3516.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Caubère, P. *Heteroatom. Chem.* **1991**, *4*, 78-139.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Caubère, P. Chem. Rev., **1993**, 93, 2317-2334.

appelés MCRA (Metal containing Complex Reducing Agents).<sup>8</sup> Au laboratoire, Fort. et *coll*.<sup>9</sup> ont développé un nouveau complexe MCRA à base de nickel et d'une superbase préparée *in situ* à partir d'hydrure de sodium NaH et de *tert*-butylate de sodium *t*-BuONa, en présence de triphénylphosphine PPh<sub>3</sub>, avec des proportions molaires NaH/*t*-BuONa/Ni(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub> = (4/2/1/4). Ce complexe noté *t*-BuONa-NiCRA-PPh<sub>3</sub> a été utilisé dans le DME à une température comprise entre 45°C et 65°C. Cette procédure a été utilisée pour la synthèse des dérivés bipyridiniques par homocouplage des pyridines et des (iso)quinoléines halogénées avec des bons rendements (Figure 6).

Les bipyridines **2,2'**, **3,3'** et **4,4'** ont été obtenues à partir des chloro- et des bromo pyridines avec des bons rendements (entrées 1-6, Figure 6), tandis que l'homocouplage de la 2-fluoropyridine a conduit à la bipyridine **1** (entrée 7, Figure 6) avec un rendement moyen.

Des 2,2'-bipyridines fonctionnalisées par des groupements méthyle (**16a**, entrée 8, Figure 6) ou méthoxy (**16b**, entrée 9, Figure 6) ont été aussi obtenues avec des bons rendements à partir des pyridines halogénées (**13a** et **13b** respectivement). Une 3,3'-bipyridine fonctionnalisée par des groupements amines a été aussi synthétisée avec un rendement moyen (**17**, entrée 10, Figure 6). Cette méthode a permis aussi de synthétiser des 2,2' (**18**, entrée 11, Figure 6) et 3,3'-biquinoléines (**19**, entrée 12, Figure 6) avec des bons rendements et une 3,3'-biguinoléine (**21**, entrée 14, Figure 6) avec un rendement moyen. Une 4,4'-biquinoléine fonctionnalisée (**20**, entrée 13, Figure 6) par deux groupements méthyle a été aussi synthétisée avec un bon rendement.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Caubère, P. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1983, 22, 599-613.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Fort, Y.; Becker, S.; Caubère, P. *Tetrahedron*. **1994**, *50*, 11893-11902.



**Figure 6** : Synthèse de dérivés bipiridiniques par homocouplage catalysé par un complexe réducteur du nickel *t*-BuONa-NiCRA-PPh<sub>3</sub>.

Une réaction d'homocouplage a été observée avec un bon rendement lorsque la 2bromopyridine **12a** a été mise en présence d'acétate de palladium dans le polyéthylène glycol (PEG) (Figure 7).<sup>10</sup> Dans ces même conditions, la 3,3'-bipyridine a été obtenue à partir de la 3-bromopyridine avec un rendement de 93%.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Wang, L.; Zhang, Y.; Liu, L.; Wang, Y. J. Org. Chem. **2006**, 71, 1284-1287.



**Figure 7** : Synthèse de la bipyridine **1** par homocouplagec atalaysé par du palladium dans le polyéthylène glycol.

Pour la synthèse des bipyridines fonctionnalisées, Ioda et *coll*.<sup>11</sup> ont développé une méthode efficace pour préparer des bipyridines symétriques (**1** et **2**) fonctionnalisées par des groupements ester (**25** et **27**) et méthoxy (**26**) avec des bons rendements. La réaction d'homocouplage des halogénopyridines est catalysée par du NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en présence de Zn et de Et<sub>4</sub>NI dans le THF (Figure 8). Cette méthode a également été utilisée pour la synthèse des analogues biquinoléines avec des bons rendements.



**Figure 8** : Synthèse des bipyridines symétriques fonctionnalisées par homocouplage induit par NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en présence de zinc.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Iyoda, M.; Otsuka, H.;Sato, K.; Nisato, N.; Oda, M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990, 63, 80-87.

#### I.3. Synthèse par couplage croisé

Parmi les réactions les plus utilisées dans la synthèse des bipyridines, le couplage de Suzuki<sup>12</sup> occupe une place particulière. Cette réaction a été décrite dans plusieurs travaux pour la synthèse de différentes bipyridines symétriques ou dissymétriques fonctionnalisées, avec des bons rendements. Par contre, cette réaction n'est pas décrite pour la synthèse des dérivés bipyridiniques avec une connectivité 2,2' à cause de l'instabilité des dérivés d'acide ou des esters 2-pyridylboroniques.<sup>13</sup> Lorsque la 3-iodopyridne **28** est mise en réaction avec l'acide 5-bromo-2-fluoro-3-pyridylboronique **29** en présence d'une quantité catalytique du tétrakis(triphénylphosphine) palladium Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, le couplage de Suzuki conduit efficacement à la formation d'une bipyridine dihalogénée **30** avec une connectivité 3,3' (Figure 9).<sup>14</sup>



Figure 9 : Synthèse d'une 3,3'-bipyridine dihalogénée par couplage de Suzuki.

Récemment, Bryce et *coll*.<sup>15</sup> ont publié une nouvelle procédure de synthèse qui permet de fonctionnaliser sélectivement les positions 2, 3 et 4 d'une pyridine par différents groupements hétéroaryles. Cette procédure a permis d'accéder aux différentes 3,4'-bipyridines polyhalogénées à partir de la 2-chloro-3,4-diiodopyridine **31** par couplage croisé régiosélectif de Suzuki avec un acide boronique. Cette méthode nécessite tout d'abord la synthèse de la pyridine **31** par une séquence d'orthométallation et de danse halogène à partir de la 2-chloropyridine. La Figure 10 présente un exemple de bipyridine polyhalogénée obtenue, à savoir une bipyridine trihalogénée avec une connectivité 3,4' (bipyridine **33**) en utilisant l'acide boronique **32** comme partenaire de couplage.

<sup>14</sup> Sutherland, A.; Gallagher, T. J. Org. Chem. **2003**, 68, 3352-3355.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> a) Parry. P. R.; Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Tarbit, B. *J. Org.Chem.* **2000**, *67*, 7541-7543. b) Voisin-Chiret, A. S.; Bouillon, A.; Burzicki, G.; Célant, M.; Legay, R.; El-Kashef, H.; Rault, S. *Tetrahedron.* **2009**, *65*, 607-612.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> a) Abraham, M. H.; Grellier, P.L. *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond; Hartley*, F. R., Patai, S., Eds.; Wiley: New Yorg, **1985**; *Vol.2*, P. 25. b) Ishiyama, T.; Ishida, K.; Miyaura, N. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9813.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Daykin, L. M.; Siddle, J. S.; Ankers, A. L.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R. Tetrahedron. 2010, 66, 668-675.



Figure 10 : Synthèse d'une bipyridine trihalogénée avec une connectivité 3,4' par couplage de Suzuki.

Les couplages de Suzuki des pyridines halogénées ont permis aussi de synthétiser des bipyridines fonctionnalisées par des fonctions amines primaires. Buchwald et *coll*.<sup>16</sup> ont développé un nouveau système catalytique efficace à base de palladium et de ligands monophosphines pour des couplages de Suzuki. Cette réaction a permis de synthétiser des 3,3'-bipyridines simples (bipyridine 2) et des 3,3'-bipyridines portant des fonctions amines (bipyridines **37** et **38**) avec des rendements quantitatifs en utilisant le ligand **40** avec une quantité catalytique de tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (Figure 11).

En raison de la stabilité des dérivés de la 2-stannylpyridine, le couplage de Stille a été utilisé pour la synthèse des dérivés de la bipyridine 1. Les bipyridines chlorées **43** et **44** (Figure 12) ont été obtenues à partir des 2-bromopyridines **12a** et **41** par couplage de Stille catalysé au palladium avec la 2-bromo-6-tributylstannanyl-pyridine **42** avec des rendements moyens. Les meilleurs résultats sont obtenus au reflux du xylène.<sup>17</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Billingsley. K.; Buchwald, S. T. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 3358-3366.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Choppin, S.; Gros, P.; Fort, Y. Org. Lett. 2000, 2, 803-805.



Figure 11: Synthèse de la bipyridine 2 et des bipyridines 37 et 38 fonctionnalisées par des groupements amines et trifluorométhyle, par couplage croisé du Suzuki.



Figure 12 : Synthèse des dérivés chlorés de la bipyridine 1 par couplage de Stille.

Après la déprotonation de la 3-fluoropyridine **45** par 0,33 équivalent de Bu<sub>3</sub>MgLi dans le THF, le (3-fluoro-4-pyridyl) magnésate généré *in situ* a été impliqué dans un couplage croisé de Kumada catalysé par du palladium, en utilisant le 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (dppf) comme ligand pour conduire à la 3-fluoro-2,4'-bipyridine **47** (Figure 13).<sup>18</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> Awad, H.; Mongin, F.; Trécourt, F.; Quéguiner, G.; Marsais, F.; Blanco, F.; Abarca, B.; Ballesteros, R. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6697-6701.



Figure 13 : Synthèse d'une 2,4'-bipyridine substituée par un fluor par couplage de Kumada.

Le couplage croisé de Negishi a été aussi utilisé pour la synthèse des dérivés bipyridiniques. Les zinciques utilisés sont préparés *in situ* à partir de la 2-bromopyridine **12a** par échange Br–Li en utilisant le *t*-BuLi suivi d'un échange Li–Zn. Les zinciques préparés sont ensuite couplés par différentes pyridines méthylées portant un groupement triflate en position C-2 PyOTf (**48**, **49** et **50**) pour conduire aux 2,2'-bipyridines **51**, **52** et **53**, fonctionnalisées par un groupement méthyle avec des bons rendements (Figure 14).<sup>19</sup>



Figure 14: Synthèse de méthyl-2,2'-bipyridines par couplage de Negishi.

Dans cette partie, nous avons présenté différentes méthodes de synthèse des bipyridines fonctionnalisées avec différentes connectivités en discutant davantage la synthèse des dérivés 2,2'-bipyridines, car nous sommes intéressés par la synthèse des IM à base du motif 2,2'-bipyridine comme effecteur.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> Savage, S. A.; Smith, A. P.; Fraser, C. L. J. Org. Chem. 1998, 63, 10048-10051.

#### I.4 Synthèse des dérivés 4,4'-bipyridines

Le squelette 4,4'-bipyridine dont l'atome d'azote peut être complexé soit par des métaux de transition ou impliqué dans des liaisons hydrogène, et dont le noyau pyridinique peut être impliqué dans des interactions  $\pi$ - $\pi$ , représente une excellente plate-forme en chimie supramoléculaire.<sup>20</sup> Ce motif est utilisé aussi en biologie<sup>21</sup> par exemple pour la synthèse d'analogues d'inhibiteurs de protéine Kinase, et est un intermédiaire important dans la synthèse des molécules viologènes<sup>22</sup> connues pour être de bons accepteurs d'électrons (Figure 15). Toutes ces applications sont à l'origine de nombreux travaux concernant la préparation des dérivés du motif 4,4'-bipyridine.



Figure 15 : Quelques applications du motif 4,4'-bipyridine.

Différentes méthodes sont décrites dans la littérature pour synthétiser ces bipyridines, en particulier les réactions métallo-catalysées. Les réactions de couplage croisé<sup>23</sup> sont souvent

 <sup>&</sup>lt;sup>20</sup> (a) Roesky, H. W.; Andruh, M. *Coord. Chem. Rev.* 2003, 236, 91-119. (b) Rang, A.; Engeser, M.; Maier, N. M.; Nieger, M.; Lindner, W.; Schalley, C. A. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 3855-3859.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> (a) Swahn, B.-M.; Xue, Y.; Arzel, E.; Kallin, E.; Magnus, A.; Plobeck, N.; Viklund, J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 1397-1401. (b) Stanetty, P.; Röhrling, J.; Schnürch, M.; Mihovilovic, M. D. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2380-2387.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> a) Monk, P. M. S. *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridines,* Wiley, Chichester, **2001**. b) Benniston, A. C.; Harriman, A.; Li, P.; Rostron, J. P.; Harrington, R. W.; Clegg, W. *Chem.;Eur. J.* **2007**, *13*, 7838–7851.

 <sup>&</sup>lt;sup>23</sup> (a) Sbircea, L.; Sharma, N. D.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Apperley, D. C.; Boyd, D. R.; James, S. L. *Chem. Commun.* 2008, 5538–5540. (b) Benniston, A. C.; Harriman, A.; Li, P.; Rostron, J. P.; Harrington, R. W.; Clegg, W. *Chem.; Eur. J.* 2007, *13*, 7838–7851. (c) Achmatowicz, M.; Hegedus, L. S.; David, S. *J. Org. Chem.* 2003, *68*,

utilisées pour la synthèse des dérivés fonctionnels de 4,4'-bipyridine, mais nécessitent souvent une séquence réactionnelle longue pour préparer les deux partenaires de couplage.

Pour synthétiser le 4,4'-bipyridinyl-3,3'-diol **58** par couplage croisé de Suzuki, il a fallu d'abord synthétiser la iodopyridine **55** et l'acide boronique **56** avant d'effectuer le couplage (Figure 16).<sup>24</sup>



Figure 16: Exemple de la synthèse d'une 4,4'-bipyridine fonctionnalisée par couplage organométallique croisé.

Pour la synthèse rapide de bipyridines symétriques, les réactions d'homocouplage présentent une bonne alternative. Cahiez *et coll.*<sup>25</sup> ont développé une méthode d'homocouplage d'arylmagnesiens simple et fonctionnelle catalysée par FeCl<sub>3</sub>. Cette méthode a été utilisée aussi pour la synthèse d'une 4,4'-bipyridine fonctionnalisée **60** à partir du bromure de 4-pyridylmagnésium **59** en présence de 3% de FeCl<sub>3</sub> avec un rendement de 33% (Figure 17).



**Figure 17 :** Exemple de la synthèse d'une 4,4'-bipyridine fonctionnalisée par homocouplage catalysé par FeCl<sub>3</sub>.

<sup>7661–7666. (</sup>d) Jouaiti, A.; Hosseini, M. W.; Kyritsakas, N. *Chem. Commun.* **2002**, 1898–1899. (e) Pryor, K. E.; Shipps, G. W., Jr.; Skyler, D. A.; Rebek, J., Jr. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4107–4124.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> Benniston, A. C. ; Harriman, A. ; Li, P.; Rostron, J. P. *Tetrahedron. Lett.* **2005**, *46*, 7291-7293.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> Cahiez, G.; Chaboche, C.; Mahuteau-Betzer, F.; Ahr, M. Org. Lett. 2005, 7, 1943–1946.

Par ailleurs, l'utilisation du sodium métal afin d'induire la dimérisation 4,4' d'une pyridine est connue depuis longtemps mais seules des pyridines substituées par des groupements alkyles simples sont tolérées en raison de l'utilisation de conditions réactionnelles très réductrices.<sup>26</sup> Il a été démontré que les radicaux anioniques pyridiniques sont formés dans cette réaction. La dimérisation de ces radicaux anions suivie de l'aromatisation conduit aux 4,4'-bipyridines. Une dimérisation similaire de pyridines conduisant aux 2,2'-bipyridines a été décrite en présence de LDA.<sup>27</sup> Il a été aussi démontré que cette réaction a probablement eu lieu via un radical anion intermédiaire initié par le transfert d'un électron provenant du LDA.<sup>28</sup> Des résultats similaires ont été trouvés lors de la réaction d'une pyridine avec la superbase *n*-BuLi-LiDMAE.<sup>29</sup>

D'autres dimérisations inhabituelles de dérivés de la pyridine en présence de bases de lithium ont été observées dans la littérature. Cependant, cette réaction secondaire n'a jamais été étudiée en détail. Lorsque la pyridine **61** (Figure 18) a été mise en présence du LDA dans l'éther à  $-78^{\circ}$ C, la 4,4'-bipyridine **62** a été le produit majoritaire obtenu avec 59% de rendement accompagné de 6% de la 2,4'-bipyridine **63**. Le KMnO<sub>4</sub> a été utilisé pour accélérer la réaromatisation des hydrobipyridines intermédiaires envisagées pour cette réaction.<sup>30</sup>



Figure 18: Dimérisation 4,4' de la pyridine 61 après ortholithiation avec LDA.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> (a) Chaudhuri, J.; Kume, S.; Jagur-Grodzinski, J.; Szwarc, M. J. Am. Chem. Soc. **1968**, 90, 6421–6425. (b) Hünig, S.; Wehner, I. Synthesis. **1989**, 552–554.

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> Clarke, A. J.; McNamara, S.; Meth-Cohn, O. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 2373–2376.

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> Newkome, G. R.; Hager, D. C. J. Org. Chem. **1982**, 47, 599–601.

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup> (a) Gros, P.; Fort, Y.; Caubère, P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1997**, 3071–3080. (b) Gros, P.; Fort, Y.; Caubère, P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1997**, 3597–3600.

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup> Epsztajn, J.; Bienek, A.; Brzezinski, J. Z.; Jozwiak, A. Tetrahedron. Lett. **1983**, 24, 4735–4738.

Un mécanisme anionique radicalaire a été proposé pour cette dimérisation, mais l'addition nucléophile du dérivé 4-lithio-pyridine sur le produit de départ n'a pas été exclue.

Une dimérisation 4,4' a été observée lors d'une réaction de l'acide nicotinique **64** avec le BuLi/LTMP. Dans cette réaction, le BuLi déprotone d'abord l'acide puis le LTMP effectue l'ortholithiation. L'addition de 4-lithiopyridine **64-**(*4Li*) sur le produit de départ **64** a été proposée. Le rendement de la formation de la 4,4'-bipyridine **65** obtenue n'est pas donné (Figure 19).<sup>31</sup>



Figure 19 : Dimérisation 4,4' de l'acide nicotinique après une ortholithiation en position C4.

L'addition nucléophile d'un dérivé 4-lithiopyridine **66-**(*4Li*) sur le produit de départ a été proposée comme explication de la formation considérable (32%) de la 2,5-dihydro-2,4'bipyridine **67** lors d'un essai de fonctionnalisation de la 2-chloro-5-(trifluorométhyl)pyridine **66** par ortholithiation avec un mélange équimolaire de LDA et de diisopropylcarbamate de lithium (LiDCB) en présence de 5% de LiBr (Figure 20).<sup>32</sup>



Figure 20 : Dimérisation 2,4' de la 2-chloro-5-trifluoropyridine 66 après ortholithiation.

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup> Mongin, F.; Trécourt, F.; Quéguiner, G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5483–5486.

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup> Cottet, F.; Schlosser, M. Eur. J. Org. Chem. 2004, 3793-3798.
Les bases mixtes lithium-magnésium ont aussi conduit à la dimérisation 4,4' des dérivés pyridiniques, mais seulement quand  $I_2$  a été utilisé comme électrophile.<sup>33</sup> La formation de la bipyridine **69** à partir de la 3,5-dichloropyridine **68** a été expliquée par la migration 1,2 du groupement 4-pyridyl dans l'intermédiaire dipyridyl magnésate **A**. Les produits **70-73** ont été obtenus par la même méthode. (Figure 21)



Figure 21 : Dimérisation 4,4' des pyridines halogénées par ortholithiation avec Bu<sub>3</sub>MgLi.

<sup>&</sup>lt;sup>33</sup> (a) Awad, H.; Mongin, F.; Trécourt, F.; Quéguiner, G.; Marsais, F. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 7873–7877. (b) Hawad, H.; Bayh, O.; Hoarau, C.; Trécourt, F.; Quéguiner, G.; Marsais, F. *Tetrahedron* **2008**, 64, 3236–3245.

Pour conclure, plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature pour la synthèse des bipyridines fonctionnelles avec différentes connectivités. Les méthodes de couplages des pyridines halogénées catalysés par des métaux de transition sont les plus utilisées. Les catalyseurs à base de palladium ou de nickel sont largement utilisés. Parmi les réactions de couplage les plus utilisées dans la synthèse des bipyridines fonctionnalisées, on trouve le couplage de Suzuki palladocatalysé. Mais cette réaction n'a pas été décrite pour la préparation des 2,2'-bipyridines à cause de l'instabilité des acides et des esters 2-pyridylboroniques.

Les bipyridines fonctionnalisées ont été aussi synthétisées par lithiation sélective des pyridines. Cette réaction peut être assimilée à une réaction de Chichibabin pour la synthèse des dérivés 2,2'-bipyridiniques fonctionnalisées. Les 4,4'-bipyridines ont aussi été préparées par dimérisation des dérivés 4-lithiopyridines. Mais le mécanisme de cette dimérisation n'a jamais été étudié de façon approfondie.

## I.5 Fonctionnalisation des 4,4'-bipyridines

Après avoir synthétisé une série de 4,4'-bipyridines tétrahalogénées par dimérisation des pyridines dihalogénées (Chapitre II), nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation des deux 4,4'-bipyridines **76** et **77** (Figure 22). Les travaux réalisés sur la fonctionnalisation des 4,4'-bipyridines halogénées sont rares dans la littérature. Ainsi, et pour cibler des processus de fonctionnalisation plus adaptés à ces molécules, nous avons effectué une recherche bibliographique sur les analogues pyridiniques de **76** et **77**. Il s'agit des deux pyridines dihalogénées : la 2-chloro-5-bromopyridine **74** et la 2,5-dibromopyridine **75** (Figure 22).

Dans cette partie, nous représenterons tout d'abord un rappel bibliographique sur la fonctionnalisation des pyridines dihalogénées **74** et **75**, puis nous décrirons quelques exemples de fonctionnalisation des 4,4' bipyridines présents dans la littérature.



Figure 22 : Les deux 4,4'-bipyridines polyhalogénées visées par des essais de fonctionnalisation.

## I.5.1 Fonctionnalisation des pyridines dihalogénées.

Les pyridines 74 et 75 sont deux synthons importants en synthèse organique portant deux halogènes différents (74) ou identiques (75) en deux positions différentes C-2 et C-5. Leur réactivité sur ces deux sites est donc différente vis-à-vis de plusieurs réactifs organiques et organométalliques, impliquant une éventuelle fonctionnalisation sélective.

## I.5.1.1. Fonctionnalisation par échange halogène-métal.

Depuis les travaux de Gilman (1939) et Wittig (1938), la réaction d'échange halogènemétal avec l'utilisation des organomagnésiens ou des alkyllithiens a été considérée comme une approche intéressante pour la création des liaisons carbone-carbone, carbone-halogène, et carbone-métal.<sup>34</sup>

### a. Echange Br – Li

L'échange Br – Li dans la pyridine **75** a été réalisé pour la première fois par Parham et *coll.*<sup>35</sup> La réaction de **75** avec un équivalent de *n*-BuLi dans le THF à -100°C donne exclusivement

<sup>&</sup>lt;sup>34</sup> Eisch. J. J. Organometallics, 2002, 21, 5439-5463.

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup> Parham, W. E.; Piccirilli, R. M. J. Org. Chem. 1977, 42, 257-260.

la 2-bromo-5-lithiopyridine **75-**(*5Li*), qui a été transformée quantitativement en 2-bromo-5deuteriopyridine **75-**(*5D*) (Figure 23).



Figure 23 : Echange brome-lithium sélectif en C-5 à basse température.

Cette réaction a ensuite fait l'objet de beaucoup d'attention en raison de l'utilité de cette pyridine dans la synthèse de ligands<sup>36</sup> et de composés biologiquement actifs.<sup>37</sup>

Wang et *coll*. <sup>38</sup> ont décrit une monolithiation sélective en C-2 de **75** avec *n*-BuLi. Ils ont constaté que par un choix judicieux du solvant (toluène) et à faible concentration (de 0,017 à 0,085 M) dans des conditions cryogéniques (-50 à -78°C), la 5-bromo-2-lithiopyridine **75-(2Li)** était obtenue comme produit principal (Figure 24).



Figure 24 : Effet du solvant sur la régiosélectivité de l'échange brome-lithium.

La sélectivité de cette réaction peut aller de 6:1 à 34:1 en faveur de la lithiation en C2 et est très dépendante de la concentration, de la température et du temps de la réaction. A une concentration plus élevée et à plus haute température la réaction a donné lieu principalement **75-(5Li)** et des produits de dégradations. Le rapport des isomères C-5 et C-2 de lithiopyridines varie aussi au cours du temps en raison de la migration du lithium entre ces

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup> R-Salguero, F. J.; Lehn, J.-M. Tetrahedron. Lett. 1999, 40, 859-862.

<sup>&</sup>lt;sup>37</sup> Nicolaou, K. C.; Sasmal, P. K.; Rassias, G.; Reddy, M. V.; Altmann, K.-H.; Wartmann, M.; O'Brate, A.; Giannakakou, P. *Angew. Chem., Int.Ed.* **2003**, *42*, 3515-3520.

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup> Wang, X.; Rabbat, P.; O'Shea, P.; Tillyer, R.; Grabowski, E. J. J.;Reider, P. J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4335-4338.

deux positions. Ainsi, l'instabilité intrinsèque observée de **75-**(*2Li*) présente une limitation majeure pour une fonctionnalisation régiosélective en C-2.

Un nouvel agent de lithiation a été récemment développé au laboratoire, TMSCH<sub>2</sub>-Li-LiDMAE (avec LiDMAE = Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OLi).<sup>39</sup> Cette base a été utilisée efficacement pour échanger sélectivement le brome en C-2 par le lithium dans **75** et dans des conditions non cryogèniques (0°C), tandis que les basses températures (-78 à -100 °C) sont toujours nécessaires avec *n*-BuLi. Ainsi, l'utilisation de l'aminoalcoolate LiDMAE a induit une remarquable sélectivité en C-2 dans le toluène à 0 °C (Figure 25).<sup>40</sup>



Figure 25 : Echange sélectif brome-lithium en C-2 de 75 en utilisant TMSCH<sub>2</sub>-Li-LiDMAE.

Dans le cas de la pyridine **74** et en raison de la différence de réactivité entre le brome et le chlore, seul le brome en C-5 subit sélectivement l'échange avec du lithium pour conduire à la 5-lithio-2-chloropyridine **74-**(*5Li*). Ce lithien peut être utilisé comme intermédiaire pour la préparation de l'acide boronique **78** (Figure 26).<sup>41</sup>



Figure 26 : Echange brome-lithium sélectif sur la position C-5 de 74 avec *n*-BuLi.

<sup>&</sup>lt;sup>39</sup> a) Doudouh, A.; Gros, P. C.; Fort, Y.; Woltermann, C. *Tetrahedron.* **2006**, *62*, 6166-6171. b) Gros, P. C.; Doudouh, A.; Woltermann, C. *Chem. Commun.* **2006**, 2673-2674. c) Gros, P. C.; Doudouh, A.; Woltermann, C. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4331-4335.

<sup>&</sup>lt;sup>40</sup> Doudouh, A.; Woltermann, C.; Gros, P. C. J. Org. Chem. **2007**, 72, 4978-4980.

<sup>&</sup>lt;sup>41</sup> a) Parry, P. R. ; Wang, C. ; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Tarbit, B. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7541-7543; b) Denton, T. T. ; Zhang, X. ; Cashman, J. R. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 224-239. c) Bouillon, A. ; Lancelot, J. -C. ;

Denton, 1. 1. ; Znang, X. ; Cashman, J. R. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 224-239. c) Bouilion, A. ; Lancelot, Collot, V. ; Bovy, P. R. ; Rault, S. *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 2885-2890.

Récemment, Gerstenberger et *coll*. <sup>42</sup> ont développé une méthode simple et en une seule étape pour fonctionnaliser **74** en C-5 par un groupement pyrazole. Après un échange bromelithium en utilisant *n*-Buli à basse température, le lithien formé **74-**(*5Li*) est condensé avec le di-*tert*-butylazodicarboxylate (DBAD). En ajoutant le chloromalonaldéhyde en milieu acide et en chauffant à reflux, le groupement pyrazole **79** est formé *in situ* avec un rendement de 67% (Figure 27).



Figure 27 : Fonctionnalisation de 74 par un groupement pyrazole préparé *in situ* en one-pot après un échange sélectif brome-lithium en C-5.

## b. Echange Br – Mg

L'échange halogène-magnésium a été testé également sur la pyridine **75** par Trécourt et *coll*. <sup>43</sup> Ils ont montré que le traitement de **75** avec *i*-PrMgCl à température ambiante dans le THF conduit sélectivement à la formation du chlorure de 2-bromo-5-pyridinylmagnésium **75**-(*5MgCl*) qui peut être piégé par une variété d'électrophiles (D<sub>2</sub>O, benzaldéhyde, I<sub>2</sub>,...) pour former des 2-bromopyridines fonctionnalisées en C-5 (Figure 28). Le principal avantage de cette méthode est la stabilité des espèces organométalliques même à température ambiante, tandis que l'échange brome-lithium doit être effectué à basse température pour éviter les réactions secondaires.

<sup>&</sup>lt;sup>42</sup> Gerstenberger, B. S.; Rausckhorst, M. R.; Starr, J. T. Org. Lett. 2009, 11, 2097-2100.

<sup>&</sup>lt;sup>43</sup> a) Trécourt, F.; Breton, G.; Bonnet, V.; Mongin, F.; Marsais, F.; Quéguiner, G. *Tetrahedron. Lett.* 1999, 40, 4339-4342. b) Trécourt, F.; Breton, G.; Bonnet, V.; Mongin, F.; Marsais, F.; Queguiner, G. *Tetrahedron.* 2000, 56, 1349-1360.



Figure 28 : Fonctionnalisation sélective de la pyridine 75 en C-5 par échange brome-magnésium à t.a.

Récemment, Twieg et *coll*.<sup>44</sup> ont utilisé cette méthode pour la préparation de la 2-bromo-5-*n*-tributylstannylpyridine **75-**(*5Sn*) qui a été isolée avec 90% de rendement. L'utilisation du toluène comme solvant a permis d'inverser la sélectivité pour conduire à la pyridine **75-**(*2Sn*) stannylée en C-2 (Figure 29).



**Figure 29**: Préparation des isoméres bromotri*-n*-butylstannylpyridines **75**-(*5Sn*) et **75**-(*2Sn*) à partir de **75** avec un solvant coordinant (THF) ou un solvant non coordinant (toluène), respectivement à t.a.

Mase et *coll*.<sup>45</sup> ont utilisé un complexe "ate" de magnésium *n*-Bu<sub>3</sub>MgLi facilement préparé à partir de *n*-BuLi et *n*-BuMgCl (2:1) pour effectuer la réaction d'échange Br-Mg sur la pyridine **75** dans des conditions non cryogéniques (à 0 °C). Cet échange a conduit à un magnésate intermédiaire **75**-(*Mg*) stable. La métallation a été effectuée sélectivement en C-5 suivie par un traitement avec du DMF pour conduire à la 2-bromo-5-formylpyridine **80** avec

<sup>&</sup>lt;sup>44</sup> Getmanenko, Y. A.; Twieg, R. J. J. Org. Chem. 2008, 73, 830-839.

<sup>&</sup>lt;sup>45</sup> Mase, T.; Houpis, I. N.; Akao, A.; Dorziotis, I. K.; Hoang, T.; Iida, T.; Itoh, T.; Kamei, K.; Kato, S.; Kato, Y.; Kawasaki, M.; Lang, F.; Lee, J.; Lynch, J.; Maligres, P.; Monila, A.; Nemoto, T.; Okada, S.; Reamer, R.; Song, J. Z.; Tschaen, D.; Wada, T.; Zewge, D.; Volante, R. P.; Reider, P. J.; Tomimoto, K. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6775-6786.

un bon rendement (Figure 30).



Figure 30 : Fonctionnalisation de 75 en C-5 par *n*-Bu<sub>3</sub>MgLi.

Une autre méthode a été décrite récemment par Knochel et coll. <sup>46</sup> pour fonctionnaliser la position C-5 de 74 par l'insertion directe de magnésium en présence de LiCl. Après échange Mg-Zn, le zincique obtenu est impliqué avec le 4-iodoanisole 81 dans un couplage croisé de Negishi<sup>47</sup> pour conduire au produit **82** (Figure 31).



Figure 31 : Fonctionnalisation de la pyridine 74 en C-2 par insertion directe de Mg en présence de LiCl.

 <sup>&</sup>lt;sup>46</sup> Piller, F. M.; Appukkuttan, P.; Gavryushin, A.; Helm, M.; Knochel, P. Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 6802 –6806
<sup>47</sup> Negishi, E.-i; King, A. O.; Okukado, N. J. Org. Chem. 1977, 42, 1821-1823.

## I.5.1.2. Fonctionnalisation par couplage catalysé au palladium.

Les méthodes de couplage pallado-catalysé permettent la création de liaisons carbone-carbone ou carbone-hétéroatome (N, O, S,...). Parmi la multitude de couplages rencontrés dans la littérature, nous nous sommes intéressés au couplage de Suzuki<sup>48</sup>pour la création de systèmes biaryles et à la réaction d'arylamination<sup>49</sup> pour la création de liaisons C-N.

## a. Couplage de Suzuki

Dans le cas de la pyridine **74** et en raison de la différence de réactivité entre le brome et le chlore, le brome sur la position C-5 a été impliqué sélectivement dans le couplage de Suzuki avec l'ester boronique **83** pour conduire au produit de couplage **84** avec un rendement de 70% (Figure 32).<sup>50</sup>



Figure 32. Exemple de couplage de Suzuki sur la pyridine 74

Le chlore peut, dans un deuxième temps, être utilisé pour l'introduction d'un autre groupe fonctionnel en position C-2, par exemple par l'intermédiaire d'un couplage de Stille pour fournir la bipyridine **89** avec un rendement global de 24% (Figure 33).<sup>51</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>48</sup> a) Miyaura, N.; Suzuki, A. Chem. Commun. **1979**, 866. b) Suzuki, A. J. Organomet. Chem. **1999**, 576, 147-168.

<sup>&</sup>lt;sup>49</sup> Wolfe, J. P.; Waganw, S.; Marcoux, J,-F.; Bouchwald, S. L. Acc. Chem. Res. **1998**, 31, 805-818

<sup>&</sup>lt;sup>50</sup> Liu, C-Y.; Gavryushin, A.; Knochel, P. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1020–1030.

<sup>&</sup>lt;sup>51</sup> Belfrekh, N.; D-Buchecker, C.; Sauvage, J-P. Tetrahedron. Lett. 2001, 42, 2779–2781.



Figure 33 : Fonctionnalisation de 74 par un couplage de Suzuki sur le brome suivi par un couplage de Stille sur la position 2.

La pyridine **75** a subi également un couplage croisé de Suzuki avec une régiosélectivité inversée par rapport à celle remarquée avec la pyridine **74.** La réaction est favorisée en C-2 par rapport à C-5 et le produit **91** de couplage avec l'acide 3-pyridylboronique **90** est obtenu avec un bon rendement (Figure 34). <sup>52</sup>



Figure 34: Fonctionnalisation régiosélective de la pyridine 75 par couplage de Suzuki.

#### b. Réaction d'arylamination

La synthèse sélective des dérivés aminopyridines par nitration ou réduction des pyridines,<sup>53</sup> par la construction d'un noyau pyridine qui intègre directement des groupements amino,<sup>54</sup> ou par substitution nucléophile d'halopyridines avec des amines,<sup>55</sup> sont des méthodes qui nécessitent généralement des conditions réactionnelles sévères ou des longues séquences

<sup>&</sup>lt;sup>52</sup> Burziki, G.; Voisin-chiret, A. S.; Sopkovà-de Oliveira Santos, J.; Rault, S. *Tetrahedron*. 2009, 65, 5413-5417.

<sup>&</sup>lt;sup>53</sup> Chen, B.-C.; Hynes, J. Jr.; Pandit, C. R.; Zhao, R. *Heterocycles* **2001**, *55*, 951.

<sup>&</sup>lt;sup>54</sup> Gfesser, G. A.; Bayburt, E. K.; Cowart, M.; DiDomenico, S.; Gomtsyan, A.; Lee, C.-H.; Stewart, A. O.; Jarvis, M. F.; Kowaluk, E. A.; Bhagwat, S. S. *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 245-252.

<sup>&</sup>lt;sup>55</sup> Brodbeck, B.; Püllmann, B.; Schmitt, S.; Nettekoven, M. Tetrahedron Lett. 2003, 44, 1675-1678.

réactionnelles. La synthèse sélective et efficace d'aminopyridines dans des conditions douces est toujours considérée comme un défi synthétique non trivial.

En 2003, Ji et *coll*. <sup>56</sup> ont développé une nouvelle méthode d'amination des pyridines **74** et **75** avec des alkylamines cycliques catalysée par un complexe de palladium-Xantphos avec une bonne régiosélectivité (Figure 35). L'amination de **74** donne la 5-amino-2-chloropyridine **92** avec un rendement isolé de 96% et avec une excellente régiosélectivité (**92** /**93** = 97:3). L'amination de **75** dans les mêmes conditions donne exclusivement la 2-amino-5-bromopyridine (**93**).



Figure 35 : Amination sélective de 74 et 75 par des amines cycliques en présence de palladium-Xantphos.

Une amination directe de la pyridine **74** avec de l'ammoniac à pression atmosphérique a été effectuée en présence du cuivre (I) préparé *in situ* à partir d'iodure de cuivre et de cuivre métallique dans l'éthylène glycol (EG) aqueux, produisant des amines aromatiques primaires avec de bons rendements (Figure 36).<sup>57</sup>



Figure 36: Amination directe de 74 par l'ammoniac en présence de cuivre (I).

<sup>&</sup>lt;sup>56</sup> Ji, J.; Li, T.; Bunnelle, W. H. Org. Lett. 2003, 5, 4611-4614.

<sup>&</sup>lt;sup>57</sup> Guo, Z.; Guo, J.; Song, Y.; Wang, L.; Zou, G. Appl. Organometal. Chem. 2009, 23, 150–153.

Lorsqu'un mélange de 4-isopropylaniline **94** et de **75** a été chauffé à reflux sans solvant pendant 2h, le produit d'amination en C-2 **95** est obtenu avec un bon rendement, et après protection de la fonction amine formée, un couplage de Sonogashira sur le brome en C-5 conduit à la pyridine 2,5-bifonctionnalisée **96** avec un bon rendement (Figure 37). <sup>58</sup>



Figure 37 : Amination directe de 21 en C-2 suivie par un couplage de Sonogashira en C-5.

Une amination pallado-catalysée sélective a été effectuée en C-2 de la pyridine **75** par des dérivés de l'hydrazine avec des bons rendements.<sup>59</sup> Lorsqu'un mélange de **75** et de la benzophenone hydrazone **97** a été chauffé à reflux du toluène en présence d'une quantité catalytique de  $Pd(OAc)_2/BINAP$ , le produit d'amination **98** est obtenu avec un bon rendement.

Cette réaction n'a pas marchée en remplaçant **97** par le di-*tert*-butyl hydrazodiformate **99.** En utilisant un catalyseur plus efficace  $Pd_2(dba)_3/dppf$  (2/3 mol%), la réaction d'amination avec l'hydrazine protégée **99** a eu lieu avec un bon rendement. Une réaction plus rapide et un meilleur rendement ont été obtenus en augmentant quatre fois la quantité du catalyseur. Des résultats moins bons sont obtenus avec d'autres pyridines contenant un chlore ou un triflate en C-2 (Figure 38).

<sup>&</sup>lt;sup>58</sup> Tilley J.W.; Zawoiski, S. J. Org. Chem. **1987**, 52, 2469-2474.

<sup>&</sup>lt;sup>59</sup> Arterburn, J. B. ; Rao, K. V. ; Ramdas, R. Dible, B. R. Org. Lett. 2001, 9, 1351-1354.



Figure 38 : Amination pallado-catlysée sélective en C-2 de 75 par des dérivés de l'hydrazine.

## I.5.2 Exemples de fonctionnalisation des 4,4'-bipyridines

Dans la littérature, peu de travaux traitent de la fonctionnalisation des 4,4'-bipyridines. Dans ce rappel bibliographique, nous citerons quelques exemples que nous avons identifiés.

## I.5.2.1 Fonctionnalisation de la 4,4'-bipyridine 3

Kelly *et coll*.<sup>60</sup> ont développé une méthode de fonctionnalisation de la 4,4'-bipyridine **3** par du brome en position C-2 et C-2'. Dans un premier temps, la 4,4'-bipyridine a subi une diamination en positions C-2 et C-2' en utilisant la réaction de Chichibabin. Après diazotation et hydrolyse, le 4,4'-bipyridinyl-2,2'-diol **102** est généré avec un rendement global de 86%. Le diol obtenu a ensuite été soumis à la bromation avec POBr<sub>3</sub> pour conduire à la 4,4'-bipyridine 2,2'-dibromée **103** avec un rendement de 60%, soit un rendement global de 51% (Figure 39).

<sup>&</sup>lt;sup>60</sup> Kelly, T. R.; Lee, Y,-J.; Mears, R. J. J. Org. Chem. 1997, 62, 2774-2781.



Figure 39 : Synthèse de la 2,2'-dibromo-4,4'-bipyridine 103 à partir de la 4,4'-bipyridine 3.

#### I.5.2.2 Fonctionnalisation de la 2,2'-dibromo-4,4'-bipyridine 103.

#### a. Couplage de Stille

La 2,2'-dibromo-4,4'-bipyridine **103** synthétisée a été utilisée comme plate-forme pour la synthèse d'une cyclo-sexipyridine **108** par des réactions successives de Stille.<sup>58</sup> Un homocouplage a été effectué en utilisant le *tetrakis*-(triphénylphosphine)palladium(0)  $Pd(PPh_3)_4$  et le bis(triméthylstannane) **104** pour conduire au produit **105** avec un faible rendement de 29%. La tétrapyridine **105** obtenue a subi ensuite un couplage croisé de Stille avec un équivalent de pyridine 2-triméthylstannylée **106**, puis le produit obtenu **107** a subi plusieurs transformations réactionnelles pour conduire à la cyclo-sexipyridine **108** désirée (Figure 40).

Un double couplage croisé de Stille a été effectué aussi sur la bipyridine **103** pour introduire deux groupements éthoxyvinyl en positions C-2 et C-2' et conduire au produit **110** avec un bon rendement (Figure 41).<sup>58</sup>



Figure 40 : Synthèse de la cyclosexipyridine via plusieurs couplages de Stille à partir de la 4,4'-bipyridine 103.



**Figure 41** : Double fonctionnalisation de la bipyridine **103** en C2 et C2' par couplage de Stille.

#### b.Couplage de Negishi.

La bipyridine **103** a été fonctionnalisée également par un couplage croisé de Negishi lors de la synthèse de ligands bidentates bipyridiniques **113** (Figure 42).<sup>61</sup> Lorsque deux équivalents de bromure de 2-pyridylzinc **111** ont été ajoutés à température ambiante en présence de  $Pd(PPh_3)_4$  dans le but de substituer les deux atomes de brome, le produit monofonctionnalisé **112** a été obtenu majoritairement avec un rendement de 76%, alors que le produit bifonctionnalisé **113** désiré n'a été isolé qu'avec un rendement de 19%. La sélectivité de ce couplage a été expliquée par la précipitation du produit mono-fonctionnalisé **112** dans le mélange réactionnel, ce qui a défavorisé le couplage sur le deuxième brome. Dans le but de substituer les deux atomes de brome de **103**, l'intermédiaire **112** a été isolé et a subi un deuxième couplage dans les mêmes conditions après complexation par du ruthenium. Le produit **114** est obtenu avec un rendement de 97% en utilisant un équivalent du bromure de 2-pyridylzinc (Figure 43), ainsi la bipyridine **114** peut être récupérée par décomplexation de **114**.



Figure 42 : Fonctionnalisation de 103 par couplage de Negishi.

<sup>&</sup>lt;sup>61</sup> Fang, Y.-Q.; Matthew I. J. Polson, M. I. J.; Hanan, G. S. Inorg. Chem. 2003, 42, 5-7.



Figure 43 : Fonctionnalisation de la position C2 de 112 par couplage de Suzuki après complexation avec du ruthénium.

### I.5.3. Conclusion

Nous avons présenté plusieurs méthodes de fonctionnalisation de deux pyridines dihalogénées, la 2-chloro-5-bromopyridine **74** et la 2,5-dibromopyridine **75**, principalement par échange halogène-métal et par couplage organométallique. Ces deux pyridines sont deux analogues monopyridiniques des deux nouvelles 4,4'-bipyridines tétrahalogénées **76** et **77** synthétisées au cours de ce travail de thèse et sont ensuite visées par un travail de fonctionnalisation. En effet, les travaux de fonctionnalisation réalisés sur des bipyridines polyhalogénées sont très rares et la bibliographie effectuée sur la fonctionnalisation de **74** et **75** pourra nous aider à cibler des processus de fonctionnalisation plus adaptés à la fonctionnalisation des bipyridines **76** et **77**. Ainsi, nous n'avons présenté que quelques exemples de fonctionnalisation trouvés dans la littérature et qui concernent la 4,4'-bipyridine non substituée **3** et la 2,2'-dibromo-4,4'-bipyridine **103**.

## II. Les interrupteurs moléculaires (IM)

## II.1 Généralités sur les IM

Un IM (ou commutateur moléculaire) est une molécule qui peut exister sous deux ou plusieurs états stables et réversibles avec des propriétés nettement différentes qui varient sous l'effet du pH,<sup>62</sup> du solvant,<sup>63</sup> de la lumière,<sup>64</sup> de la température,<sup>65</sup> ou du courant électrique.<sup>66</sup> Dans certains cas, des combinaisons de ces facteurs sont aussi possibles. Les formes les plus anciennes des IM synthétiques sont les indicateurs de pH qui changent de couleur en fonction du pH du milieu. Un IM peut être considéré comme une molécule à trois composantes (Figure 44) : (1) deux centres redox (R), habituellement des complexes de métaux de transition ; (2) un "effecteur" (E), qui peut être déclenché par une perturbation externe de la molécule (par la lumière, température, pH, ...) et (3) "connecteurs" (C) pour maintenir la molécule dans une géométrie rigide et permettre un bon couplage électronique entre les centres redox.



**Figure 44.** Schéma général présentant les trois composantes principales d'un IM redox. R : Site redox ; E : effecteur ; P : perturbation externe; C : connecteur.

Les IM<sup>67</sup> ont actuellement un grand intérêt dans le domaine de la nanotechnologie surtout pour leurs applications, dans le domaine des machines moléculaires,<sup>68</sup> pour la photomémoire moléculaire <sup>69</sup> et en biologie.<sup>70</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>62</sup> a) Kang, S.W.; Castro, P. P.;Zhao, G.; Nuñez, J. E.; Godinez, C. E.; Gutierrez-Tunstad, L. M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1240-1243. b) Leblond, J.; Gao, H.; Petitjean, A.; Leroux, J. –C. J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 8544-8545. c) Tang, B.; Yu,

F.; Li, P.; Tong, L.; Duan, X.; Xie, T.; Wang, X. J. Am. Chem. Soc. 2009. 131, 3016-3023.

<sup>&</sup>lt;sup>63</sup> Bin, Y.; Zhao, F.; Chen, Z.; Zhang, F. Chin. Sci. Bull. **2008**, *53*, 1813-1816.

<sup>&</sup>lt;sup>64</sup> Tanaka, Y.; Inagaki, A.; Akita, M. Chem. Commun. 2007, 1169–1171.

<sup>&</sup>lt;sup>65</sup> Tannai, H.; Tsuge, K.; Sasaki, Y. Inorg. Chem. 2005, 44, 5206-5208.

<sup>&</sup>lt;sup>66</sup> Zhou, Y.; Zhang, D.; Zhu, L.; Shuai, Z.; Zhu, D. J. Org. Chem. **2006**, 71, 2123-2130.

<sup>&</sup>lt;sup>67</sup> a) Raymo, F. M. Adv. Mater. 2002, 14, 401-414. b) Benniston, A. C. Chem. Soc. Rev. 2004, 33, 573-578.

<sup>&</sup>lt;sup>68</sup> a) Feringa, B. L. Acc. Chem. Res., **2001**, 34, 504-513. b) Tseng, H. R.; Vignon, S. A.; Stodart, J. F. Angew. Chem. Int. Ed. **2003**, 42, 1491–1495.

<sup>&</sup>lt;sup>69</sup> Nagashima, S.; Murata, M.; Nishihara, H. Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 4298-4301.

<sup>&</sup>lt;sup>70</sup> Yan, P.; Holman, M. W.; Robustelli, P.; Chowdhury, A.; Ishak, F. I.; Adams, D. M. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 130-137.

Les IM les plus connus dans la littérature sont les IM photochromiques<sup>62,63</sup> et photoélectroniques.<sup>71</sup> Le phénomène photochromique est l'aptitude de certaines molécules à se colorer de manière réversible sous excitation lumineuse. La lumière provoque un réarrangement du squelette de la molécule entraînant une modification de son spectre d'absorption. Ces modifications structurales sont variables selon la famille de photochrome considérée : transfert de proton, isomérisation cis-trans, ou ouverture et fermeture de cycles. La Figure 45 présente un exemple d'IM photochromique simple où l'effecteur est une molécule photochromique.<sup>72</sup> Par contre, pour les IM photoélectroniques,<sup>73</sup> la molécule photochromique (effecteur) est liée avec un ou plusieurs motifs métalliques.



Figure 45. Exemples d'IM photochromiques (a) et photoélectronique (b).

Parmi les IM les plus étudiés, on trouve ceux dont les centres redox sont deux molécules de ferrocène. L'insertion d'un tel synthon organométallique possédant une propriété de commutation (effecteur) entre ces deux sites redox peut constituer un IM électronique. Après l'oxydation de l'un de ses deux sites redox, on obtient un système à deux valences différentes,  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ , ce qu'on appelle un complexe à valence mixte (CVM).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la conception d'IM biferrocéniques dont l'effecteur est un motif 2,2'-bipyridine dont les atomes d'azote peuvent être complexés par un cation externe (métal ou proton) d'une manière réversible. Cette

<sup>&</sup>lt;sup>71</sup> a) Kume, S.; Nishihara, H. *Dalton Trans.* **2008**, 3260–3271. b) Tian, H.; Feng, Y. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1617–1622. c) Murtsugu, S.; Kume, S.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7204-7205. d) Kurihara, M.; Hirooka, A.; Kume, S.; Sugimoto, M.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8800-8801.

<sup>&</sup>lt;sup>72</sup> Mitchell, R. H. Eur. J. Org. Chem. **1999**, 2695-2703

<sup>&</sup>lt;sup>73</sup> Tanaka, Y.; Inagaki, A.; Akita, M. Chem. Commun, **2007**, 1169-1171.

propriété de commutation peut être contrôlée par la communication électronique et par des interactions stériques entre les deux motifs ferrocéniques redox au sein de la même molécule (Figure 46).



Figure 46: IM biferrocéniques dont l'effecteur est un motif 2,2'-bipyridine.

Dans la suite de ce rappel bibliographique sur les IM, nous présenterons un aperçu théorique sur les CVM, suivi par une dernière partie qui présente quelques exemples d'IM ferrocéniques, dont l'effecteur est soit un motif complexant, principalement des dérivés pyridiniques (2,2'-bipyridine, terpyridine,...) soit une molécule photochromique.

## II.2. Complexes à valence mixte (CVM)

### II.2.1. Aperçu sur les CVM

Depuis la préparation de l'ion de Creutz-Taube<sup>74</sup> (Figure 47), les chimistes se sont intéressés à l'étude de molécules où deux (ou plusieurs) centres métalliques, reliés par des ligands de toutes sortes, présentent une interaction électronique. La manifestation la plus évidente de cette interaction est la séparation des potentiels redox des deux métaux qui sont apparemment dans un environnement chimique identique. L'oxydation d'un centre métallique provoque un changement de la densité électronique qui est communiqué à l'autre métal à travers le ligand pontant ; le second métal « ressent » la charge positive supplémentaire et est donc plus difficile à oxyder. On obtient alors un complexe possédant deux métaux (identiques) avec des valences différentes d'où le nom de "complexe à valence mixte".



Figure 47. Ion de Creutz-Taube

Les réactions de transfert d'électron par sphère interne ou externe sont d'une grande importance dans plusieurs domaines de la chimie, s'étendant de la chimie bioinorganique à la chimie des matériaux, en particulier pour la construction de dispositifs électroniques moléculaires. Dans la plupart des cas, le transfert d'électron entre les molécules dépend de plusieurs facteurs qui ne sont pas connus avec précision, comme la distance entre les centres redox, la conformation des molécules, etc.

Dans les complexes à valence mixte, le transfert d'électron se fait de façon intramoléculaire et il est donc possible d'étudier les réactions de transfert d'électrons entre deux métaux séparés par une distance connue et à travers un ligand pontant dont la structure et les caractéristiques électroniques sont bien connues. De plus, il sera possible d'évaluer l'aptitude d'un ligand pontant à agir comme un fil électrique moléculaire en vue d'une incorporation dans des dispositifs électroniques moléculaires.

<sup>&</sup>lt;sup>74</sup> a) Creutz, C. ; Taube, H. J. Am. Chem. Soc. **1969**, *91*, 3988-3989. b) Creutz, C. ; Taube, H. J. Am. Chem. Soc. **1973**, *95*, 1086-1094.

En effet, l'aptitude d'un ligand pontant à permettre le transfert d'un électron paraît être une indication raisonnable par rapport à sa capacité à assurer le transport de plusieurs électrons dans un circuit nanoscopique.

## II.2.2. Equilibre de comproportionation Kc

La stabilité d'un CVM est donnée par la constante de comproportionation  ${K_C}^{75}$  correspondant à l'équilibre suivant :

$$M^{II} \sim M^{II} + M^{III} \sim M^{III} \qquad \underbrace{K_C} 2 M^{II} \sim M^{III}$$

La constante thermodynamique K<sub>C</sub> est définie par la relation :

$$K_{\rm C} = \frac{\left[M^{\rm II}M^{\rm III}\right]^2}{\left[M^{\rm II}M^{\rm III}\right]\left[M^{\rm III}M^{\rm III}\right]}$$

La valeur de  $K_C$  peut être obtenue à partir des potentiels standards d'oxydation et des équations de *Nernst*, appliquées aux réactions de transferts monoélectroniques suivantes :

$$\begin{split} M^{II} \sim M^{II} & \longrightarrow & M^{III} \sim M^{III} + e^{\cdot} & E^{0}_{1} \\ M^{II} \sim M^{III} & \longleftarrow & M^{III} \sim M^{III} + e^{\cdot} & E^{0}_{2} \end{split}$$

Ainsi, la valeur de K<sub>C</sub> à 298 K est :

$$RTlnK_{C} - F.(E^{0}_{2} - E^{0}_{1})$$
$$K_{C} = exp[F.(E^{0}_{2} - E^{0}_{1})/RT] = 10^{(E^{\circ}_{2} - E^{\circ}_{1})/59.16}$$

La méthode la plus utilisée pour la détermination des potentiels standards des deux couples  $M^{III}/M^{II}$  et  $M^{III}/M^{III}$  est la voltampérométrie cyclique (voir Annexe 2) qui permet de déterminer le potentiel standard  $E^0$  qui est égal à  $E_{1/2}$  uniquement si la vague est réversible. Cette méthode est applicable seulement si les deux vagues sont suffisamment séparées.

<sup>&</sup>lt;sup>75</sup> a) Creutz, C. *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1-73. b) Richardson, D. E. ; Taube, H. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107-129.

## II.3 IM à base de ferrocène

Les différentes propriétés du ferrocène ont permis son incorporation dans un grand nombre de matériaux moléculaires.<sup>76</sup> Parmi ces propriétés, on peut citer la bonne réversibilité électrochimique, la solubilité dans la plupart des solvants organiques, et sa flexibilité vis-à-vis de la plupart des méthodes de synthèse en chimie organique et organométallique. Le ferrocène reste un fragment moléculaire prometteur pour les dispositifs moléculaires grâce aux interactions électroniques intramoléculaires modulables entre les motifs ferrocéniques de valence mixte.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter quelques exemples d'IM ferrocéniques avec deux classes d'effecteurs : effecteurs pyridiniques complexants effecteurs et photochromiques.

### **II.3.1 IM à effecteurs pyridiniques complexants**

#### II.3.1.2 IM à effecteurs pyridiniques complexés par des protons

Les dérivés pyridiniques peuvent être complexés d'une manière réversible soit par des métaux de transition soit par protonation. Parmi les dérivés pyridiniques les plus utilisés comme effecteurs, nous trouvons le motif 2,2'-bipyridine. Une protonation peut conduire à un changement de la conformation du motif 2,2'-bipyridine par rotation ou torsion autour de la liaison C2-C2' pour passer à une deuxième conformation plus stable. Ce processus de protonation peut être réversible en fonction du pH du milieu.

Une étude théorique a été réalisée par Huang et coll.<sup>77</sup> sur la forme protonée et non protonée (libre) de la 2,2'-bipyridine 1 par des calculs semi-empirique AM1 pour déterminer les configurations des espèces protonées. Les courbes d'énergie potentielle de la forme libre 1 et des formes protonées 1-1H<sup>+</sup> (monoprotonation) et 1-2H<sup>+</sup> (double protonation) associée à l'angle de torsion entre les deux cycles pyridiniques sont présentées dans la Figure 48.

La conformation la plus stable pour la forme libre 1 est à un angle de 45°. Cette conformation est générée par certaines interactions stériques entre N1 (N1') et H3'(H3), et entre H3 et H3'.

 <sup>&</sup>lt;sup>76</sup> Togni, A.; *Hayashi, T.*, Eds.; Ferrocenes; *VCH*: Weinheim, *2005* <sup>77</sup> Pan, J.-F.; Chen, Z. -K.; Chua, S. -J.; Huang, W. J. Phys. Chem. A. 2001, 105, 8775-8781.



**Figure 48** : Courbes d'énergie potentielle associée à l'angle de torsion des deux noyaux pyridiniques de la 2,2'bipyridine avant et après la protonation. 1 ( $\Box$ ), 1-1H<sup>+</sup> ( $\Delta$ ), 1-2H<sup>+</sup> (O).

L'interaction entre N1 et H3' prédite par AM1 est principalement une interaction stérique, il n'y a pas de liaison hydrogène mise en jeu. La protonation de N1 augmente le potentiel de torsion à 0° de la forme monoprotonée  $1-1H^+$ , et cela est due à l'apparition de l'interaction stérique entre H1 et H3'. La conformation la plus stable de la forme monoprotonée  $1-1H^+$  correspond à une rotation d'environ 150° et cela est due à la formation d'une liaison hydrogène entre H1 et N1'.

On peut conclure, d'après ces résultats, qu'un seul proton peut être piégé par les deux atomes d'azote N1 et N1' conduisant à une rotation d'environ 150° donc une conformation quasicoplanaire. On peut remarquer aussi que la barrière d'énergie à 180° a été abaissée de 2 kcal / mol après une première protonation et que l'énergie potentielle à 180° est plus proche de l'énergie minimale qui correspond à la conformation la plus stable. Lorsque les deux atomes d'azote sont protonés, les barrières d'énergie vers les conformations coplanaires (soit à 0° ou à 180°) sont largement augmentées en raison des interactions stériques entre les atomes d'hydrogène. La répulsion entre les atomes d'hydrogène avec la charge positive est plus grande à  $180^{\circ}$ . Cependant, la conformation la plus stable de la forme **1-2H**<sup>+</sup> est située à  $60^{\circ}$  avec une différence de  $15^{\circ}$  par rapport à la conformation la plus stable de la forme libre **1**. Tandis que l'angle entre les conformations les plus stables de la forme libre **1** et la forme monoprotonée **1-1H**<sup>+</sup> est d'environ  $105^{\circ}$ .

D'après ces résultats théoriques, on peut conclure qu'un seul proton peut complexer les deux atomes d'azote d'une 2,2'-bipyridine en pivotant les deux noyaux pyridiniques par un angle d'environ 150° avec une conformation quasi-coplanaire plus stable. Ceci devrait nous permettre d'étudier, pour nos systèmes biferrocéno-(iso)quinoléines envisagés, l'effet de la distance entre les deux motifs ferrocéniques et l'effet de la protonation sur la communication électronique entre les valences mixtes ferrocène/ferrocénium (Fc/Fc<sup>+</sup>) au sein de la même molécule en changeant le pH du milieu.

Des IM par protonation réversible de dérivés pyridiniques ayant des applications biologiques intéressantes ont été étudiés récemment. La Figure 49 présente deux exemples d'IM par protonation de dérivés pyridiniques. La molécule **115** ((a), Figure 49) est une molécule sensible au pH et peut se comporter comme un capteur moléculaire qui pourrait servir comme un transporteur de médicament manipulable par pH.<sup>60b</sup>

Dans un autre travail de Tang et *coll.*,<sup>60c</sup> une molécule fluorescente **116** portant un bras terpyridine sensible à un pH proche de 7 a été synthétisée. Cette molécule peut avoir des applications en biologie pour la détection et la quantification des modifications mineures du pH dans les systèmes biologiques ((b), Figure 49).



Figure 49 : IM avec des effecteurs pyridiniques sensibles au changement du pH.

#### II.3.2.2 IM à effecteurs pyridiniques par complexation métallique

Le motif 2,2'-bipyridine a été utilisé comme effecteur dans plusieurs IM par complexation réversible de cations métalliques, avec une plus grande amplitude de rotation ( $\approx$  180°), et une conversion quasi-quantitative en forme complexée.<sup>78</sup> L'intégration du ferrocéne avec le motif 2,2'-bipyridine,<sup>79</sup> ou son analogue quinoléine,<sup>80</sup> directement ou par un intermédiaire (connecteur), rigide et flexible, a abouti à une série de ligands organométalliques, qui peuvent être complexés par des métaux de transition d'une manière

<sup>&</sup>lt;sup>78</sup> a) Zahn, S.; Reckien, W.; Kirchner, B.; Staats, H.; Matthey, J.; Tzen, A. L. *Chem. Eur. J.* 2009, *15*, 2572–2580; b) Jiang, X.; Park, B. G.; Riddle, J. A.; Zhang B. J.; Pink, M.; Lee, D. *Chem. Commun.* 2008, 6028–6030; c) Jeffery, J. C.; Rice, C. R.; Harding, L. P.; Baylies, C. J.; Riis-Johannssen, T. *Chem. Eur. J.* 2007, *13*, 5256–5271; d) Plitt, P.; Gross D. E.; Lynch V. M.; Sessler, J. L. *Chem. Eur. J.* 2007, *13*, 1374–1381; e) Kelly, T. R.; Tellitu, I.; Sestelo, J. P. *Angew. Chem.* 1997, *109*, 1969–1972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, *36*, 1866–1868; f) Kçnig, B.; Hollnagel, H.; Ahrens, B.; Jones, P. G. *Angew. Chem.* 1995, *107*, 2763–2765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, *34*, 2538–2540; g) Rebek, J.; Jr; Trend, J. E.; Wattley, R. V.; Chalravorti, S.; *J. Am. Chem. Soc.* 1979, *101*, 4333–4337. h) Ernst, S.; Haberhauter, G. *Chem. Eur. J.* 2009. *15*. 13406-13416.

 <sup>&</sup>lt;sup>79</sup> (a) Ion, A.; Moutet, J.-C.; Saint-Amam, E.; Royal, G.; Tingry, S.; Pecaut, J.; Menage, S.; Ziessel, R. *Inorg. Chem.* 2001, 40, 3632. (b) Buda, M.; Moutet, J.-C.; Saint-Aman, E.; Cian, A. D.; Fischer, J.; Ziessel, R. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 4146. (c) Packheiser, R.; Walfort, B.; Lang, H. *Organometallics* 2006, 25, 4579. (d) Butler, I. R. *Organometallics* 1992, 11, 74. (e) Sachsinger, N.; Hall, C. D. J. Organomet. Chem. 1997, 531, 61. (f) König, B.; Nimtz, M.; Zieg, H. *Tetrahedron.* 1995, 51, 6267; .

<sup>&</sup>lt;sup>80</sup> (a) Enders, M.; Kohl, G.; Pritzkow, H. *Organometallics.* 2002, 21, 1111. (b) Enders, M.; Ludwig, G.; Pritzkow, H. *Organometallics* 2002, 21, 3856. (c) Liu, C.-M.; Chen, B.-H.; Liu, W.-Y.; Wu, X.-L.; Ma, Y.-X. J. Organomet. Chem. 2000, 598, 348. (d) Enders, M.; Kohl, G.; Pritzkow, H. J. Organomet. Chem. 2001, 622, 66. (e) Mamane, V.; Fort, Y. J. Org. Chem. 2005, 70, 8220.

réversible. La Figure 50 présente quelques exemples de composés ferrocéniques où la molécule du ferrocène est liée à un motif 2,2'-bipyridine par différents connecteurs; éthynyl (117),<sup>77c</sup> éthényl (118),<sup>77f</sup> ou par une fonction amide (119).<sup>77a</sup>



**Figure 50** : Exemples d'IM dont l'effecteur est un motif 2,2'-bipyridine complexant.

### **II.3.2 IM à effecteurs photochromiques**

Les effecteurs photochromiques sont les effecteurs les plus utilisés pour la préparation d'IM photoélectroniques.<sup>69</sup>

Nishihara et *coll.*<sup>1b</sup> ont publié en 2006 un travail sur les IM photoélectroniques à base de ferrocène où la communication électronique entre les motifs ferrocéniques est assurée par un effecteur diéthynyléthène (Figure 51). Les propriétés du motif éthynyléthène sont meilleures que celles d'autres espèces photochromiques tel que le groupe azoïque. Ces composés ferrocéniques **121-(Z)** et **121-(E)** ont une bonne stabilité thermique, ce qui est important pour leurs applications comme, par exemple, les dispositifs moléculaires de commutation. De plus, la possibilité de modifier les groupements connecteurs entre les motifs ferrocéniques et l'effecteur (**123-(E)**, Figure 51) peut être importante afin d'améliorer le comportement de la photoisomérisation et la communication électronique par perturbation électronique du système  $\pi$ .



Figure 51. Les bis(ferrocényléthynyl)éthènes utilisés pour étudier la communication électronique intramoléculaire entre les sites ferrocéniques.

Afin de démontrer l'importance de l'électrochimie pour l'étude de la communication électronique, nous nous intéresserons plus à un travail récent de Nishihara et *coll*.<sup>1a</sup> Les auteurs ont étudié de nouveaux IM photoélectroniques biferrocéniques, où deux motifs ferrocéniques sont reliés par une molécule photochromique : le diméthyldihydropyrène (DHP) **124c** (Figure 52). Le DHP contient un cycle central qui s'ouvre sous l'effet de la lumière jaune (578 nm) pour générer le cyclophanediène (CPD) **124o**, tandis que sa fermeture se fait par irradiation UV (303 nm) ou par chauffage.

La voltampérométrie cyclique réalisée sur ces molécules a montré que **124c** présente deux vagues redox réversibles distinctes correspondant au couple ferrocénium/ferrocène et une vague redox réversible correspondant au couple DHP<sup>+</sup>/DHP. La différence entre les potentiels redox des motifs ferrocéniques :  $\Delta E^{0} = E^{0}_{2} - E^{0}_{1} = 109$  mV, montre l'existence d'une communication électronique entre les deux motifs ferrocéniques à travers la molécule DHP. La force de cette communication est mesurée par la constante de comproportionation Kc (ici Kc = 57, valeur élevée).



**Figure 52.** IM photoélectronique contenant deux motifs ferrocéniques.  $(E_1^0(124c) = 82 \text{ mV}; E_2^0(124c) = 145 \text{ mV}; E_1^0(124o) = 138 \text{ mV}; E_2^0(124o) = 154 \text{ mV}; k_1 = 3.7 \text{ s}^{-1};$  $k_2 = 0.50 \text{ s}^{-1}$ .

L'oxydation de la forme ouverte **1240** donne une seule vague ce qui signifie l'absence de la communication entre les deux motifs ferrocéniques à cause du manque de conjugaison des

électrons  $\pi$ . Par contre, la vague d'oxydoréduction de **1240** est identique à celle de **124c** ce qui confirme la fermeture du cycle CPD après l'oxydation pour donner **124c**.

Le voltampérgramme (VA) obtenu après irradiation UV à 303 nm est identique à celui de **124c** ce qui montre que **124c** et **124o** forment un système photochromique réversible. Les VAs récupérés après la première oxydation et la deuxième oxydation de **124o** (les VAs de **124o**<sup>+</sup> et de **124o**<sup>2+</sup>, respectivement) par le premier équivalent puis le deuxième équivalent de  $[Fc(\eta^5-C_5H_4Cl)_2]PF_6$  sont identiques à ceux obtenus après la première oxydation et la deuxième oxydation de **124c** (les VAs de **124c**<sup>+</sup> et de **124c**<sup>2+</sup>, respectivement) ce qui signifie que l'oxydation du ferrocène conduit à la fermeture de cycle CPD avec des constantes de vitesse qui augmentent avec le degré d'oxydation du ferrocène.

En résumé, le bis(ferrocényl)diméthyldihydropyrène **124c** est la première molécule dans laquelle le DHP et un complexe métallique sont reliés par un motif éthynyl  $\pi$ -conjugué. Cette combinaison présente deux propriétés intéressantes, un effet photochromique réversible dû à la présence de DHP, et un caractère photo-commutateur grâce à la communication électronique entre les deux motifs ferrocéniques à travers le DHP. L'étude électrochimique effectuée sur ces composés a montré aussi la possibilité de cyclisation de **124o** à **124c** par seulement l'oxydation d'un des motifs ferrocéniques avec une constante de vitesse k1= 3,7 s<sup>-1</sup>.

## **II.4.**Conclusion

La synthèse et la conception d'IM à base de ferrocène connaît un essor considérable ces dernières années grâce aux interactions électroniques intramoléculaires modulables entre les motifs ferrocéniques de valence mixe.

Prenant en compte la capacité du motif 2,2'-bipyridine à se complexer d'une manière réversible soit par des métaux de transition soit par protonation, nous nous intéresserons à l'insertion de cette partie bipyridinique entre deux motifs ferrocéniques redox pour construire un IM contrôlable par complexation-décomplexation de cations métalliques ou par pH dans le cas de la protonation. La conception d'un tel IM devrait nous permettre d'étudier l'effet de la complexation du motif 2,2'-bipyridine sur la communication électronique entre les deux atomes de fer au sein de la même molécule.

# CHAPITRE II. SYNTHESE, CARACTERISATIONS ET REACTIVITE DE NOUVELLES BIPYRIDINES POLYHALOGENEES

# Introduction

Au cours de notre étude sur la synthèse de la biferrocénoisoquinoléine **128g** par homocouplage de la monoferrocénoisoquinoléine **127bc** (Chapitre III), il était nécessaire de préparer la pyridine dihalogénée **126.** Lors de la préparation de **126** à partir de **74** par ortholithiation, nous avons observé une réaction inattendue de dimérisation 4,4' de la pyridine **74.** Compte tenu du faible nombre de méthodes et le manque de rationalisation pour la formation des 4,4'-bipyridines, nous avons cherché à valoriser cette réaction originale (Figure 53).



Figure 53 : Schéma de rétrosynthèse d'une biferrocénoisoquinoléine à partir de la 2-chloro-5bromopyridine 74.

Comme annoncé dans l'introduction générale, dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps, la synthèse de nouvelles bipyridines polyhalogénées, une étude mécanistique concernant la formation de ces composés et l'analyse par DRX de ces nouvelles entités.

Dans un second temps, nous discuterons la fonctionnalisation de quelques bipyridines polyhalogénées synthétisées et l'étude de différentes interactions intermoléculaires au sein de quelques produits de fonctionnalisation par analyse structurale à l'aide de la méthode PIXEL (paragraphe III. 2).

## I. Synthèse et étude mécanistique

## I.1. Observation initiale d'une 4,4'-bipyridine polyhalogénée

Pour la synthèse de la pyridine **126** portant un groupement méthyle en position C-4 à partir de la 2-chloro-5-bromopyridine commerciale **74**, l'ortholithiation a été la méthode de choix.<sup>81</sup> Ainsi, **74** a été mise en présence de LDA (diisopropylamidure de lithium) à -78°C pour former le dérivé lithié en position 4 suivi du piégeage par l'iodométhane (Figure 54). On obtient le produit attendu **126** avec une petite quantité d'un dimère **76** qui a été isolé et dont la structure, obtenue par DRX, a confirmé la connectivité 4,4'.



Figure 54. Observation initiale de la bipyridine 76

Compte tenu de l'intérêt potentiel des 4,4'-bipyridines, nous nous sommes tout naturellement intéressés à l'optimisation de cette réaction secondaire originale. Nos objectifs ont été d'augmenter l'efficacité de cette réaction, d'en comprendre le mécanisme et enfin d'étendre son champ d'application. Parallèlement, la structuration de ces motifs bipyridines à l'état solide a été étudiée par DRX sur monocristal.

<sup>&</sup>lt;sup>81</sup> (a) Turck, A.; Pl\_e, N.; Mongin, F.; Quéguiner, G. *Tetrahedron.* **2001**, *57*, 4489–4505. (b) Schlosser, M.; Mongin, F. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1161–1172.

## I.2 Approche mécanistique

Deux voies mécanistiques peuvent être proposées pour décrire la formation de **76**, une première voie faisant intervenir des espèces radicalaires et une seconde voie purement anionique.

### a) Voie radicalaire

Sachant que le LDA peut être un donneur d'électron,<sup>25</sup> on pourrait avoir un transfert électronique du LDA vers la pyridine de départ. Après dimérisation de deux radicaux pyridiniques 74-(4r) et oxydation de la dihydropyridine résultante A1, la bipyridine 76 pourrait être obtenue (Figure 55, voie a).

#### b) Voie anionique

Après ortholithiation de 74 en position 4, le lithien obtenu 74-(4Li) s'additionnerait sur la pyridine de départ pour conduire à une dihydropyridine A2 qui serait ensuite oxydée pour conduire à 76 (Figure 55, voie b).



Figure 55 : Voies mécanistiques proposées pour la formation de la bipyridine 76

## I.3 Optimisation et mécanisme proposé

Plusieurs paramètres ont été modifiés dans cette réaction comme la nature de la base (LDA, *t*-BuLi), la température, la quantité de base et les conditions d'oxydation en fin de réaction. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 1. Ainsi, lorsque la réaction décrite dans la Figure 54 a été répétée sans iodométhane (entrée 1, Tableau 1), plusieurs produits ont été obtenus après purification, y compris le dimère désiré **76** avec 11% de rendement. Tous les autres composés **129**, **130b** et **131** ont été isolés et leurs structures ont été identifiées par spectroscopie de masse et RMN; la structure et la connectivité 2,4' du composé **131** ont été établies par DRX (Figure 56). D'après ces résultats, nous pouvons conclure que l'électrophile n'est pas impliqué dans la réaction de dimérisation.



Figure 56 : Mécanisme de dégradation des lithiens intermédiaires en montant la température à t.a.

Il se pourrait que l'augmentation de la température ait entraîné la dégradation des lithiens intermédiaires (**74-**(*4Li*) et **74-**(*6Li*)) pour conduire aux arynes (**B1** et **B2**) correspondantes qui sont ensuite piégés par des nucléophiles présents dans le mélange (Figure 56).<sup>82</sup>

 <sup>&</sup>lt;sup>82</sup> (a) Jamart-Gregoire, B.; Leger, C.; Caubère, P. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7599–7602. (b) Connon, S. J.; Hegarty, A. F. J. *Chem. Soc., Perkin 1* **2000**, 1245–1249. (c) Pour la formation des arynes en synthèse organique voir : Pellissier, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 701–730.
Entrée	Base (n éq)	<b>Conditions</b> (T, temps)	Traitement	76 (%)	Autres produits
1	LDA (1.2)	de -78 °C à t.a	H <sub>2</sub> O, air	11% <sup>a</sup>	<b>129</b> $(17\%)^{a}$ , <b>130b</b> $(0,5\%)^{a}$ , <b>131</b> $(2\%)^{a}$
2	LDA (1.2)	-78 °C	H <sub>2</sub> O, air	3%°	<b>74</b> (97%) <sup>c</sup>
3	<i>t</i> -BuLi (0.5)	-78 °C	H <sub>2</sub> O	2% <sup>b</sup>	<b>74</b> (98%) <sup>b</sup> , <b>129</b> (0%) <sup>b</sup> , <b>132</b> (0%) <sup>b</sup> , <b>7</b> (0%) <sup>b</sup> ,
4	<i>t</i> -BuLi (0.5)	de -78 °C à -60°C	H <sub>2</sub> O	3% <sup>b</sup>	<b>74</b> (69%) <sup>b</sup> , <b>129</b> (0%) <sup>b</sup> , <b>132</b> (8%) <sup>b</sup> , <b>7</b> (20%) <sup>b</sup> ,
5	<i>t</i> -BuLi (0.5)	de -78°C à -40°C	H <sub>2</sub> O	6% <sup>b</sup>	<b>74</b> (44%) <sup>b</sup> , <b>129</b> (0%) <sup>b</sup> , <b>132</b> (15%) <sup>b</sup> , <b>7</b> (35%) <sup>b</sup> ,
6	<i>t</i> -BuLi (0.5)	de -78 °C à -30°C	H <sub>2</sub> O	8% <sup>b</sup>	<b>74</b> (23%) <sup>b</sup> , <b>129</b> (2%) <sup>b</sup> , <b>132</b> (20%) <sup>b</sup> , <b>7</b> (47%) <sup>b</sup> , <b>132</b> (15%) <sup>a</sup>
7	<i>t</i> -BuLi (0.5)	de -78 °C à -20°C	H <sub>2</sub> O	10% <sup>b</sup>	<b>74</b> (5%) <sup>b</sup> , <b>129</b> (5%) <sup>b</sup> , <b>132</b> (20%) <sup>b</sup> , <b>7</b> (60%) <sup>b</sup> ,
8	<i>t</i> -BuLi (0.5)	de -78 °C à 0°C	H <sub>2</sub> O	10% <sup>b</sup>	<b>74</b> (7%) <sup>b</sup> , <b>129</b> (9%) <sup>b</sup> , <b>132</b> (14%) <sup>b</sup> , <b>7</b> (60%) <sup>b</sup> ,
9	<i>t</i> -BuLi (0.5)	-30 °C	I <sub>2</sub> puis H <sub>2</sub> O	$44\%^{b}$ 38% <sup>a</sup>	<b>74</b> (16%) <sup>b</sup> , <b>129</b> (2%) <sup>b</sup> , <b>132</b> (5%) <sup>b</sup> , <b>7</b> (33%) <sup>b</sup> ,
10	LDA (1,2)	-40 °C	I <sub>2</sub> puis H <sub>2</sub> O	30% <sup>c</sup>	<b>129</b> $(10\%)^{c}$ , <b>27</b> $(60\%)^{c}$ ,
11	LDA (1,1)	-40 °C	I <sub>2</sub> puis H <sub>2</sub> O	75% <sup>°</sup>	<b>129</b> $(10\%)^{c}$ , <b>27</b> $(15\%)^{c}$ ,
12	LDA (1,0)	-40 °C	I <sub>2</sub> puis H <sub>2</sub> O	70% <sup>c</sup>	<b>129</b> (15%) <sup>c</sup> , <b>74</b> (15%) <sup>c</sup>
13	LDA (0,9)	-40 °C	I <sub>2</sub> puis H <sub>2</sub> O	70% <sup>c</sup>	<b>129</b> (12%) <sup>c</sup> , <b>74</b> (20%) <sup>c</sup>
14	LDA (0,8)	-40 °C	I <sub>2</sub> puis H <sub>2</sub> O	40% <sup>c</sup>	<b>129</b> (5%) <sup>c</sup> , <b>74</b> (55%) <sup>c</sup>
15	LDA (0,7)	-40 °C	I <sub>2</sub> puis H <sub>2</sub> O	30% <sup>c</sup>	<b>129</b> (5%) <sup>c</sup> , <b>74</b> (65%) <sup>c</sup>
16	LDA (0,6)	-40 °C	I <sub>2</sub> puis H <sub>2</sub> O	20% <sup>c</sup>	<b>129</b> (80%) <sup>c</sup>
17	LDA (1.05)	-40 °C	$I_2$ puis $H_2O$	75% <sup>c</sup> 69% <sup>a</sup>	<b>129</b> (15%) <sup>c</sup> , <b>129</b> (9%) <sup>a</sup>
18	LDA (1.05)	-40°C	MnO <sub>2</sub> puis H <sub>2</sub> O	70% <sup>c</sup> 52% <sup>a</sup>	<b>129</b> (16%) <sup>c</sup> <b>129</b> (9%) <sup>a</sup>

**Tableau 1 :** Résultats de dimérisation de la pyridine 74 par lithiation avec LDA et t-BuLi.

<sup>a</sup> Rendement isolé, <sup>b</sup> GC/MS (%), <sup>c</sup> RMN  $^{1}$ H (%)

Ainsi, l'addition de 74-(4*Li*) sur B1 conduit au dimère 129 alors que l'addition de la diisopropylamine (DIA) donne les composés 130a et 130b. Le composé 130a n'a pas été isolé dans cette réaction, mais il est probablement formé.<sup>80a</sup> Pour une bonne caractérisation des produits 130a et 130b, la réaction de 74 avec 2,1 équivalents de LDA à -40 °C a été effectuée, suivie de l'augmentation de la température jusqu'à 25°C. Dans ces conditions, 130a et 130b ont été formés et isolés avec 31% et 25% de rendement respectivement. La formation du composé 131 a été interprétée par la lithiation en position 2 de la pyridine de départ 74, formation de l'aryne B2 correspondante puis attaque nucléophile de 74-(4*Li*).<sup>83</sup> Notons que le produit de dimérisation 76 n'est observé qu'en très faible quantité lorsque la température a été maintenue à -78°C (entrée 2).

Afin de déterminer la température à laquelle la dimérisation serait favorisée par rapport à la dégradation par formation d'arynes, nous avons utilisé le t-BuLi. En effet, il a été démontré dans notre laboratoire (SOR) que cette base conduit à une lithiation rapide de 74 à -78°C.<sup>84</sup> Le lithien **74-(4Li)** a donc été formé à 50% de conversion et sa réactivité ainsi que sa stabilité ont été étudiées en augmentant graduellement la température de -78 à 0°C (entrées 3 à 8, Tableau 1). En effet, en analysant la quantité du produit 129, on devrait avoir une indication sur la formation d'aryne. La réaction à -78°C (entrée 3) a conduit à une très faible conversion et 129 n'a pas été observé. En augmentant la température à -60°C (entrée 4), on obtient une conversion de 31% avec comme produit majoritaire la 2-chloropyridine 7 provenant de l'échange Br-Li favorisé à plus haute température (voie 1, Figure 57). On observe également la formation d'un nouveau produit 132 (voie 2, Figure 57) dont la structure de type dihydropyridone a été confirmée par DRX. La formation d'un produit similaire a été récemment décrite par Collum et coll.<sup>85</sup> au cours de leur étude sur le processus de dimérisation de 3-picolines. Ce produit provient probablement de l'hydrolyse de la dihydropyridine A2 (Figure 57). Par contre, à -60°C, on n'observe pas de formation d'aryne. Lorsque la température est portée à -40°C (entrée 5), la conversion est plus élevée avec formation de 132 et 7. La formation d'aryne n'est observée qu'à partir de -30°C (entrées, 6, 7 et 8). Dans tous les cas, le composé 7 est majoritaire et les produits 76 et 132 sont formés en faible quantité.

<sup>&</sup>lt;sup>83</sup> Pour la formation de 2,3-pyridyne et son utilisation dans une réaction de cycloaddition voir : Connon, S. J.; Hegarty, A. F. Eur. *J. Org. Chem.* **2004**, 3477–3483.

<sup>&</sup>lt;sup>84</sup>(a) Pierrat, P.; Gros, P. C.; Fort, Y. *Synlett* **2004**, 2319–2322. (b) Pierrat, P.; Gros, P. C.; Fort, Y. *J. Comb. Chem.* **2005**, *7*, 879–886.

<sup>&</sup>lt;sup>85</sup> Ma, Y.; Keresztes, I.; Lobkovsky, E.; Collum, D. B. J. Org. Chem. **2008**, 73, 9610–9618.



Figure 57 : Les voies réactionnelles proposées dans le cas de la lithiation de 74 par t-BuLi.

Nous avons pu améliorer la formation de **76** par ajout d'un oxydant tel que  $I_2$  (entrée 9). Dans ce cas, **132** n'est observé qu'en très faible quantité.

En résumé, bien que le *t*-BuLi ait été inefficace dans la dimérisation en raison de la réaction compétitive d'échange Br/Li, cette étude nous a permis de conclure que la formation d'aryne n'apparait qu'à partir de  $-30^{\circ}$ C et que la dimérisation est favorisée entre  $-30^{\circ}$ C et  $-40^{\circ}$ C.

Puisque l'échange Br/Li n'est généralement pas observé avec le LDA, nous avons utilisé cette base à -40°C, température optimale de dimérisation. En présence de 1,2 équivalents de LDA, on note une faible dimérisation avec formation en quantité importante de 2-chloro-5-bromo-4-iodopyridine **133** (entrée 10). La formation de ce produit indique un excès de **76-**(*4Li*) qui est ensuite piégé par I<sub>2</sub>. Nous avons donc baissé la quantité de LDA (entrées 11 à 17) et nous avons constaté que 1,05 équivalent de LDA était la quantité optimale pour une bonne dimérisation. Notons que l'utilisation d'un autre oxydant tel que MnO<sub>2</sub> conduit également à une bonne conversion en **76** (entrée 18).

La formation du produit **132**, ainsi que des composés provenant des arynes dans le cas de LDA (**129**, **131**, **130a** et **130b**) montrent que le mécanisme anionique est probablement opérant dans cette réaction.

L'addition observée de **74-**(*4Li*) sur la positon 4 de **74** a été inattendue en comparaison avec la dimérisation de la 2-chloro-5-trifluoromethylpyridine **66** (Figure 20, Chapitre I). Les calculs effectués sur les pyridines **74** et **66** ont montré que la charge positive en position 6 est plus importante par rapport à la position 4 (voir Annexe 3). Vraisemblablement, l'atome de brome dans la position 5 de **74** participe à l'approche de **74-**(*4Li*) par coordination du lithium.

Afin de prouver de façon définitive le mécanisme anionique de la réaction, nous avons piégé la dihydropyridine **A2** avec de l'idométhane et sa structure a été déterminée par RMN <sup>1</sup>H du brut réactionnel (voir Annexe 4) (Figure 58).



Figure 58 : Piégeage de l'intermédaire A2 par l'iodométhane.

## I.4. Synthèse d'autres bipyridines polyhalogénées.

Dans les conditions optimisées pour la formation de **76**, plusieurs nouvelles bipyridines avec une connectivité 4,4' et 3,4' ont été synthétisées (Tableau 2). La présence du chlore en position 2 a été jugée déterminante car aucun dimère **134** n'a été formé avec la 3-bromopyridine **12** comme produit de départ (entrée 1).

Nous avons ensuite évalué d'autres 2,5-dihalogénopyridines dans ce processus de dimérisation (entrées 2-4). Au cours de la lithiation de la 2,5-dichloropyridine **135** à -40 °C, le dimère **71** a été observé en faible quantité (4%). Cependant, en augmentant la température à 0 °C, nous avons pu améliorer le rendement de formation de **71** qui a été accompagné de quelques produits de dégradation (entrée 2). Comme le montrent les entrées 3 et 4, la réaction donne de meilleurs résultats en présence d'un atome de brome sur le cycle pyridinique. En effet, les réactions de la 2-bromo-5-chloropyridine **136** et de la 2,5-dibromopyridine **75** effectuées à -40°C ont permis d'obtenir respectivement le composé **137** avec un rendement

moyen (entrée 3) et **77** avec un bon rendement (entrée 4). Il faut noter que même la pyridine iodée **138** a pu être dimérisée en présence de LDA pour donner le composé **139** avec un rendement de 44% (entrée 5).



**Tableau 2 :** Chimiothèque de bipyridines polyhalogénées synthétisées dans les conditions de la synthèse de 76.

**Conditions réactionnelles**: i) Pyridine (1 mmol), LDA (1.05 mmol), THF, -40°C, 1h. ii) I<sub>2</sub> (1.05 mmol), de - 78°C à t.a, 1h. <sup>a</sup>La métallation a été effectuée à 0 °C pendant 30 min. <sup>b</sup> Hydrolyse directe (sans addition de l'iode). <sup>c</sup>La métallation a été réalisée dans un mélange de solvants THF/DMPU : 4/1 à -40 °C.

La dimérisation des 2,3-dihalogénopyridines **140**, **142** et **144** a été plus problématique, en particulier **142** et **144** pour lesquelles la danse halogène<sup>86</sup> a été le processus majoritaire lors de l'étape de lithiation (entrées 6-8). La bipyridine tétrachlorée **141** attendue a pu être isolée avec un rendement moyen à partir de la 2,3-dichloropyridine **140**. Dans les mêmes conditions, la réaction avec la 2-chloro-3-bromopyridine **142** a conduit à un mélange complexe de plusieurs produits résultant de la danse halogène et du piégeage de l'iode, comme il a été montré par les spectres GC-MS (voir Annexe 5).

Dans le but d'éviter les réactions secondaires qui peuvent se produire en présence d'iode, nous avons effectué l'hydrolyse directement après l'étape de métallation et nous avons pu isoler le composé **143** dont la structure a été établie par DRX. Sachant que ce produit est obtenu en absence d'iode, sa formation a été expliquée par le même mécanisme que celui proposé pour la formation de **129** (Figures 56).

A partir de la 2,3-dibromopyridine **144** et dans les conditions optimisées, nous avons pu isoler le dimère **145** avec un faible rendement et avec une connectivité 3,4' confirmée par DRX. Probablement, la lithiation a eu lieu, suivie par la danse du brome pour former une nouvelle espèce lithiée **C2** qui s'additionne sur la pyridine de départ **144** (Figure 59).



Figure 59. Mécanisme proposé pour la formation de 145.

Une autre bipyridine polyhalogénée avec une connectivité 3,4' a été obtenue en utilisant la 2,6-dibromopyridine **88** comme substrat de départ (entrée 9). En effet, la lithiation de **88** se fait sélectivement en position 3. Le lithien formé s'additionne en position 4 du **88** restant pour conduire à la bipyridine correspondante **146** avec une connectivité 3,4'.

L'obtention du composé **146** avec 15% de rendement est encourageante et l'optimisation des conditions expérimentales est nécessaire pour atteindre de meilleurs résultats.

<sup>&</sup>lt;sup>86</sup> (a) Mallet, M.; Quéguiner, G. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3433–3440. (b) Schnuerch, M.; Spina, M.; Khan, A. F.; Mihovilovic, M. D.; Stanetty, P. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1046–1057.

Après avoir testé plusieurs pyridines 2,5 et 2,3 dihalogénées, nous avons réalisé cette réaction avec les 3,5-dihalogénopyridines **68, 147** et **149** (entrées 10-12). Le composé **69** a été obtenu dans la littérature avec un excellent rendement (88%)<sup>16</sup> par dimérisation de **68** en présence de Bu<sub>3</sub>MgLi suivie d'une condensation avec l'iode.<sup>87</sup> Dans nos conditions, le rendement de la formation de **69** a été moyen (44%, entrée 10), mais nous avons pu obtenir son analogue bromé avec un bon rendement de 72% (entrée 11). L'évaluation de la 3,5-iodopyridine **149** dans ce processus de dimérisation n'était pas possible en raison de sa faible solubilité dans le THF. En utilisant un mélange THF / DMPU<sup>88</sup> (4 / 1), nous avons pu solubiliser **149** et isoler la tétra-iodobipyridine **150** correspondante. Le faible rendement de la formation de cette bipyridine tétraiodée peut être dû à l'encombrement stérique des quatre atomes d'iode qui entourent la connectivité 4,4'.

<sup>&</sup>lt;sup>87</sup> Récemment, Daugulis *et coll*.ont développé une dimérisation oxydative de la pyridine **68** en 2,2'-bipyridine tétrachlorée en utilisant le système basique iPrMgCl\*LiCl +  $ZnCl_2$  (1: 0.25) en présence d'oxygène et une quantité catalytique de CuCl<sub>2</sub>, voir. Do, H.-Q.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17052–17053.

<sup>&</sup>lt;sup>88</sup> Pour la première utilisation de DMPU en tant que co-solvant en présence de réactifs basiques forts, voir: Mukhopadhyay, T.; Seebach, D. Helv. *Chim. Acta* **1982**, *65*, 385–391.

# II. Analyse par DRX sur monocristal

## **II.1. Rappel théorique**

Pour établir les structures et les connectivités des bipyridines polyhalogénées synthétisées et étudier ensuite les différentes interactions intermoléculaires, la plupart des produits ont été caractérisés par DRX sur monocristal. Une bonne expérience DRX sur monocristal nécessite tout d'abord un bon cristal avec des faces bien définies et avec une taille convenable, ceci dépendant des conditions de recristallisation. Le diamètre du cristal doit être inferieur à la largeur du faisceau incident des rayons X soit entre 100 µm et 350 µm afin qu'il soit entièrement immergé dans le faisceau de rayons X incidents; ainsi la totalité du cristal étudié contribue à l'ensemble des rayons diffractés, quelle que soit l'orientation du cristal.

#### **\*** Montage du cristal sur le diffractomètre.

On détermine visuellement parmi les monocristaux obtenus ceux les plus adaptés à la mesure en utilisant une loupe binoculaire. Le cristal sélectionné est fixé sur une tige de silice à l'aide de graisse. Il est ensuite monté sur une tête goniométrique placée sur le diffractomètre, ce qui va permettre de le faire tourner dans les 3 directions de l'espace et donc d'amener en conditions de diffraction tout un ensemble de nœuds du réseau réciproque. On envoie un flux d'azote gazeux grâce à une canne de réfrigération pour travailler, d'une part, à basse température, pour diminuer les amplitudes des vibrations atomiques et minimiser ainsi les incertitudes sur les positions atomiques et les agitations thermiques, et augmenter l'intensité des réflexions, d'autre part, pour travailler sous atmosphère inerte et éviter ainsi la dégradation du cristal par des réactions parasites comme l'oxydation.

L'exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X produit une image constituée de taches de diffraction bien définies (Figure 60).



**Figure 60**. Image obtenue après l'exposition d'un monocristal du produit **161d** à un faisceau de rayons X.

#### Acquisition des données

Les expériences sont réalisées sur les diffractomètres Xcalibur et Supernova d'Oxford Diffraction (Service commun de DRX, Nancy-Université) avec des radiations de types MoK $\alpha$ ou CuK $\alpha$  et à basse température (T=110K) afin de minimiser l'agitation thermique des composés étudiés. Le rayonnement diffracté est collecté grâce à un détecteur CCD bidimensionnel qui nous permet d'accéder à l'intensité diffractée.

Dans un premier temps nous procédons à une pré-expérience qui consiste à faire une quantité limitée de clichés qui permettent de faire une estimation des paramètres de maille du cristal étudié. A partir de cette maille obtenue, on détermine une stratégie de mesure afin de mesurer un ensemble plus étendu de faisceaux diffractés tout en remplissant certains critères tels que la résolution maximale désirée et la redondance souhaitée.

La notion de résolution maximale d(Å) correspond à la volonté de distinguer deux atomes qui seraient, par exemple, à une distance d'un angström l'un de l'autre (ce qui correspond à la valeur de *d*). La résolution peut s'exprimer dans l'espace réciproque (1/2d); ainsi pour l'exemple choisi on désire une résolution de 0,5Å<sup>-1</sup>. On essayera dans la majorité des expériences de faire diffracter le cristal au maximum afin d'atteindre tous les nœuds du réseau réciproque entre la résolution minimale (limitée par le puits servant à bloquer le faisceau direct) et la résolution désirée (généralement supérieure à 0.7Å<sup>-1</sup>) pour avoir la meilleure précision sur les positions atomiques et les agitations thermiques. Grâce à la loi de Bragg on peut remonter à la valeur de l'angle  $\theta_{max}$ :

$$2d_{(h,k,l)}\sin\theta = n\lambda$$



où

d est la distance interréticulaire (d<sub>h,k,l</sub>);

 $\theta$  le demi-angle de diffraction (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du faisceau diffracté) ;

*n* l'ordre de réflexion (nombre entier) ;

 $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés.

Figure 61 : Schéma simplifié représentant DRX sur un matériau ordonné.

La redondance correspond au nombre moyen de réflexions équivalentes par symétrie mesurées pour chaque famille. Ces mesures multiples permettent de minimiser les erreurs de mesure en limitant l'impact d'une valeur discordante; nous avons choisi une redondance voisine de 5.

#### Traitement des données

Une fois les données collectées on obtient, suivant la symétrie du cristal étudié, plusieurs milliers ou dizaines de milliers de réflexions indexées. Après l'intégration des réflexions mesurées on effectue une correction d'absorption par la méthode des faces<sup>89</sup> si le coefficient d'absorption est significatif ( $\mu > 1,5 \text{ mm}^{-1}$ ). Cette absorption est due principalement aux atomes lourds (Fe, I, Br, Cl,...). Il est alors possible de réduire ce jeu de données en regroupant les réflexions en familles de réflexions *L*<sup>*i*</sup> équivalentes sous l'hypothèse

<sup>&</sup>lt;sup>89</sup> Coppens, P. ; Leiserowitz, L. ; Rabinovlch, D. Acta Cryst. 1965, 18,1053-1038

de symétrie considérée. Les intensités de ces réflexions équivalentes sont moyennées et on calcule l'écart à la valeur moyenne $\langle I \rangle$  pour chacune d'entre elles. En effectuant une sommation sur l'ensemble des familles on obtient le facteur suivant:

$$\mathbf{R}_{\text{int}} = \frac{\sum_{\mathbf{H}} \sqrt{\frac{N}{N-1}} \sum_{i} \left| I_{i} - \langle I \rangle \right|}{\sum_{\mathbf{H}} \sum_{i} \left| I_{i} \right|}$$

avec N le nombre de réflexions équivalentes dans une famille. On désire également obtenir une valeur minimale de  $R_{int}$  qui caractérisera la qualité de la réduction du jeu de données. Une fois les réflexions équivalentes regroupées on élimine celles qui discordent trop et on pondère les autres pour minimiser les effets des erreurs de mesures. Pour ce faire on utilise le logiciel Sortav.<sup>90</sup>

#### ✤ Affinement structural

Le but de la collecte de données sur diffractométrie est de pouvoir accéder à la densité électronique de la molécule et donc à sa structure. Les mesures de l'intensité diffractée observée  $I_{obs}$  par le cristal conduisant au module du facteur de structure F(H) grâce à la relation suivante:

$$I_{obs} \approx F(\boldsymbol{H}) \times F^*(\boldsymbol{H})$$
 avec  $F(\boldsymbol{H}) = \sum_{j=1}^{Nat} f_j(\boldsymbol{H}) e^{2\pi i \boldsymbol{H} \boldsymbol{r}_j}$ 

où Nat est le nombre d'atome, et  $\mathbf{r}_{j}$  est un vecteur de réseau direct avec :

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}.$$
  $0 \le xj, yj, zj < 1$ 

x<sub>i</sub>, y<sub>j</sub>, z<sub>j</sub> sont les coordonnées fractionnaires de chacun des atomes j.

**H** ( $|\mathbf{H}| = 1/d$ ) définit un nœud hkl du réseau réciproque situé à l'extrémité du vecteur **n**\*:

$$\mathbf{n}^* \equiv \mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

 $f_j$  est le facteur de diffusion atomique d'un atome j et est la transformée de Fourier de la densité électronique  $\rho_j(\mathbf{r})$  de cet atome.

Ainsi, la densité électronique totale est la transformée de Fourier inverse du F(H):

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \exp(-2i\pi \mathbf{H}\mathbf{r})$$

<sup>90</sup> R. H. Blessing, J. Appl. Cryst. 1997, 30, 421-426

#### avec V est le volume de la maille.

Le but est donc de déterminer le facteur de structure F(H) qui est un nombre complexe et qui peut s'écrire sous la forme polaire:  $F(H) = |F(H)| \exp(i\varphi)$ .

A partir des mesures d'intensité on obtient la valeur du module de F(H) mais il reste la phase  $\varphi$  à déterminer pour obtenir de façon complète le facteur de structure et ainsi accéder à la densité électronique de la molécule.

Pour cela plusieurs méthodes ont été développées, nous avons utilisé les méthodes directes ; le but de ces méthodes est de déterminer les phases à partir des amplitudes observées  $|F_{obs}|$ . A priori ces deux grandeurs sont indépendantes mais grâce à deux critères importants et des relations mathématiques on peut les relier :

-Le premier critère indique que la densité électronique est positive ou nulle:  $\rho(\mathbf{r}) \ge 0$ . A partir de cette inégalité on peut trouver des relations d'inégalité entre facteurs de structure.<sup>91</sup>

-Le second critère est de nature structurale. Il indique, que dans une structure d'atomes, ceuxci ne s'interpénètrent pas et que la densité électronique est rassemblée dans des volumes plus ou moins ponctuels (discrets).

En utilisant le logiciel SIR92.<sup>92a</sup> ou SIR2004<sup>90b</sup> nous pouvons élaborer un modèle en connaissant la composition chimique de notre cristal. Ce modèle nous permet d'avoir une première estimation sur la structure (quelques atomes : Fe, C, N, H,...; leurs positions dans la maille : (xi, yi, zi); les coefficients d'agitation thermique isotrope  $U_{iso}$ ).

A partir de ce modèle on détermine les facteurs de structure  $F_{calc}(\mathbf{H})$  suivants :

$$\mathbf{F}_{\text{calc}}(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^{Nat} f_j \exp 2i\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j \times \mathbf{T}_j(\mathbf{H})$$

ou  $T_j(\mathbf{H})$  est le facteur de Debye-Waller, dépend de l'agitation thermique de l'atome j.

Un affinement structural revient alors à minimiser les écarts entre les modules des facteurs de structures observés  $F_{obs(H)}$  et calculés avec le modèle  $F_{calc(H)}$  en utilisant la méthode des moindres carrés. Ainsi, l'affinement repose sur la minimisation de la fonction suivante :

<sup>&</sup>lt;sup>91</sup> a) Harker, D.; Kasper, J. S. *Acta Cryst.* **1948**, *1*, 70-75. b) Hauptman, H.; Karle, *J. Phys. Rev.* **1950**, 80, 244-248. c) Karle, J.; Hauptman, H.; *Acta Cryst.* **1950**, *3*, 181-187.

<sup>&</sup>lt;sup>92</sup> a) SIR92: A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, J. Appl. Crystallogr. **1993**, 26, 343-350. b) SIR2004: Burla, M. C.; Caliandro, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; De Caro, L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Spagna, R. J. Appl. Cryst. **2005**, 38, 381-388

$$U = \sum_{\mathbf{H}} \mathbf{w}(\mathbf{H})(|F_{obs}(\mathbf{H})| - |\mathbf{k}F_{calc}(\mathbf{H})|)^2$$

où w(H) représente un poids, k est le facteur de mise à l'échelle entre les modules des facteurs de structure observés et calculés.

Les positions atomiques ainsi que les valeurs d'agitation thermique et le facteur k sont alors modifiés en fonction de l'écart entre les facteurs de structure calculés  $F_{calc(H)}$  et ceux observés  $F_{obs(H)}$  afin de faire coïncider au mieux notre modèle aux observations.

On répète ce processus pour ces affinements structuraux, nous avons pour cela utilisé le logiciel SHELXL97.<sup>93</sup>

Les atomes d'hydrogène ont été localisés dans la carte de Fourier différence et modélisés d'une manière isotrope selon le modèle "*riding*", en considérant les atomes d'hydrogènes fixes à une distance donnée par rapport aux atomes lourds (C, O, N,...) auxquels ils sont liés.

Plusieurs critères sont utilisés pour déterminer la qualité du modèle pour l'affinement. Les trois les plus utilisés sont les suivants :

• L'indice pondéré wR<sub>2</sub> :

$$\mathbf{wR_2} = \sqrt{\frac{\sum_{H} w \left( \left| F_{obs} \right|^2 - K^2 \left| F_{calc} \right|^2 \right)^2}{\sum_{H} w \left( \left| F_{obs} \right|^2 \right)^2}}, \text{ avec } w = \frac{1}{\sigma^2 (\left| F_{obs} \right|)^2}$$

*K*: facteur permettant de mettre à l'échelle les facteurs de structure observés et calculés. *w*: le poids statistique.

 $\sigma^2$ : est la variance sur les intensités observées.

Pour cet indice, le dénominateur étant constant, le but est de minimiser le numérateur. Quand celui-ci tend vers 0, l'écart est très faible, le modèle théorique reproduit alors fidèlement les données expérimentales. On recherche en général, pour considérer un modèle fiable, une valeur de wR2  $\leq$  10%.

## • L'indice non-pondéré R<sub>1</sub>:

<sup>&</sup>lt;sup>93</sup> Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institüt für Anorganishe Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1998**.

$$\mathbf{R}_{1} = \frac{\sum_{H} \left\| F_{obs}(\mathbf{H}) \right\| - K \left| F_{calc}(\mathbf{H}) \right\|}{\sum_{H} \left| F_{obs}(\mathbf{H}) \right|}$$

La valeur de  $R_1$  doit être inférieure à 5% pour qu'on puisse considérer que le modèle est correct.

• La qualité d'ajustement S (goodness of fit) :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{H} w \left( \left| F_{obs}^{2} \right|^{2} - K^{2} \left| F_{calc}^{2} \right|^{2} \right)^{2}}{n - p}}$$

où n est le nombre d'observations indépendantes, donc le nombre de facteurs de structures uniques mesurés et p le nombre de paramètres affinés du modèle (position, agitation thermique...). Pour que la structure soit correcte il faut que S soit proche de 1.

**<u>Remarque</u>** : On notera que les modèles que nous avons utilisés sont basés sur des atomes considérés comme sphériques. Par ailleurs, les intensités des réflexions observées sont entachées d'erreurs ce qui peut poser des problèmes lors de la reconstruction de la densité électronique par transformée de Fourier. Il est donc normal de ne pas avoir un accord parfait entre le modèle et l'expérience en fin d'affinement.

Les structures cristallines déterminées au cours de ce travail présentent différentes interactions intermoléculaires (interactions  $\pi$ - $\pi$ , interaction halogène, interaction hydrogènes,...). Pour certains produits, ces interactions sont analysées par une méthode de calcul appelée Pixel.<sup>94</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>94</sup> a)A. Gavezzotti, J. Phys. Chem. B. 2003. 107, 2344-2353. b) Dunitz, J. D. Cryst. Growth. Des. 2005, 5, 2180-2189.

#### **II.2.** Analyse structurale par la méthode PIXEL

Pour déterminer de façon plus efficace la hiérarchie des interactions dans le cristal ainsi que les contributions électrostatiques et dispersives nous avons utilisé une méthode de calcul appelée PIXEL permettant une décomposition des énergies d'interaction intermoléculaires au sein d'une paire de molécules en une composante coulombienne, de polarisation, de dispersion et de répulsion. Le principe de cette méthode est de modéliser les molécules à partir d'une grille définie par des pixels. Chacun de ces pixels dispose des propriétés physiques utiles aux calculs telles que la charge (q), la polarisabilité ( $\alpha$ ) et l'énergie d'ionisation (E<sub>ION</sub>), qui dépendent de l'atome auquel le pixel est rattaché. Le calcul des énergies a été effectué pour chaque interaction entre une molécule donnée et celles qui l'entourent avec une distance maximale fixée à 22Å par rapport à une origine; les coordonnées atomiques utilisées sont celles obtenues à partir de l'expérience de DRX pour laquelle les atomes d'hydrogène ont été déplacés aux distances moyennes standards provenant de la diffraction des neutrons.<sup>95</sup> Un calcul de chimie quantique a ensuite été effectué sur la molécule de référence isolée (niveau MP2, base 6-31G\*\*, programme gaussian03<sup>96</sup>) pour obtenir la densité électronique moléculaire. Cette densité a été projetée sur une grille de pixels qui, avec les noyaux atomiques, est utilisée pour calculer la contribution coulombienne dans l'énergie d'interaction intermoléculaire. La polarisabilité atomique tabulée (répartie sur la grille de pixels précédente) a été utilisée pour évaluer les termes de polarisation et de dispersion, tandis que la contribution de répulsion a été obtenue à partir du chevauchement de la densité de charge entre les molécules qui interagissent.

La méthode permet de déterminer les composantes de chaque type d'interactions qui sont calculées de la sorte :

#### **Energie coulombienne :**

On fait la somme sur l'ensemble des interactions pixel-pixel, noyau-pixel et noyau-noyau en utilisant la formule de Coulomb  $E_{COUL} = \frac{qq'}{4\pi\varepsilon_0 R_{ij}}$ avec  $R_{ii}$  la distance entre les deux entités étudiées.

<sup>&</sup>lt;sup>95</sup> Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *International Tables for Crystallography*. **1995**. Vol. C, Section 9.5, pp. 685-706.

<sup>&</sup>lt;sup>96</sup> Frisch, M. J., et coll. (2004). GAUSSIAN03. Revision B.05. Gaussian Inc., Wallingford, Connecticut, USA.

#### **Energie de polarisation :**

On utilise la contribution de polarisation de chaque pixel *i* :  $E_{POL,i} = -\frac{1}{2}\alpha_i \varepsilon_i^2$ 

où  $\alpha_i$  est la polarisabilité au pixel *i* et  $\varepsilon_i$  le champ électrique exercé par les molécules environnantes sur le pixel *i*.

#### **Energie de dispersion :**

On utilise la formule de London :  $E_{DISP} = E_{ION} \left( -\frac{3}{4} \right) \sum \sum \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi \epsilon_0)^2 R_{ij}^6}$  pour toutes les interactions pixel-pixel.

#### **Energie de répulsion :**

L'énergie de répulsion entre deux molécules A et B est obtenue à partir du recouvrement de leurs densités électronique  $S_{AB}$ :  $E_{REP,AB} = K(S_{AB})^{\gamma}$ .

Ces énergies sont sommées sur l'ensemble des pixels pour obtenir les énergies au sein de paires de molécules.

Pour l'interprétation de la configuration des molécules dans le cristal nous avons calculé ces énergies pour chaque interaction notable entre une molécule donnée et celles qui l'entourent (la distance maximale a été fixée à 22Å par rapport à l'origine). Cette méthode nous a permis de calculer les énergies de différentes interactions intermoléculaires, à savoir les interactions  $\pi$ - $\pi$ , halogènes...halogènes, halogènes...hétéroatomes (notamment O et N) et les liaisons hydrogène.

#### • Aperçu sur les interactions halogènes et les interactions $\pi$ - $\pi$ .

La liaison halogène (LX) est une liaison de nature proche de la liaison hydrogène (LH). La liaison halogène a été beaucoup moins étudiée. Elle est observée dans les systèmes C-Hal...X, où l'halogène organique interagit avec un halogène (X = Hal) ou une base de Lewis (X = O, N,...). Cette interaction a pour origine l'anisotropie de la distribution électronique autour du noyau de l'halogène. La liaison halogène est liée à la présence d'un trou sigma positif ( $\delta$ +) sur l'axe carbone-halogène dû à une polarisabilité facile des atomes d'halogènes, en particulier l'iode et le brome. Les transferts électroniques entre les deux espèces provoquent l'interpénétration des sphères de van der Waals.<sup>97</sup> La liaison halogène se

<sup>&</sup>lt;sup>97</sup> Metrangolo, P.; G. Resnati. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2511 – 2519.

caractérise par une distance Hal...X plus petite que la somme des rayons de van der Waals, avec une force qui augmente selon la série I > Br > Cl.

Dans le cas des interactions halogène...halogène (X = Hal) ce trou sigma positif ( $\delta$ +) de Hal1 pointe vers la couronne négative du Hal2. On peut distinguer entre deux types d'interaction Hal...Hal, type I et type II selon la géométrie adoptée (Figure 61).<sup>98</sup> Une interaction dite de type I lorsque les angles  $\theta$ 1 et  $\theta$ 2 sont identiques, tandis que une interaction dite de type II lorsque l'angle  $\theta$ 1 (C1-Hal1-Hal2) est proche de 180° et l'angle  $\theta$ 2 (C2-Hal2-Hal1) est proche de 90°.



Figure 61 : Présentation de deux types d'interactions halogène-halogène I et II.

Une interaction  $\pi$ - $\pi$  est une liaison non covalente entre des composés organiques contenant un système aromatique. Ces interactions intermoléculaires sont dues au chevauchement des orbitales p dans les systèmes  $\pi$  conjugués. La Figure 62 présente une interaction  $\pi$ - $\pi$  entre deux noyaux aromatiques ou d est la distance entre les centroïdes de deux noyaux pyridiniques,  $\theta$  est l'angle formé entre le vecteur intercentroïde et la normale à l'un des cycles (angle de glissement), x est la distance moyenne entre les plans des deux cycles voisins.

<sup>&</sup>lt;sup>98</sup> Desiraju, G. R. Chem. Eur. J. 2006, 12, 2222 – 2234.



**Figure 62**: Schéma présentant une interaction  $\pi$ - $\pi$  entre deux noyaux aromatiques. **d** est la distance entre les barycentres des deux noyaux aromatiques,  $\theta$  est l'angle formé entre le vecteur interbarycentres et la normale à l'un des noyaux aromatiques (angle de glissement). **x** est la distance moyenne entre les plans des deux noyaux aromatiques.

## II.3 Analyse structurale des nouvelles bipyridines par DRX

## **II.3.1** Conformations des bipyridines

Nous avons synthétisé une panoplie de dérivés bipyridiniques polyhalogénés comportant des atomes de chlore, de brome et aussi d'iode avec différentes connectivités 4,4', 3,4' et 2,4' et ainsi différentes conformations. Ces bipyridines sont caractérisées par un angle dièdre  $\tau$  entre les noyaux pyridiniques différent qui dépend principalement de deux paramètres. D'une part, l'encombrement stérique (interactions intramoléculaires) en particulier entre les halogènes autour de la connectivité 4,4' augmente l'angle  $\tau$  ( $\tau$ (148) >  $\tau$ (69)). Cet encombrement stérique peut être dû à la connectivite pyridinique (4,4', 3, 4' ou 2,4') et à la taille et le nombre d'halogènes autour de cette connectivité bipyridinique. D'autre par l'angle  $\tau$  peut dépendre aussi des interactions intermoléculaires ( $\pi$ - $\pi$ , halogènes et hydrogènes).





## **II.3.2 Interactions intermoléculaires**

Les structures sont déterminées par DRX sur monocristal pour les bipyridines avec une connectivité 4,4 '(76, 137, 77, 139, 141, 143, 69 et 148), 3,4' (145, 146) et 2,4'(131) et aussi pour la nouvelle pyridone 132 (voir les données cristallographiques de ces produits dans la partie expérimentale de ce chapitre et dans l'annexe 6). Comme il était attendu d'après la formule chimique de ces composés, ces structures se caractérisent par une variété d'interactions intermoléculaires en compétition les unes par rapport aux autres, à savoir les interactions  $\pi$ - $\pi$ , les interactions halogènes (y compris Hal ... Hal, Hal ... N, O) et les liaisons hydrogènes (CH ... π, CH ... N, CH ... O, CH ... Hal, NH ... N). Parmi ces structures, trois 4,4'-bipyridines sont isostructurales 76, 77 et 139, et cristallisent dans le groupe d'espace Pccn (Figure 63). On remarque que le volume de la maille et la distance intermoléculaire N...Hal(Br ou I) augmentent en remplaçant un atome d'halogène par un autre plus volumineux ( $V_{76} < V_{77} < V_{139}$ ). Les angles intermoléculaires C-Br...N sont voisins de 180° en cohérence avec le caractère électrostatique de la liaison halogène dans lequel un trou de charge positive ( $\delta^+$ ) est formé à l'extrémité de la couronne négative de l'atome d'halogène et pointant vers l'autre atome qui participe à cette liaison halogène (ici N), <sup>99</sup> comme il a été récemment démontré dans notre laboratoire par DRX à haute résolution sur un mono-cristal d'hexachlorobenzène (Figure 64).<sup>100</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>99</sup> Reddy, C. M.; Kirchner, M. T.; Gundakaram, R. C.; Padmanabhan, K. A.; Desiraju, G. R. *Chem.; Eur. J.* **2006**, *12*, 2222–2234.

<sup>&</sup>lt;sup>100</sup> Bui, T. T. T.; Dahaoui, S.; Lecomte, C.; Desiraju, G. R.; Espinosa, E. Angew. *Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3838–3841.



Figure 63 : Comparaison entre trois bipyridines 4,4' isostructurales 76, 77 et 139.

Nous avons remarqué que lorsque les positions des atomes de chlore et de brome sont inversées dans la molécule **76** on obtient la molécule **137** (Figure 65) avec une structure cristalline différente et ainsi des distances halogène...azote différentes, puisque la molécule **137** cristallise dans le groupe d'espace *P-1*. Cette différence d'empilement cristallin montre que l'interaction Br...N est prépondérante.



**Figure 64** : Carte expérimentale de la densité électronique ( $\Delta \rho$ ) de C6Cl6 montre la distribution anisotrope de la densité électronique autour de l'atome de chlore impliqué dans une interaction halogène...halogène. Couleur rouge :  $\Delta \rho$  positif ; couleur bleu :  $\Delta \rho$  négative.



Figure 65: Structure de 137 où les positions de Cl et de Br sont inversées par rapport à 76.

Les contacts intermoléculaires courts Br...N (3,006(2) Å) et Br...O (2.998(1) Å) dans les bipyridines **76** (Figure 64) et **132** (Figure 66), respectivement, sont les interactions les plus remarquables. Ces distances interatomiques sont respectivement 0.39Å et 0.37Å plus courtes

que la somme des rayons de van der Waals<sup>101</sup> correspondants et se situent dans la gamme des distances les plus courtes observées pour ce type de contacts spécifiques (d'après une analyse de la base de donnée "Cambridge Structural Database").

Les angles intermoléculaires C-Br...N, O sont voisins de 180° (162.4 (1)°) et 164.41 (5)°) respectivement, en adéquation avec le modèle électrostatique de ces deux liaisons halogènes. Une étude théorique récente a par ailleurs montré que la substitution sur des cycles aromatiques par des atomes de brome peut influencer la force de la liaison halogène avec un atome d'oxygène de l'acétone, avec une énergie d'interaction pouvant atteindre -7.11 cal.mol<sup>-</sup> <sup>1</sup>,<sup>102</sup> et des expériences de co-cristallisation ont montré que les liaisons halogènes pourraient dominer sur les liaisons hydrogène dans certains systèmes spécifiques.<sup>103</sup>



Figure 66 : Les interactions courtes Br...O dans 132 sont indiquées par des tirets.

Des interactions halogène-halogène sont également présentes dans ces structures, principalement de type-II. Ces interactions sont isolées, par exemple la bipyridine 146 avec Br...Br = 3,5614 (4) Å (Figure 67) ou forment des chaînes infinies dans 132 (Figure 68) où la coopérativité peut être présente pour stabiliser la structure, comme il a été démontré par des calculs théoriques sur des molécules dihalogénées modèles.<sup>104</sup> Dans cet arrangement géométrique, le trou positif  $\delta$ + de la densité électronique du premier atome d'halogène pointe vers la couronne négative du deuxième atome d'halogène.

<sup>&</sup>lt;sup>101</sup> Le rayon de van der Waals est la moitié de la distance minimale à laquelle peuvent s'approcher deux atomes lorsqu'ils ne se lient pas. <sup>102</sup> Riley, K. E.; Murray, J. S.; Politzer, P.; Concha, M. C.; Hobza, P. J. Chem. Theory Comput. **2009**, *5*, 155–163.

<sup>&</sup>lt;sup>103</sup> Corradi, E.; Meille, S. V.; Messina, M. T.; Metrangolo, P.; Resnati, G. Angew. Chem., Int. Ed. **2000**, *39*, 1782–1786.

<sup>&</sup>lt;sup>104</sup> Alkorta, I.; Blanco, F.; Elguero, J. Struct. Chem. 2009, 20, 63–71.



Figure 67 : Interactions halogènes Br...Br de type II isolées dans la bipyridine 146.



Figure 68 : Chaines infinies de la molécule 132 formées par des interactions halogènes Br...Cl de type II.

## III. Fonctionnalisation des 4,4'-bipyridines polyhalogénées

Après avoir synthétisé plusieurs bipyridines polyhalogénées, nous nous sommes intéressés à leur fonctionnalisation rendue possible grâce à la réactivité des liaisons carbone - halogène. Dans cette partie, nous présenterons quelques essais de fonctionnalisation sélective des deux bipyridines **76** et **77** avec une analyse structurale de quelques bipyridines fonctionnalisées.

## **III.1** Fonctionnalisation de la bipyridine 76

En considérant la réactivité intrinsèque des liaisons carbone-halogène, on pourrait s'attendre à une forte réactivité de C-Br par rapport à C-Cl dans une réaction de couplage pallado-catalysée. Cependant, un atome de chlore en position 2 de la pyridine permet d'attendre une réactivité assez importante de cet atome d'halogène, réactivité souvent mise à profit dans la synthèse de pyridones.<sup>105</sup> De plus, la liaison C-Cl est moins encombrée que la liaison C-Br dans nos substrats. Il n'est donc pas évident d'obtenir une forte sélectivité dans une réaction de couplage.

## III.1.1. Couplage de Suzuki

Dans une première tentative de fonctionnalisation de la bipyridine **76**, nous avons tenté la fonctionnalisation sélective des positions C5 et C5' par deux groupements 4formylbenzenyl via un couplage croisé de Suzuki. Deux équivalents d'acide 4formylbenzeneboronique **151** (Figure 69) ont été utilisés en présence de 5% de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> et 4 équivalents de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans le but d'obtenir le produit **152** de double couplage en C5 et C5'. En effet, les positions sur le cycle portant des atomes de brome sont généralement plus réactives que celles portant des atomes de chlore.<sup>106</sup> En outre, dans des conditions similaires de cette réaction, le couplage de la 2-chloro-5-bromopyridine **74** (l'équivalent du monomère de **76**) a été effectué sélectivement sur la liaison C-Br.<sup>107</sup> Cependant, la purification du mélange réactionnel a fourni le composé **153** comme produit majoritaire avec 20% de rendement, où le couplage a eu lieu sur une seule liaison C-Cl. La structure de ce produit est établie par DRX. Un deuxième produit **154** de double couplage en positions C2 et C2'a été

<sup>&</sup>lt;sup>105</sup> Tao, C. Z.; Liu, W. W.; Sun, J; Y. Chin. Chem. Lett. 2009, 20, 1170-1174.

<sup>&</sup>lt;sup>106</sup> Miyaura, N.; Suzuki, A. Chem. Rev. **1995**, 95, 2457-2483.

<sup>&</sup>lt;sup>107</sup> Belfrekh, N.; Dietrich-Buchecker.; Sauvage, J.-P. *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 2779–2781.

aussi isolé avec un plus faible rendement, et dont la structure a été identifiée par RMN et spectrométrie de masse. Vraisemblablement, l'encombrement stérique autour de la connexion 4,4'sur le composé **76** évite l'approche du palladium et l'insertion dans la liaison C-Br.



Figure 69 : Fonctionnalisation inattendue de la bipyridine 76 en C2 par un couplage de Suzuki.

# **III.1.2.** Double amination cyclisante : accès à des 2,7-diazacarbazoles fonctionnalisés

Les dérivés diazacarbazole<sup>108</sup> ont montré des propriétés biologiques<sup>109</sup> et photophysiques<sup>110</sup> intéressantes et ont été utilisés comme ligands dans la catalyse organométallique.<sup>111</sup> Seuls quelques exemples sur la préparation du diazacarbazole<sup>112</sup> ont été

<sup>&</sup>lt;sup>108</sup> Knölker, H.-J.; Reddy, K. R. Chem. Rev. 2002, 102, 4303.

<sup>&</sup>lt;sup>109</sup> (a) Bahekar, R. H.; Jain, M. R.; Jadav, P. A.; Goel, A.; Patel, D. N.; Prajapati, V. M.; Gupta, A. A.; Modi, H.; Patel, P. R. *Bioorg. Med. Chem.* 2007, *15*, 5950. (b) Nguyen, C. H.; Bisagni, E.; Pepin, O.; Pierré, A.; de Cointet, P. J. Med. Chem. 1987, *30*, 1642. (c) Arendt, C.; Babin, D.; Bedel, O.; Gouyon, T.; Levit, M.; Mignani, S.; Moorcroft, N.; Papin, D.; Li, R. Preparation of Azacarboline Derivatives as Inhibitors of PIM Kinases for Treating Cancers. WO 2009150381. December 17, 2009. (d) Cook, J. M.; Van Linn, M. L.; Yin, W. Preparation of Aza-beta-carbolines and Methods of Using same for Treatment of Chemical Addiction, Anhedonia, and Anxiety. WO 2009143445. November 26, 2009.

<sup>&</sup>lt;sup>110</sup> (a) Fukuzaki, E. Organic Electroluminescent Device. JP 2009224762. October 1, **2009**. (b) Sugita, S. Organic Electroluminescent Elements with Excellent Emission Efficiency and Durability and Displays and Lighting Apparatus Using Them. May 17, **2007**. (c) Sekine, N.; Oshiyama, T.; Nishizeki, M.; Katoh, E. Material for Organic Electroluminescent Device, Display and Illuminating Device. Spetember 28, **2006**. <sup>111</sup> Palkovits, R.; von Malotki, C.; Baumgarten, M.; Müllen, K.; Baltes, C.; Antonietti, M.; Kuhn, P.; Weber, J.; Thomas, A;

 <sup>&</sup>lt;sup>111</sup> Palkovits, R.; von Malotki, C.; Baumgarten, M.; Müllen, K.; Baltes, C.; Antonietti, M.; Kuhn, P.; Weber, J.; Thomas, A; Schüth, F. ChemSusChem **2010**, 3, 277.
 <sup>112</sup> (a) Smith, A. E.; Clapham, K. M.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Tarbit, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1458. (b) Wallace,

 <sup>&</sup>lt;sup>112</sup> (a) Smith, A. E.; Clapham, K. M.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Tarbit, B. *Eur. J. Org. Chem.* 2008, 1458. (b) Wallace,
 M. B.; Scorah, N.; Vu, P. H.; Brown, J. W.; Stafford, J. A.; Dong, Q. *Tetrahedron Lett.* 2010, *51*, 1739. (c) Molina, P.;
 Fresneda, P. M.; Delgado, S. J. Org. Chem. 2003, 68, 489. (d) Hostyn, S., Van Baelen, G.; Lemière, G. L. F.; Maes, B. U. W.

cités dans la littérature et jusqu'à ce jour, aucune méthode générale n'est disponible dans la littérature. Cependant, la synthèse des carbazoles par double N-arylation palladocatalysée a été largement utilisée par les groupes de Nozaki<sup>113</sup> et Chida.<sup>114</sup>

Cette méthodologie a été ensuite appliquée pour la préparation de dithiénopyrroles<sup>115</sup> et de dibenzothiénopyrroles<sup>116</sup> (Figure 70, a et b respectivement).



Figure 70 : La préparation de dithiénopyrroles (a) et de dibenzothiénopyrroles (b) par double N-arylation palladocatalysée.

Un exemple a été trouvé dans un brevet concernant la synthèse de 3,6-diazacarbazole par double N-arylation palladocatalysée d'une 4,4 '-dichloro-3,3'-bipyridine, elle-même préparée après une longue séquence réactionnelle.<sup>117</sup> Dans un autre brevet, une amination

*Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2653. (e) Molina, P.; Alajarin, M.; Vidal, A. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12127. (f) Mérour, J.-Y.; Desarbre, E. *Synthesis* **1997**, 73. (g) Bisagni, E.; Hung, N. C. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2311. (h) Kaczmarek, L.; Becalski, A.; Nantka-Narnirski, P. *Pol. J. Chem.* **1980**, *54*, 1585. <sup>113</sup> (a) Nozaki, K.; Takahashi, K.; Nakano, K.; Hiyama, T.; Tang, H.-Z.; Fujiki, M.; Yamaguchi, S.; Tamao, K. Angew.

<sup>&</sup>lt;sup>113</sup> (a) Nozaki, K.; Takahashi, K.; Nakano, K.; Hiyama, T.; Tang, H.-Z.; Fujiki, M.; Yamaguchi, S.; Tamao, K. Angew. Chem. Int. Ed. **2003**, 42, 2051. (b) Nakano, K.; Hidehira, Y.; Takahashi, K.; Hiyama, T.; Nozaki, K.; Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, 44, 7136. (c) Kawaguchi, K.; Nakano, K.; Nozaki, K. J. Org. Chem. 2007, 72, 5119. (d) Kuwahara, A.; Nakano, K.; Nozaki, K. J. Org. Chem. **2005**, 70, 413.
<sup>114</sup> (a) Ueno, A.; Kitawaki, T.; Chida, N. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1999. (b) Kitawaki, T.; Hayashi, Y.; Ueno, A.; Chida, N.

 <sup>&</sup>lt;sup>114</sup> (a) Ueno, A.; Kitawaki, T.; Chida, N. Org. Lett. 2008, 10, 1999. (b) Kitawaki, T.; Hayashi, Y.; Ueno, A.; Chida, N. *Tetrahedron* 2006, 62, 6792. (c) Kitawaki, T.; Hayashi, Y.; Chida, N. *Heterocycles* 2005, 65, 1561.
 <sup>115</sup> Koeckelberghs, G.; De Cremer, L.; Vanormelingen, W.; Dehaen, W.; Verbiest, T.; Persoons, A.; Samyn, C. *Tetrahedron*

**<sup>115</sup>** Koeckelberghs, G.; De Cremer, L.; Vanormelingen, W.; Dehaen, W.; Verbiest, T.; Persoons, A.; Samyn, C. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 687.

<sup>&</sup>lt;sup>116</sup> Balaji, G.; Valiyaveettil, S. Org. Lett. 2009, 11, 3358.

<sup>&</sup>lt;sup>117</sup> Sugita, S.; Kato, E.; Kimura, K Short-Step Preparation of Nitrogen-Containing Polycyclic Heterocyclic Compounds without using Mutagenic Compounds. JP 2008069122. March 27, **2008**.

intramoléculaire de Buchwald-Hartwig<sup>118</sup> a été utilisée pour générer un dérivé du 2,7diazacarbazole avec un faible rendement.<sup>119</sup>

Les réactions d'amination de la pyridine dihalogénée **74**, analogue monopyridinique de la bipyridine **76**, catalysées par un complexe du palladium ont montré une bonne sélectivité en position C5 et avec des bons rendements.<sup>54,120</sup> Parmi les ligands testés dans ces réactions d'amination, le Xantphos,<sup>121</sup> les monophosphines biaryl<sup>122</sup> et le *t*-Bu<sub>3</sub>P<sup>123</sup> ont été trouvés très efficaces.

Dans un deuxième essai de fonctionnalisation de la bipyridine **76**, nous avons réalisé une réaction de double amination de Buchwald-Hartwig en positions C5 et C5' portant les atomes de brome, pour accéder aux nouveaux dérivés 2,7-diazacarbazole fonctionnalisés (Figure 71).



Figure 71 : Schéma de synthèse de 2,7-diazacarbazoles fonctionnalisés envisagés par double amination de Buchwald-Hartwig à partir de la bipyridine 76.

Par conséquent, nous avons étudié l'efficacité de la réaction de la double amination de **76** avec plusieurs ligands (L) en utilisant l'amine primaire 4-pentylaniline **155a**, dans le toluène à 120 °C et en présence d'une quantité catalytique de  $Pd_2(dba)_{3,}^{111b}$  pour déterminer le bon système catalytique palladium-ligand (Tableau 4).

L'utilisation de Xantphos (entrée 1, Tableau 4) a conduit à des résultats décevants. Par contre, le produit désiré **156a** a été obtenu avec des rendements moyens en utilisant les ligands t-Bu<sub>3</sub>P (entrée 2, Tableau 4) et JohnPhos (entrée 3, Tableau 4). Les meilleurs résultats ont été obtenus

<sup>&</sup>lt;sup>118</sup> (a) Wolfe, J. P.; Wagaw, S.; Marcoux, J.-L.; Buchwald, S. L. Acc. Chem. Res. **1998**, *31*, 805. b) Hartwig, J. F. Acc. Chem. Res. **1998**, *31*, 852.

<sup>&</sup>lt;sup>119</sup> Bartels, B.; Weinbrenner, S.; Marx, D.; Diefenbach, J.; Dunkern, T.; Menge, W. M. P. B.; Christiaans, J. A. M. Benzylsubstituted Tetracyclic Heterocyclic Compounds as PDE5 Inhibitors and their Preparation, Pharmaceutical Compositions and Use in the Treatment of Diseases. February 11, **2010**.

<sup>&</sup>lt;sup>120</sup> Stroup, B. W.; Szklennik, P. V.; Forster, C. J.; Serrano-Wu, M. H. Org. Lett. 2007, 9, 2039.

<sup>&</sup>lt;sup>121</sup> Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. Acc. Chem. Res. 2001, 34, 895.

<sup>&</sup>lt;sup>122</sup> Martin, R.; Buchwald, S. L. Acc. Chem. Res. 2008, 41, 1461.

<sup>&</sup>lt;sup>123</sup> Littke, A. F.; Fu, G. C. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4176.

avec les monophosphines plus encombrées, SPhos (entrée 4, Tableau 4) et XPhos (entrée 5, Tableau 4), le produit **156a** ayant été obtenu avec un rendement optimal de 61% en utilisant le XPhos.

Encouragés par ces résultats, nous avons utilisé le système catalytique  $Pd_2(dba)_3$ -Xphos dans les conditions standards présentées dans le Tableau 4, pour synthétiser différents 2,7diazacarbazoles fonctionnalisés **156** à partir de la bipyridine **76**, en utilisant différentes arylamines primaires **155**. Les produits de double amination (ou double N-arylation) **156** sont obtenus avec une bonne chimiosélectivité et avec des rendements raisonnables (Tableau 5). L'utilisation d'une diamine **155g** (4,4'-méthylènedianiline) a conduit au produit de la réaction des deux fonctions amines (double double N-arylation), le bis-2,7-diazacarbazole **156g** a été obtenu avec un rendement moyen (entrée 7, Tableau 5). Une aniline portant un groupement trifluorométhyle **155h** a été aussi impliquée dans une réaction de double N-arylation de **76**, le produit **156h** a été obtenu avec un faible rendement (entrée 8, Tableau 5), tandis qu'aucun produit cyclisé n'a été observé avec d'autres anilines déficientes en électrons **155i-k** et le carbamate **157** (Figure 72). **Tableau 4** : Effet du ligand sur la double amination de la bipyridine 76 par une arylamine primaire155a.



<sup>a</sup> Rendements isolés

Tableau 5. Double N-Arylation de 76 avec différentes arylamines primaires 155, catalysée par le complexe Palladium-Xphos.<sup>a</sup>

CI

<b>76</b> + H <sub>2</sub> N-	R 155	Pd - XPhos		N
entrée	R	155	156	Rendement
				(%)
1	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	155a	<b>156a</b>	61
2	OMe	155b	156b	55
3	SMe	155c	156c	50
4	Н	155d	156d	61
5	Cl	155e	156e	56
6	F	155f	156f	49
7	CH <sub>2</sub> PhNH <sub>2</sub>	155g	<b>156g</b> <sup>b</sup>	45 <sup>c,d</sup>
8	CF <sub>3</sub>	155h	156h	29

<sup>a</sup> Conditions générales: 76 (0,26 mmol), 155 (0,234 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0,026 mmol), XPhos (0,078 mmol), t-BuONa (0,78 mmol), toluène (0,2 M), 120 °C, tube scellé. <sup>b</sup> Les deux fonctions amines ont réagi pour donner le bis-2,7-diazacarbazole 156g. ° 0,117 mmol de 155g ont été utilisés. <sup>d</sup> 156g est insoluble dans les solvants organiques et a été identifié par spectrométrie de masse.



Figure 72. Substrats non reactifs dans la double N-Arylation de 76.

Pour conclure, cette nouvelle méthodologie de double amination cyclisante nous a permis de synthétiser une série de nouveaux dérivés 2,7-diazacarbazoles fonctionnalisés en position N-9 par différents aryles.

L'avantage de cette méthode est la présence de deux atomes de chlore en positions C-3 et C-6 dans les produits finaux, qui peuvent donc être encore impliqués dans différentes réactions, comme des réactions de couplages organométalliques. Un travail de fonctionnalisation de ces nouveaux produits par des couplages palladocatalysés est en cours.

Ces deux tentatives de fonctionnalisation de la bipyridine **76** ont dévoilé une réactivité régiosélective non évidente vis-à-vis des couplages croisés palladocatalysés. Le couplage de Suzuki a été sélectif en positions C-2 et C-2' portant des atomes de chlore, tandis que, la réaction de double amination avec des arylamines primaires a été sélective en positions C-5 et C-5' portant des atomes de brome (Figure 73).



Figure 73 : Couplages croisés palladocatalysés régiosélectifs sur la bipyridine 76.

## **III.2.** Fonctionnalisation de la bipyridine 77

D'après le premier essai de fonctionnalisation de la bipyridine **76** par couplage de Suzuki, les positions C2 et C2' sont les plus favorisées par cette réaction. Dans le but de fonctionnaliser sélectivement ces deux positions, et sachant qu'une liaison C-Br est généralement plus réactive dans des conditions similaires d'un couplage de Suzuki qu'une liaison C-Cl,<sup>11b</sup> nous avons retenté cette réaction sur la bipyridine **77**, analogue de la bipyridine **76** où les atomes de chlore en C2 et C2' sont remplacés par des atomes de brome, en utilisant deux équivalents de l'acide boronique **158** en présence d'une quantité catalytique de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (même conditions décrites auparavant pour la bipyridine **76**). Ainsi, nous avons réussi à fonctionnaliser sélectivement les deux positions C2 et C2' par deux groupements 4-méthylsulfanyl-phényles dans une réaction propre et avec un rendement de 45%. Le produit de double couplage **159** a été identifié par RMN et spectrométrie de masse, et sa structure a été établie par DRX (Figure 74).



Figure 74 : Double fonctionnalisation de la bipyridine 77 par couplage de Suzuki.

Le composé **159** a subi ensuite une réaction de N-arylation dans les mêmes conditions décrites auparavant pour la synthèse du composé **156b** (Tableau 5, entrée 2) et en utilisant l'amine **155b.** Le nouveau diazacarbazole trisubstitué **160** a été obtenu avec un bon rendement de 73% (Figure 75).



Figure 75: Diazacarbazole fonctionnalisé 12 obtenu par double N-arylation du composé 156.

## **III.3. DRX et analyse structurale**

# III.3.1. Molécule 153 : 4-(5,5'-Dibromo-2'-chloro-4,4'-bipyridinyl-2-yl)benzaldehyde

Le composé **153** cristallise dans le groupe d'espace *P*-1, avec une molécule par unité asymétrique. Les distances et les angles des liaisons intramoléculaires ont des valeurs communes.<sup>92</sup> L'angle dièdre entre les noyaux pyridiniques est de  $65.77(5)^{\circ}$ , la distance intramoléculaire Br1...Br2 est beaucoup plus grande (4,9549(3) Å) que deux fois le rayon de van der Waals du brome (1.85Å)<sup>124</sup>; le benzaldéhyde et le noyau pyridinique adjacent sont presque coplanaires (l'angle dièdre est de 8,37(9)°). Le groupement aldéhyde est désordonné en deux orientations coplanaires inégalement peuplées, avec un facteur d'occupation du conformère majoritaire B de 0,740(5). (Figure 76). Pour comprendre ce désordre subi par la fonction aldéhyde, nous avons analysé les différentes interactions intermoléculaires par la méthode PIXEL.<sup>91</sup>



**Figure 76** : La structure cristalline de la molécule **153**, montrant le désordre conformationnel du groupement aldéhyde (les liaisons C=O et C-H pour le conformère minoritaire (A) sont indiquées par des pointillés). Les ellipsoïdes de déplacement atomique correspondent à une probabilité de 50%.

<sup>&</sup>lt;sup>124</sup> Bondi, A. J. Phys. Chem., **1964**, 68, 441-451.
En raison du désordre de l'aldéhyde en deux conformations différentes, cette analyse énergétique a été effectuée sur deux structures de cristaux hypothétiques, dont chacun se construit d'une seule conformation moléculaire (A et B pour les conformations minoritaire et majoritaire, respectivement). Le Tableau 6 présente les énergies d'interactions intermoléculaires obtenues pour ces deux conformations.

### Interactions $\pi - \pi$

Pour les deux conformères, la plus forte interaction est de type  $\pi$ – $\pi$  (Tableau 7) au sein d'une paire de molécules liées par un centre d'inversion à travers leurs noyaux pyridiniques halogénés (Figure 77). Comme la décomposition énergétique le montre (entrée 1, Tableau 6), cette première interaction est caractérisée par une importante contribution coulombienne, complétée par un terme de dispersion encore plus fort, conduisant à une énergie d'interaction totale près de quatre fois celle connue pour le dimère benzénique.<sup>125</sup> Cette forte interaction  $\pi$ – $\pi$  se traduit par une courte distance interplanaire avec un faible angle de glissement des noyaux aromatiques inférieur à 20° (18.1°). Dans cet arrangement moléculaire particulier, deux contacts C3-H3…Cl1 (-x,-y,1-z) sont en orientations géométriques favorables (Tableau 8), avec la direction de la liaison CH pointant vers l'atome d'halogène (Figure 77).<sup>126</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>125</sup> Gavezzotti, A. J. Chem. Theory. Comput. 2005, 1, 834-840.

<sup>&</sup>lt;sup>126</sup> Desiraju, G. R.; Steiner, T. (**1999**). *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, 1<sup>st</sup> ed. New York: Oxford University Press Inc.

entrée	D	symétrie.	Coul.	pol.	disp.	rép.	tot B	tot. A
1	7.358	-x,-y,1-z	-21	-8.1	-53.3	36.3	-46.2	-45.9
2	9.136	-x,-y,2-z	-23.2	-8.6	-64.5	56.8	-39.5	-31.6
3	6.785	-x,1-y,2-z	-12	-4.1	-66.9	43.6	-39.5	-40.1
4	8.191	-x,1-y,1-z	-4	-1.3	-28.3	13.3	-20.3	-20.6
5	12.021	-1-x,-y,2-z	-7.7	-2.6	-22.7	15	-18	-13.7
6	8.239	1-x,1-y,2-z	-6	-2.1	-20.3	12	-16.4	-16.3
7	13.153	x,y,-1+z	-8.3	-3.7	-13.3	11.9	-13.5	-9.1
8	13.153	x,y,1+z	-8.3	-3.7	-13.3	11.9	-13.5	-9.1
9	7.576	-1+x,y,z	-5.7	-2.2	-19.2	16.5	-10.6	-11.4
10	7.576	1+x,y,z	-5.7	-2.2	-19.2	16.5	-10.6	-11.4
11	10.222	1-x,1-y,1-z	-9.4	-3.8	-18.5	22.4	-9.2	-9
12	9.855	-1+x,-1+y,z	0.3	-2.8	-14	9.7	-6.9	-8.3
13	9.855	1+x,1+y,z	0.3	-2.8	-14	9.7	-6.9	-8.3
14	11.11	1-x,-y,1-z	-0.6	-0.3	-6.1	1.7	-5.3	-5.4
15	8.463	x,-1+y,z	0.6	-0.1	-2.3	0	-1.9	-2.2
16	8.463	x,1+y,z	0.6	-0.1	-2.3	0	-1.9	-2.2
17	15.683	-1+x,y,1+z	-3.4	-1.5	-5.2	8.6	-1.5	-2.7

**Tableau 6 :** Energies d'interaction intermoléculaires au sein des paires de molécules (la molécule de référence est (x, y, z)). D(Å) est la distance entre les centres de masse des deux molécules au sein d'une paire de molécules; **coul., pol., disp., rép.** sont respectivement les contributions d'énergies coulombienne, de polarisation, de dispersion et de répulsion aux énergies d'interaction totales des conformères A et B (tot. A et tot. B). Les énergies sont exprimées en kJ.mol<sup>-1</sup>.

**Tableau 7 :** Interactions  $\pi$ - $\pi$  et autres contacts, Cg1, Cg2 et Cg3 sont les barycentres des noyaux N1C2-C6, N7C8-C12, et C13-C18, respectivement. **d** est la distance entre les barycentres,  $\theta$  est l'angle formé entre le vecteur inter-barycentres et la normale à l'un des cycles (angle de glissement), **x** est la distance moyenne entre les plans des deux barycentres voisins.

(2) 3.524						
	0(8) 18.1					
(2) 3.325	5(9) 19.9					
(1) 3.202	3(7) 29.9					
(1) 3.534	0(8) 38.2					
(2) 3.686	5(8) 43.8					
(2) 2.887	5(9) 56.4					
Code de symétrie: (i) -x, -y, 1-z; (ii) -x, -y, 2-z; (iii) -x, 1-y, 2-z; (iv) -x, 1-y, 1-z; (v) -1-x, -y, 2-z.						
	$7(2)$ $3.325$ $5(1)$ $3.202$ $5(1)$ $3.5340$ $4(2)$ $3.686$ $9(2)$ $2.887$ $\overline{x}, -y, 2-z;$ (iii) $-x, 1-y, 2-z;$ (	$7(2)$ $3.3255(9)$ $19.9$ $5(1)$ $3.2023(7)$ $29.9$ $5(1)$ $3.5340(8)$ $38.2$ $4(2)$ $3.6865(8)$ $43.8$ $9(2)$ $2.8875(9)$ $56.4$ $\overline{x, -y, 2-z; (iii) -x, 1-y, 2-z; (iv) -x, 1-y, 1-z; (v) -1-x, x}$				



**Figure 77** : 1<sup>ère</sup> interaction  $\pi$ - $\pi$  (Tableau 6) avec une énergie d'interaction de -46.2 kJ.mol<sup>-1</sup>

D-H	Н…А	D····A	D-H…A
0.95	2.62	3.269(3)	126
0.05	2.66	2 244(2)	120
0.95	2.00	5.244(2)	120
0.95	2.72	3.530(3)	144
0.95	2.82	3.470(3)	126
0.95	2.95	3.870(1)	162
2 ('') 1			1
y, 2-z; (11) x, y, z-1;	(111) x, y, 1+z; (1v)	1-x, 1-y, 2-z; (v) -x,	-y, 1-z.
	D-H 0.95 0.95 0.95 0.95 0.95 0.95 0.95 v, 2-z; (ii) x, y, z-1;	D-H       H···A         0.95       2.62         0.95       2.66         0.95       2.72         0.95       2.82         0.95       2.95         v, 2-z; (ii) x, y, z-1; (iii) x, y, 1+z; (iv) 1	D-H         H…A         D…A           0.95         2.62         3.269(3)           0.95         2.66         3.244(2)           0.95         2.72         3.530(3)           0.95         2.82         3.470(3)           0.95         2.95         3.870(1)

Tableau 8 : Géométrie des liaisons hydrogène (Å,°)

Deux autres interactions  $\pi$ - $\pi$  dont l'énergie est légèrement plus faible lient les molécules voisines autour de centres d'inversion (entrées 2 et 3, Tableau 6). Dans ce cas, l'empilement implique le benzaldéhyde et le noyau pyridinique auquel il est lié; dans la première de ces deux paires moléculaires les deux noyaux benzaldéhydes sont décalés d'un angle  $\theta$ =19,9° (Figure 78). Une liaison hydrogène (LH) C9H9...O19B est également présente pour le conformère B mais est absente pour le conformère A (Figure 79), la différence d'énergie étant d'environ 7.9 kJ.mol<sup>-1</sup> en faveur de la conformation majoritaire B. Il faut noter que la présence de cette liaison hydrogène est associée à une énergie deux fois plus grande de la partie coulombienne de l'énergie d'interaction. Pour la deuxième paire moléculaire (Figure 80) aucune différence particulière n'a été trouvée entre les deux conformères, les deux noyaux benzaldéhydes sont décalés d'un angle  $\theta$ =29,9°. Dans chaque cas, l'atome Br2 semble être situé entre H14 et H15 sans établir d'interaction forte (les distances H…Br sont assez longues, 3,3-3,4Å), ce qui induit probablement l'angle dièdre (65,78°) entre les deux noyaux pyridiniques en raison d'interactions stériques. Ces trois premières fortes interactions  $\pi$ - $\pi$ construisent un réseau de plans parallèles au plan (100) où les molécules sont fortement liées (Figure 81).



**Figure 78** :  $2^{\text{ème}}$  interaction  $\pi - \pi$  (Tableau 6) dans le conformère B avec une énergie d'interaction de -39,5 kJ.mol<sup>-1</sup>. Notons l'existence d'une liaison hydrogène entre O19B et H9.



**Figure 79 :**  $2^{\text{ème}}$  interaction  $\pi - \pi$  (Tableau 6) dans le conformère A avec une énergie d'interaction de -31,6 kJ.mol<sup>-1</sup>. Notons l'absence de la liaison hydrogène entre O19A et H9.



**Figure 80 :**  $3^{\text{ème}}$  interaction  $\pi - \pi$  (Tableau 6) dans le conformère B avec une énergie d'interaction de -39,5 kJ.mol<sup>-1</sup>.



**Figure 81** : Diagramme structural montrant le plan (100); les trois premières interactions  $\pi$ - $\pi$  les plus fortes sont indiquées en pointillés (i) -x, -y, 1-z; (ii) -x, -y, 2-z; (iii) -x, 1-y, 2-z.

L'interaction suivante (entrée 4, Tableau 6) (Figure 82) est de type  $\pi$ - $\pi$  entre une paire de noyaux pyridiniques. Toutefois, ces deux noyaux sont sensiblement éloignés avec un angle de glissement  $\theta$ =43,8°, il semble que cette interaction puisse impliquer seulement les liaisons N7-C12-C11-Br2 plutôt que les noyaux entiers. Contrairement à la plus forte interaction  $\pi$ - $\pi$  signalée précédemment, cette interaction a notamment une très faible contribution coulombienne, mais participe également à la cohésion des plans moléculaires (100).



**Figure 82:** 4<sup>ème</sup> interaction (Tableau 6) dans le conformère B au sein d'une paire des noyaux pyridiniques avec une énergie d'interaction de -20.3 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Ensuite, (entrée 5, Tableau 6) (Figure 83) une interaction concerne deux groupements benzaldéhydes, reliant des plans moléculaires adjacents le long de la direction [100]; d'une manière encore plus prononcée que dans le cas précédent, les deux noyaux sont extrêmement décalés, il n'y a pas de chevauchement de nuage électronique  $\pi$  qui puisse être invoqué. Cependant, la proximité des deux molécules entraîne une contribution de dispersion importante; dans le cas du conformère A où l'atome d'oxygène du groupement aldéhyde est plus proche du noyau aromatique voisin, un terme Coulombien défavorable s'ajoute, provenant probablement de la proximité de l'atome d'oxygène électronégatif et du nuage des électrons  $\pi$  aromatiques.



**Figure 83 :**  $5^{\text{ème}}$  interaction  $\pi - \pi$  (Tableau 6) entre deux groupements benzaldéhydes dans le conformère B avec une énergie d'interaction de -18 kJ.mol<sup>-1</sup>.

L'interaction intermoléculaire suivante implique un contact CH-aromatique…N (entrée 6, Tableau 6), formant un motif  $R_2^2(6)$ ;<sup>127</sup> la décomposition de l'énergie montre un caractère essentiellement dispersif avec une partie coulombienne réduite, liée au fait que les distances interatomiques H…N sont grandes (Tableau 8). Les prochaines paires moléculaires (entrées 7 et 8, Tableau 6) sont caractérisées par deux liaisons hydrogènes C12H12 aromatique…O19B et C15H15...N7 formant un motif  $R_2^2(8)$  dans le conformère B et ont une forte énergie coulombienne; cependant dans le conformère A où l'aldéhyde est tourné de 180°, seule la liaison hydrogène C15H15...N7 qui contribue à la cohésion dans le plan (100) grâce au motif  $C_1^1(11)$  est présente ce qui induit une diminution de l'énergie de stabilisation du conformère A d'environ 4.4 kJ.mol<sup>-1</sup> par rapport au conformère B.

### Interactions halogène-halogène

Les dernières paires moléculaires avec des énergies d'interaction autour de -10 kJ.mol<sup>-1</sup> (entrées 9, 10 et 11 Tableau 6) impliquent des contacts homo et hétéro halogène-halogène qui participent aussi à la cohésion entre les plans (100).

<sup>&</sup>lt;sup>127</sup> Le motif présente la géométrie des liaisons hydrogènes. X = R pour un motif cyclique des liaisons et X = C pour une chaine des liaisons. a = nombre d'accepteurs (O, N, Cl, Br,...), d = nombre de donneurs (C-H) et n est le nombre d'atome dans le motif, est le degré du motif. Pour plus d'informations voir : Etter, M. C. ; MacDoonald, J. *Acra Cryst.* **1990**, *B46*, 256-262. Bernstein, J. ; Davis, R. E. ; Shimoni, L. ; Chang, N,-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555-1573.

La première interaction halogène-halogène (entrée 9 et 10, Tableau 6) est une homointeraction Br1...Br2 de type II<sup>96</sup> où les deux sphères de van der Waals s'interpénètrent, la liaison C11-Br2 pointant vers Br1 (Figure 84). Dans un tel arrangement géométrique, un trou positif sigma ( $\delta^+$ ) de Br2 pointe vers la couronne négative du Br1. Selon le Tableau 6 on peut constater que, en comparaison avec les liaisons hydrogènes précédentes, ces interactions impliquant les halogènes montrent plus de contributions de dispersion et de répulsion, et moins de contributions d'énergie coulombienne et de polarisation.



**Figure 84** : Interaction homo halogène-halogène (entrée 9 et 10, Tableau 6) avec une énergie d'interaction =  $-10.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Les atomes d'halogène sont représentés par des sphères ayant le rayon de van der Waals de l'atome correspondant.

Pour les deux conformères A et B, une hétéro-interaction halogène...halogène encore plus faible entre un brome et un chlore est également présente (entrée 11, Tableau 6), la liaison C5Br1 pointant par un trou positif sigma ( $\delta^+$ ) du Br1 vers la couronne négative de Cl1, donc aussi de type II (Figure 85). L'énergie induite par cette interaction est plus faible (-4.6 kJ.mol<sup>-1</sup>, soit 9,2 kJ.mol<sup>-1</sup> pour deux interactions) par rapport à l'énergie d'interaction halogène précédente Br...Br (-10.6 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Cette liaison hétéro halogène-halogène pourrait être plus forte dans le cristal que ce qui est montré dans cette analyse énergétique. Cette liaison C5Br1...Cl1 pourrait être renforcée par la polarisation du Br1 en présence de l'interaction Br1...Cl1-Br2, en raison du phénomène de coopérativité des liaisons halogènes.<sup>128</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>128</sup> Alkorta, I.; Blanco, F.; Elguero, J. Struct. Chem. 2009, 20, 63-71



**Figure 85** : Interaction hétéro halogène-halogène (énergie d'interaction =  $2 \times 4.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (Tableau 6)). Les atomes d'halogène sont représentés par des sphères ayant le rayon de van der Waals de l'atome correspondant.

La plupart des autres paires moléculaires faiblement liées ne présentent pas de caractéristiques claires et impliquent des molécules éloignées par rapport à la molécule de référence à l'exception d'un contact interatomique dans le conformère B entre Cl1 et O19B (entrée 17, Tableau 6) avec une distance (3.033(2) Å) inférieure à la somme des rayons de van der Waals, où les deux sphères de van der Waals s'interpénètrent avec la direction de la liaison C8-Cl1 pointant vers l'atome d'oxygène O19B chargé négativement (Tableau 10, Figure 86). Ce contact est caractérisé par une contribution de répulsion relativement importante, ce qui rend le conformère A plus stable dans cette situation particulière, bien que les énergies invoquées soient extrêmement faibles.

Tableau 9 : Interactions C-X…X'-C' (Å,°) où X,X' = Br,Cl

С-Х…Х'-С'	C-X	Х'-С'	XX'	C-XX'	ХХ'-С'
$C5-Br1\cdots(Br2-C11)^i$	1.889(2)	1.886(2)	3.5473(3)	108.83(5)	174.79(5)
C5-Br1(Cl1-C8) <sup>ii</sup>	1.889(2)	1.746(2)	3.4730(5)	162.92(5)	101.62(6)

Symétries : (i) 1+x, y, z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z.

C-Cl····O=C'	C-Cl	O=C'	Cl0	C-Cl0	ClO=C'
C8-Cl1…	1.889(2)	1.170(3)	3.033(2)	169.16(7)	132.6(2)
(O19B=C19B) <sup>i</sup>					

Tableau 10 : Interaction C-Cl···O=C' (Å,°) dans le conformère B.

Symétrie: (i) -1+x, y, 1+z.



Figure 86 : Interaction C8-Cl1…O19B=C19B (-1+x, y, 1+z) dans le conformère B.

D'après l'analyse précédente, le conformère B fait intervenir des interactions intermoléculaires plus stabilisantes que la conformation A. Ces interactions impliquent deux liaisons hydrogène LH1 (entrée 2, Tableau 6) et LH2 (entré 7, Tableau 6) qui sont présentes dans le conformère B mais absentes dans le conformère A (Figure 87) avec une énergie de - 12,3 kJ.mol<sup>-1</sup> diminuant ainsi l'énergie totale du conformère B et le rendant plus stable par rapport au conformère A ( $\sum E_{total}(B) < \sum E_{total}(A)$ ). Ceci est en cohérence avec la population observée entre ces deux conformères dans l'échantillon étudié, et qui a montré qu'il y a plus de molécules avec la conformation B de la fonction aldéhyde par rapport à la conformation A.



Figure 87 : Liaisons hydrogène LH1 et LH2, présentes dans le conformère B et absentes dans le conformère A.

# III.3.2. Molécule 159 : 5,5'-Dibromo-2,2'-bis-(4-méthylsulfanyl-phényl)-4,4'bipyridine

Le composé **159** cristallise dans le groupe d'espace *C2/c*, avec une demi-molécule par unité asymétrique. La molécule se trouve sur l'axe de symétrie cristallographique d'ordre 2, l'angle dièdre entre les deux noyaux pyridinyles est de 85.43 (4) ° (Figure 88), conduisant à une distance intramoléculaire Br1...Br1 (1-x, y, 3/2-z) (4,2745 (4) Å) plus courte que la distance correspondante trouvée pour la bipyridine **153**, mais supérieur à deux fois le rayon de van der Waals du brome (1.85Å).<sup>122</sup> Les atomes C14 et S13 sont dans le plan du noyau phényle (C11-C10-S13-C14 =- 0.1 (2) °), et ce dernier fait un angle dièdre de 19,88 (9) °avec le noyau pyridinyle avec lequel il est lié.

Les interactions intermoléculaires ont été analysées par la méthode PIXEL. Le Tableau 11 présente les énergies d'interactions intermoléculaires pour tous les couples moléculaires avec une énergie inférieure à -1.0 kJ.mol<sup>-1</sup>.



Figure 89: La structure moléculaire du composé 159, Les ellipsoïdes de déplacement atomique correspondent à une probabilité de 50%. Les labels atomiques sont donnés pour l'unité asymétrique.

On peut constater que ce composé forme des colonnes moléculaires infinies parallèles à l'axe cristallographique [010] où les molécules sont étroitement liées (entrée 1, l'énergie d'interaction intermoléculaire est égale à -60,0 kJ.mol<sup>-1</sup>). Cette interaction est caractérisée par une interaction  $\pi$ – $\pi$  (Tableau 12) entre les noyaux phénylique et pyridinique, C14H14B... $\pi$ (C9 (x, -1 + y, z)) mais également par un contact C3H3...Br1 (1-x, -1 + y, 3/2z) (Tableau 13) (Figure 89). Cette interaction moléculaire particulière est caractérisée par une contribution de dispersion très importante, qui peut être due à la proximité du nuage des électrons  $\pi$  du noyau pyridinique avec l'atome Br1 (x, -1 + y, z) polarisable (...C3Br1 (x, -1 + y, z) = 4,256 (2) Å; C3...Br1-C5 (x, -1 + y, z) = 85.96 (6) °).

**Tableau 11** : Energies d'interaction intermoléculaire au sein de paires de molécules. La molécule de référence est construite à partir de (x, y, z) et l'opération de symétrie (1-x, y, 3/2-z). **D**(Å) est la distance entre les centres de masse des deux molécules au sein d'une même paire de molécules; **coul., pol., disp., rép.** sont respectivement les contributions d'énergies coulombienne, de polarisation, de dispersion et de répulsion à l'énergie d'interaction totale (tot.). Les énergies sont exprimées en kJ.mol<sup>-1</sup>.

entrée	D	symétrie.	Coul.	pol.	disp.	rép.	tot
1	5.978	x,-1+y,z	-22.1	-11.1	-77.8	50.9	-60
2	12.442	-0.5+x,-0.5-y,-0.5+z	-22.8	-9.2	-56.4	46.2	-42.2
3	8.89	x,-y,-0.5+z	-6	-5.1	-52.8	37.3	-26.6
4	10.105	x,1-y,-0.5+z	-15.7	-6.3	-32	30.4	-23.7
5	11.923	0.5+x,0.5-y,0.5+z	-7.4	-3	-13.6	9.8	-14.2
6	18.082	0.5-x,0.5+y,1/2-z	-3.9	-3.1	-10	9.8	-7.2
7	18.082	-0.5+x,0.5+y,-1+z	-3.9	-3.1	-10.1	9.8	-7.2
8	15.457	-0.5+x,-1.5-y,-0.5+z	1.3	-2.4	-17.7	11.9	-6.9
9	11.288	x,-1-y,-0.5+z	-2.5	-0.2	-2.7	0	-5.4
10	11.956	x,-2+y,z	-0.5	0	-0.8	0	-1.4



**Figure 89:**  $1^{\text{ère}}$  interaction  $\pi$ - $\pi$  avec une énergie d'interaction de -60.0 kJ.mol<sup>-1</sup>.

**Tableau 12 :** Interactions  $\pi$ - $\pi$ . Cg1, Cg2 sont les barycentres des noyaux N1C2-C6, C7-C12, respectivement. **d** est la distance entre les barycentres, **\theta** est l'angle formé entre le vecteur interbarycentre et la normale à l'un des cycles (angle de glissement), **x** est la distance moyenne entre les plans des deux barycentres voisins.

Groupe 1/Groupe 2	<b>d</b> (Å)	<b>θ</b> (°)	<b>x</b> (Å)
Cg2 / Cg1 <sup>i</sup>	4.9384(11)	52.0 - 32.2	4.1809(8) - 3.0381(7)
$Cg2$ / $Cg2^{ii}$	4.9236(11)	42.4 - 42.4	3.6380(8) - 3.6380(8)
Cg1 / Cg2 <sup>iii</sup>	4.1855(11)	45.8 - 29.2	3.6528(7) - 2.9191(8)

Code de symétrie : (i) x, -1+y, z; (ii) 1/2-x, -1/2-y, 1-z; (iii) 1-x, -y, 1-z

D-H…A	D-H	H…A	D····A	D-H…A
$C3-H3\cdots Br1^{1}$	0.95	3.02	3.919(2)	158
С14-Н14В…π(С9 <sup>іі</sup> )	0.98	2.70	3.553(3)	146
С14-Н14С…π(С7 <sup>ііі</sup> )	0.98	2.76	3.639(3)	150
C14-H14A…Br1 <sup>iv</sup>	0.98	3.00	3.976(2)	172
C6-H6…N1 <sup><math>v</math></sup>	0.95	2.56	3.324(2)	138
C9-H9S13 <sup>vi</sup>	0.95	2.90	3.850(2)	175

**Tableau 13 :** Géométrie des liaisons hydrogène (Å,°)

Code de symétrie: (i) 1-x, -1+y, 3/2-z; (ii) x, -1+y, z; (iii) 1/2-x, -1/2-y, 1-z; (iv) -1/2+x, -1/2-y, -1/2+z; (v) 1-x, 1-y, 1-z; (vi) 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z.

Ces colonnes voisines interagissent entre elles à travers une interaction  $\pi$ - $\pi$  légèrement plus faible entre les noyaux pyridiniques impliquant les interactions C14-H14C... $\pi$  (C7 (1/2-x, -1/2-y, 1-z)) et C14-H14A...Br1 (-1 / 2 + x, -1/2-y, -1 / 2 + z) (Tableau 11, entrée 2) (Figure 90), formant des plans moléculaires (-101) infinis (Figure 91).



**Figure 90 :** 2ème interaction  $\pi$ - $\pi$  impliquant des interactions H...Br et H... $\pi$  avec une énergie d'interaction de -42,2 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Les interactions présentées dans les entrées 5 et 8, Tableau 11 participent également à la cohésion interne des colonnes moléculaires. La première (entrée 5, Tableau 11) est caractérisée par deux contacts cristallographiquement équivalents, C5-Br1...S13 (1 / 2 + x, 1/2-y, 1 / 2 + z), bien que la distance Br...S (3.8173 (6) Å) soit légèrement plus grande que la somme des rayons de van der Waals correspondants, ( $R_{vdW}$  (Br) = 1.85A,  $R_{vdW}$  (S) = 1.80Å)<sup>122</sup>, ces atomes montrent une orientation mutuelle favorable, avec le trou sigma positif de l'atome d'halogène pointant vers l'une des paires libre du soufre (C5-Br1...S13 = 170,72

(5) °). A ce stade, une recherche sur la base de données CSD "Cambridge Structural Database"<sup>129</sup> sur les contacts intermoléculaires Br...S révèle un pic centré à 3.9Å sur la fonction de distribution de contacts normalisés<sup>130</sup> (Figure 92). Ainsi, bien que cette distance soit légèrement plus grande que la somme des rayons de van der Waals du brome et de soufre, elle correspond à une relation géométrique et statistique privilégiée entre ces deux atomes. Les diagrammes de dispersion des angles C-Br...S et Br...S-Cg (Cg est le centre de gravité des atomes S, X et Y du fragment SXY) par rapport à la distance Br...S montrent que, plus la distance Br...S augmente, plus les intervalles observés pour ces angles s'élargissent (Figure 93 et 94). Plus précisément, pour l'angle C-Br...S des angles de contacts observés, il y à d'abord un élargissement rapide lorsque la distance Br...S augmente de 3,3 Å à 3,6 Å, puis l'élargissement continue lentement. A la distance de contact C5-Br1...S13 observée dans la molécule 159 (ce qui correspond presque au pic à 3,9Å dans la courbe des distribution des contacts Figure 91), l'intervalle de l'angle C-Br...S est de 60 ° à 180°; ainsi, ce contact n'est pas directionnel, le trou sigma positif de l'atome de brome n'étant pas systématiquement orienté vers l'atome de soufre. Pour l'angle Br...S-Cg, l'intervalle observé est d'environ 80 ° à 180 ° pour les distances les plus courtes, et environ 0 ° à 180 ° pour les distances Br...S supérieures à 5,6Å. Ainsi, d'après cette recherche CSD, il semble que l'orientation observée du contact C5-Br1...S13 dans le composé 159 avec le trou sigma du brome pointant vers la paire libre de soufre résulte plutôt d'une coïncidence induite par l'empilement que de l'anisotropie de la densité électronique autour des atomes de brome et de soufre. En outre, la situation au sein de la structure actuelle est particulièrement ambigüe, les deux molécules impliquées dans ce contact Br...S interagissent plus particulierement avec deux autres molécules (codes de symétrie: 1-x, 1 + y, et 1 3/2-z / 2 + x, -1/2-y, 1 / 2 + z) par deux interactions plus fortes (entrées 1 et 2, Tableau 11).

<sup>&</sup>lt;sup>129</sup> Allen, F. H. Acta Cryst. **2002**, *B58*, 380–388.

<sup>&</sup>lt;sup>130</sup> Gavezzotti, A. J. Appl. Cryst. **2010**. 43, 429-433.



**Figure 91**: Diagramme structural montrant le plan (-101); les interactions  $\pi$ - $\pi$  et H3...Br1 sont indiquées en pointillés. Codes de symétrie: (i) x, y, z; (ii) x, -1+y, z; (iii) 1-x, -1+y, 3/2-z; (iv) 1/2-x, -1/2-y, 1-z; (v) -1/2+x, -1/2-y, -1/2+z.



Figure 92: Fonction de distribution de contact Br...S intermoléculaires extrait de la CSD.



Figure 93: Diagramme de dispersion de l'angle (°) C-Br...S en fonction de la distance Br...S (Å), extrait de la CSD



Figure 94 Diagramme de dispersion de l'angle (°) Br...SC<sub>g</sub> en fonction de la distance Br  $\cdots$  S (Å), extrait de la CSD.

L'interaction (entrée 8, Tableau 11) implique le contact entre le carbone méthylique C14 et un hydrogène aromatique H1, C14...H11 (1/2-x, -3/2-y ,1-z) (Figure 95). La contribution principale à cette interaction est de nature dispersive, provenant de la proximité des cycles benzéniques.

Toutes les autres interactions présentées dans le Tableau 11 assurent la cohésion entre plans moléculaires (-101) adjacents. La plus forte interaction (entrée 3, Tableau 11), correspond à une interaction  $\pi$ - $\pi$  impliquant la moitié de la molécule à travers le noyau pyridinique et phényle (Tableau 12) (Figure 96). Contrairement aux deux premières interactions  $\pi$ - $\pi$  déjà mentionnées, cette interaction particulière a des contributions de Coulomb et de polarisation relativement faibles avec un terme de dispersion important.



Figure 95 : Interaction entrée 8, Tableau 11, avec une énergie de -6,9 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Dans les deux premiers cas, les interactions CH... $\pi$ , et Br également contribuent à l'énergie totale. En comparaison avec la 4<sup>ème</sup> interaction (entrée 4, Tableau 11), et qui présente deux liaisons hydrogènes cycliques R<sub>2</sub><sup>2</sup>(6) C6-H6...N1 (1-x ,1-y ,1-z) (Figure 97), la somme de la contribution de Coulomb et de la polarisation est presque deux fois plus grande que celle qui correspond à la 3<sup>ème</sup> interaction (entrée 3, Tableau 11) avec un faible terme de dispersion. L'atome d'hydrogène aromatique H9 est impliqué dans une liaison hydrogène avec l'atome de soufre C9-H9...S13 (1/2-x, 1 / 2 + y, 1/2-z) (Tableau 13), conduisant à quatre contacts par molécule (Tableau 11, les entrées 6 et 7). Les deux dernières interactions (entrées 9 et 10, Tableau 11) sont des interactions secondaires qui impliquent des molécules éloignées.



**Figure 96** :  $3^{\text{ème}}$  interaction  $\pi - \pi$  avec une énergie de -26,6 kJ.mol<sup>-1</sup>.



**Figure 97** :  $4^{\text{ème}}$  interaction avec une énergie de -23,7 kJ.mol<sup>-1</sup> présente deux liaisons hydrogènes H...N formant un cycle  $R_2^{-2}(6)$ .

Nous avons tenu compte de toutes ces interactions pour calculer l'énergie de cohésion à partir de la méthode Pixel. Cette énergie calculée sur toutes les paires de molécules se trouvant dans une zone du cristal de 22Å de rayon autour d'une molécule centrale atteint -198.1 kJ.mol<sup>-1</sup> ce qui est nettement supérieur à la valeur correspondante obtenue dans un calcul similaire effectué sur le composé **153** (-135.0 kJ.mol<sup>-1</sup>). Ceci est conforme à la plus grande température de fusion mesurée pour **159** (215-216 °C) par rapport à celle mesurée pour **153** (170-171 °C).

# **IV. Conclusion**

Nous avons développé une procédure simple et originale pour la synthèse de dérivés 4,4'-bipyridines polyhalogénées basée sur la lithiation de dihalogénopyridines. Le mécanisme de la réaction a été étudié par l'isolement et la caractérisation de plusieurs produits secondaires obtenus à l'issue de cette réaction. La méthodologie adoptée a été ensuite appliquée à la synthèse d'une panoplie de bipyridines 4,4' fonctionnalisables comportant des atomes de chlore, de brome et aussi d'iode. Dans certains cas, nous avons pu isoler des bipyridines ayant une connectivité 3,4' et 2,4'. Quelques 4,4'-bipyridines synthétisées ont été fonctionnalisées par couplages organométalliques croisés et par double amination cyclisante. La plupart des produits synthétisés ont été caractérisés par DRX qui a permis notamment de mettre en évidence des interactions halogènes spécifiques et de comprendre le mécanisme d'empilement.

V. Partie expérimentale

### V.1 Indications générales

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'argon. La diisopropylamine a été distillée sur CaH<sub>2</sub> et stockée sous argon sur KOH pour une période maximale d'une semaine. Le tétrahydrofurane (THF) a été distillé sur sodium / benzophénone et conservé sur du sodium. Les autres réactifs et solvants utilisés, tels que le DMF et le toluène, sont des produits commerciaux. Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil Totoli. Les analyses RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ont été effectuées sur un appareil Bruker AMX-400, AC-200 ou AC-250. Les solvants deutérés utilisés pour la RMN sont le chloroforme CDCl<sub>3</sub> et le DMSO-*d*6. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm). Les constantes de couplage J sont exprimées en Hz. Les spectres de masse avec impact électronique (MS-IE) ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Shimadzu QP 2010. La CCM a été effectuée sur des plaques de gel de silice et visualisées avec une lampe UV (254 nm). Les chromatographies sur colonne ont été réalisées sur gel de silice (granulométrie 70-230Å).

#### V.2 Métallation par LDA.

Dans un tricol, sous atmosphère d'argon, on introduit la diisopropylamine (0,15 mL, 1.05 mmol) fraichement distillée et 6 mL de THF anhydre. Une solution de *n*-BuLi (1,6 M dans l'hexane) (0.66 mL, 1.05 mmol) est additionnée goutte à goutte à la solution à -40°C et après 5 min d'agitation, la 5-bromo-2-chloropyridine **21** (192 mg, 1 mmol) solubilisée dans 4 mL de THF anhydre est ajoutée lentement à la solution de LDA. Après l'addition, le mélange est agité à -40°C pendant 1h. La température est amenée à -78°C et une solution d'iode (254 mg, 1 mmol) dans 4 mL de THF est additionnée lentement. Après l'addition, la solution est ramenée à t.a et après 1h, la température est ramenée à -78°C et la réaction est hydrolysée avec une solution H<sub>2</sub>O/THF (1/40). La solution est traitée par une solution aqueuse saturée de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à température ambiante. Après extraction à l'AcOEt, séchage sur MgSO<sub>4</sub> et concentration, les produits sont purifiés sur gel de silice (AcOEt/hexane : 5/95). On obtient 69 % de **76** et 9% de **129**.



5,5'-Dibromo-2,2'-dichloro-4,4'-bipyridine: 76

pf: 163-165°C.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.23 (s, 2H, H<sub>3,3'</sub>), 8.65 (s, 2H, H<sub>6,6'</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 118.9, 125.0, 148.2, 150.7, 152.2.

SM (EI) *m*/*z* 382 (M<sup>+</sup>, 70), 303 (100), 222 (55).

SMHR m/z calculée pour  $C_{10}H_5N_2Br_2Cl_2$ : 384.8145, trouvée: 384.8147 (MH)<sup>+</sup>.



### 5-Bromo-2,2'-dichloro-4,4'-bipyridine : 129

pf: 132-134°C.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.31 (m, 2H, H<sub>3',5'</sub>), 7.40 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 8.55 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.64 (s, 1H, H<sub>6</sub>).

RMN<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 118.4, 122.1, 123.9, 125.3, 147.5, 148.4, 150.2, 151.0, 152.1, 152.5.

MS (EI) *m*/*z* 303 (M<sup>+</sup>, 100), 269 (35), 188 (15).

SMHR m/z calculée pour C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>BrCl<sub>2</sub>: 304.9062, trouvée: 304.9086 (MH)<sup>+</sup>.



## (2-Chloro-pyridin-4-yl)-diisopropyl-amine : 130a

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1.3 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H, H<sub>8</sub>), 3.92 (m, *J* = 6.8 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 6.55 (m, 2H, H<sub>3,5</sub>), 7.89 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, H<sub>6</sub>). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  20.3; 47.2; 107.7; 108.5; 148.5; 151.9; 154.3. MS (EI) m/z 197 (M<sup>+</sup>, 70), 155 (100), 212 (20). SMHR m/z calculée pour C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Cl: 213.1153, trouvée: 213.1143 (MH)<sup>+</sup>.



# (6-Chloro-pyridin-3-yl)-diisopropyl-amine : 130b

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1.22 (d, *J* = 6.5 Hz, 12H, H<sub>8</sub>), 3.76 (m, *J* = 6.6 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 7.10 (m, 2H, H<sub>4,6</sub>), 7.97 (s, 1H, H<sub>6</sub>). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  21.0, 47.6, 123.3, 127.1, 138.9, 143.2. MS (EI) m/z 197 (M<sup>+</sup>, 60), 155 (100), 212 (10). SMHR m/z calculée pour C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Cl: 213.1153, trouvée: 213.1139 (MH)<sup>+</sup>.



# 5'-Bromo-6,2'-dichloro-[2,4']bipyridine : 131

pf: 165-167°C.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.45 (d, J = 8 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.59 (s, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.65 (d, J = 7,6 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.82 (t, J = 8 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 8.62 (s, 1H, H<sub>4'</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 118.1, 123.1, 124.9, 126.3, 139.1, 148.9, 151.0, 151.8, 152.5, 154.6.

MS (ESI) m/z 304 (M<sup>+</sup>, 30), 223 (100), 187 (20).

SMHR m/z calculée pour  $C_{10}H_5N_2BrC_{12}Na:326.8882$ , trouvée: 326.8881 (MNa)<sup>+</sup>.

# Tableau 2:

• Entrée 2 :



# 2,5,2',5'-Tétrachloro-4,4'-bipyridine : 71

pf: 117-119°C.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.27 (s, H, H<sub>3,3'</sub>), 8.53 (s, 2H, H<sub>6,6'</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 125.0; 129.4; 144.7; 149.8; 150.0.

MS (EI) m/z 294 ( $M^+$ , 100), 257 (45), 221 (20), 186 (20).

SMHR m/z calculée pour  $C_{10}H_5N_2C_{14}$ : 294.9172, trouvée: 294.9185 (MH)<sup>+</sup>.

• Entrée 3 :



## 2,2'-Dibromo-5,5'-dichloro-4,4'-bipyridine : 137

pf: 110-112°C. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.41 (s, 2H, H<sub>3,3'</sub>), 8.52 (s, 2H, H<sub>6,6'</sub>). RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  128.6, 130.1, 140.0, 144.3, 150.2. MS (EI) m/z 382 (M<sup>+</sup>, 100), 303 (65), 222 (40), 187 (35). SMHR m/z calculée pour C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>C<sub>12</sub>N<sub>2</sub>: 382.8169, trouvée: 382.8174 (MH)<sup>+</sup>.

Entrée 4 :





2,5,2',5'-Tétrabromo-4,4'-bipyridine : 77

pf: 188-189°C. RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.37 (s, 2H, H<sub>3,3'</sub>), 8.63 (s, 2H, H<sub>6,6'</sub>). RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  119.8, 128.7, 140.9, 147.9, 152.6. MS (EI) m/z 472 (M<sup>+</sup>, 100), 391 55), 312 (45), 231 (35), 152 (50). SMHR m/z calculée pour C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>:472.7140, trouvée: 472.7142 (MH)<sup>+</sup>. • Entrée 5 :



# 2,2'-Dibromo-5,5'-diiodo-4,4'-bipyridine: 139

Point de décomposition : 75°C. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.76 (s, 2H, H<sub>3,3'</sub>), 8.89 (s, 2H, H<sub>6,6'</sub>). RMN <sup>13</sup>C (62.5 MHz, DMSO-*d*6) δ 97.4; 128.1; 141.0; 154.7; 157.3. MS (EI) m/z 566 (M<sup>+</sup>, 40), 439 (100), 312 (10), 233 (20), 152 (60).

SMHR m/z calculée pour  $C_{10}H_5Br_2I_2N_2$ : 566.6883, trouvée: 566.6899 (MH)<sup>+</sup>.

• Entrée 6 :





2,3,2',3'-Tétrachloro-4,4'-bipyridine : 141

pf: 200-201°C.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.15 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H<sub>5,5</sub>), 8.43 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H<sub>6,6</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 123.4, 129.1, 146.1, 147.2, 150.8.

MS (EI) m/z 294 (M<sup>+</sup>, 100), 259 (80), 222 (30), 186 (20).

SMHR m/z calculée pour  $C_{10}H_5Cl_4N_2$ : 294.9172, trouvée: 294.9204 (MH)<sup>+</sup>.

• Entrée 7 :



# 3-Bromo-2,2'-dichloro-4,4'-bipyridine : 143

pf: 153-155°C.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.15 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.27 (d, J = 4.5 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.36 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 8.42 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 8.53 (d, J = 4.5 Hz, 1H, H<sub>6</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 120.0, 122.1, 123.5, 123.9, 147.9, 149.1, 149.7, 150.1, 152.0, 152.8.

MS (EI) m/z 304 (M<sup>+</sup>, 100), 269 (25), 188 (15), 223 (10), 152 (15).

SMHR m/z calculée pour  $C_{10}H_6N_2BrCl_2$ : 303.9062, trouvée: 304.9079 (MH)<sup>+</sup>.

• Entrée 8 :



### 145

## 2,4,2',3'-Tétrabromo-3,4'-bipyridine : 145

pf: 106-108°C.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.13 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.65 (d, J = 5.3 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 8.28 (d, J = 5.3 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 8.47 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H<sub>6</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 124.2, 124.9, 127.4, 134.2, 137.9, 142.0, 145.4, 148.6, 149.9, 150.5.

MS (EI) m/z 472 (M<sup>+</sup>, 50), 393 (100), 312 (50), 231 (35), 152 (30).

SMHR m/z calculée pour  $C_{10}H_4Br_4N_2Na$ : 494.6960 trouvée: 494.6950 (MNa).

• Entrée 9 :



2,6,2',6'-Tétrabromo-3,4'-bipyridine : 146

pf: 208-209°C.

RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.46 (d, J = 8 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.52 (s, 2H, H<sub>3',5'</sub>), 7.61 (d, J = 8 Hz, 1H, H<sub>4</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 125, 127.3, 127.7, 133.7, 139.9, 140.2, 141.1, 141.6, 149.9. MS (EI) m/z 472 (M<sup>+</sup>, 100), 391 (20), 312 (40), 231 (25), 152 (25).

SMHR m/z calculée pour  $C_{10}H_5Br_4N_2$ : 472.7140, trouvée: 472.7133 (MH)<sup>+</sup>.

• Entrée 10 :



69

# 3,5,3',5'-Tétrachloro-4,4'-bipyridine : 69

pf: 102-104°C.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.68 (s, 4H, H<sub>2,2',6,6'</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 131.3, 140.0, 147.9.

MS (EI) m/z 294 (M<sup>+</sup>, 100), 257 (30), 222 (20).

SMHR m/z calculée pour  $C_{10}H_5Cl_4N_2$ : 294.9172, trouvée: 294.9200 (MH)<sup>+</sup>.

• Entrée 11 :



### 3,5,3',5'-Tétrabromo-4,4'-bipyridine : 148

pf: 148-150°C. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.82 (s, 4H, H<sub>2,2',6,6'</sub>). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  120.8, 146.7, 150.8. MS (EI) m/z 472 (M<sup>+</sup>, 100), 391 (25), 312 (40). SMHR m/z calculée pour C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>: 472.7140, trouvée: 472.7180 (MH)<sup>+</sup>.

• Entrée 12 :





### 3,5,3',5'-Tétraiodo-4,4'-bipyridine : 150

Point de décomposition : 230°C. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.99 (s, 4H, H<sub>2,2',6,6'</sub>). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  157.8, 156.9, 96.2. SMHR m/z calculée pour C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>I<sub>4</sub>N<sub>2</sub>: 660.6637, trouvée: 660.6626 (MH)<sup>+</sup>.

### V.3 Métallation par le t-BuLi.

Dans un tricol, sous atmosphère inerte, on introduit la 5-bromo-2-chloropyridine **21** (192 mg, 1 mmol) dans du THF (4 mL) et à -78°C on ajoute lentement le *t*-BuLi (1.67 M). La solution est ramenée à -30°C pendant 30 min puis agitée 2h à -30°C. Le mélange est refroidi à -78°C, et une solution d'iode (254 mg, 1 mmol) dans 4 mL de THF est rajoutée lentement. La

solution est ramenée à t.a et hydrolysée avec une solution aqueuse saturée de  $Na_2S_2O_3$ . Après extraction à l'AcOEt, séchage sur MgSO<sub>4</sub> et concentration, les produits sont purifiés sur gel de silice (AcOEt/Hexane : 5/95). On récupère les deux produits majoritaires **76** et **132**.



5,5'-Dibromo-2'-chloro-3,4-dihydro-1H-4,4'-bipyridin-2-one: 132

pf: 205-207°C.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d6*):  $\delta$  2.47 (dd,  $J = \mathbf{j}$ , 4.4 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 3.22 (dd, J = 16.8, 8.9 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 4.24 (dd, J = 8.9, 4.4 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6.84 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.31 (s, 1H, H<sub>7</sub>), 8.67 (s, 1H, H<sub>6</sub>), 9.66 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H<sub>1</sub>). ( $\mathbf{j}$ : Constante de couplage n'est pas calculée car le pic sort au même endroit que celui de DMSO-*d6*).

RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-*d6*): δ 36.4, 44.8, 96.6, 121.0, 123.4, 129.7, 150.1, 151.4, 152.4, 166.1.

SM (EI) : *m*/*z* 287 (M<sup>+</sup>, 100), 366 (80), 178 (45).

SMHR : m/z calculée pour C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OBr<sub>2</sub>Cl: 366.8691, trouvée: 366.8676 (MH)<sup>+</sup>.

# V.4 Couplage de Suzuki

Dans une solution de toluène dégazé (6 mL) contenant le  $Pd(PPh_3)_4$  (87 mg, 0,075 mmol) et la bipyridine **76** (575 mg, 1,5 mmol), une solution dégazée de l'acide boronique **82** (450 mg, 3 mmol) dans du méthanol (3 mL) et une solution de  $Na_2CO_3$  (636 mg, 6 mmol) dans de l'eau (3 mL) ont été ajoutées successivement. Après un chauffage de 15h à 100 °C, le mélange réactionnel a été refroidi à température ambiante, extrait à l'AcOEt et séché sur MgSO<sub>4</sub>. Après concentration, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexane / acétate d'éthyle 9/1) pour donner le composé **153** sous forme d'une poudre jaune (136 mg, 20%).

4-(5,5'-Dibromo-2'-chloro-4,4'-bipyridin-2-yl)-benzaldehyde (153)



pf: 170-171°C.

RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  10.08 (s, 1H, H<sub>13</sub>), 8.95 (s, 1H, H<sub>6</sub>), 8.67 (s, 1H, H<sub>6</sub><sup>-</sup>), 8.18 (d, J = 6.6 Hz, 2H, H<sub>8,12</sub>), 7.99 (d, J = 6.6 Hz, 2H, H<sub>9,11</sub>), 7.65 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 7.29 (s, 1H, H<sub>3</sub><sup>-</sup>). RMN <sup>13</sup>C (50MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  191.7, 155.1, 152.7, 152.2, 150.7, 149.4, 146.6, 142.9, 137.1, 130.4, 127.5, 125.3, 121.7, 119.9, 119.3. SM (EI) : m/z (%): 452 (100%, [M]<sup>+</sup>), 423 (25%, [M-CHO]<sup>+</sup>), 228 (20%, [M-2Br-CHO]).

SMHR : m/z calculée pour  $C_{17}H_9Br_2ClN_2O$ : 452.8822, trouvée: 452.8827 (MH)<sup>+</sup>.

# V.5 Procédure générale de la réaction de double N-arylation de la pyridine 76.

Un mélange de la bipyridine **76** (100 mg, 0,26 mmol), d'une amine **155** (0,234 mmol),  $Pd_2(dba)_3$  (24 mg, 0,026 mmol), XPhos (37 mg, 0,078 mmol), et *t*-BuONa (75 mg, 0,78 mmol) dans du toluène (1,5 mL) a été mis à dégazer par l'argon pendant 15 min. Le mélange est ensuite chauffé à 120 ° C dans un tube scellé pendant 24 heures. Après refroidissement, le mélange est filtré par un gel de silice (dichlorométhane / acétate d'éthyle 1 / 1). Le filtrat est concentré pour donner un résidu, qui a été purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice: cyclohexane / acétate d'éthyle) pour donner le diazacarbazole **156**.



Tableau 5:

• Entrée 1, R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, 61%

3,6-Dichloro-9-(4-pentylphényl)-2,7-diazacarbazole (156a)



pf: 130°C.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.65 (s, 2H, H<sub>1,8</sub>), 8.00 (s, 2H, H<sub>4,5</sub>), 7.45 (s, 4H, H<sub>15,16,18,19</sub>), 2.75 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, H<sub>20</sub>), 1.73 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, H<sub>21</sub>), 1.39 (m, 4H, H<sub>22,23</sub>), 0.93 (t, *J* = 7 Hz, 3H, H<sub>24</sub>). RMN <sup>13</sup>C (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  144.3, 141.6, 137.3, 133.9, 132.6, 130.5, 129.1, 126.1, 115.8, 35.7, 31.2, 31.0, 22.5, 14.0.

SM (EI) m/z (%): 383(M<sup>+</sup>, 95), 326 (100), 290 (15),

SMHR m/z calculée pour  $C_{21}H_{20}C_{12}N_3$  : 384.1029, trouvée: 384.1058 (MH)<sup>+</sup>.

# • Entrée 2, R = OMe, 55%

3,6-Dichloro-9-(4-méthoxyphényl)-2,7-diazacarbazole (156b)



Pf: 180°C.

RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.61 (s, 2H, H<sub>1,8</sub>), 8.03 (s, 2H, H<sub>4,5</sub>), 7.47 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H<sub>15,19</sub>), 7.17 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H<sub>16,18</sub>), 3.95 (s, 3H, H<sub>20</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 160.3, 141.9, 137.9, 134.1, 129.3, 128.1, 127.8, 116.1, 116.0, 56.

MS (EI) m/z (%) : (%) 343 (100, M<sup>+</sup>), 328 (40), 300 (10), 264 (15).

SMHR m/z calculée pour C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O: 343.0273, trouvée: 344.0365 (MH<sup>+</sup>).

## • Entrée 3, R = SMe, 50%

3,6-Dichloro-9-(4-thiométhylphényl)-2,7-diazacarbazole (156c)



pf: 198°C.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.65 (d, J = 1 Hz, 2H, H<sub>1,8</sub>), 8.03 (d, J = 1 Hz, 2H, H<sub>4,5</sub>), 7.46 et 7.52 (2d, système AB, J = 9 Hz, 4H, H<sub>15,16,18,19</sub>), 2.61 (s, 3H, H<sub>20</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 141.7, 140.6, 137.1, 133.6, 131.6, 129.1, 127.7, 126.6, 115.8, 15.4.

MS (EI) m/z (%): (%) 359 (100, M<sup>+</sup>), 344 (45), 108 (12)

SMHR m/z calculée pour  $C_{17}H_{11}Cl_2N_3S$ : 359.0044, trouvée: 360.0144 (MH<sup>+</sup>).
# • Entrée 4, R = H, 61%

## 3,6-Dichloro-9-phényl-2,7-diazacarbazole (156d)



pf: 229°C.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.69 (d, *J* = 1 Hz, 2H, H<sub>1,8</sub>), 8.05 (d, *J* = 1 Hz, 2H, H<sub>4,5</sub>), 7.97 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, H<sub>15,19</sub>), 7.59 (dt, *J* = 7.5, 1 Hz, 3H, H<sub>16,17,18</sub>). RMN <sup>13</sup>C (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  141.9, 137.2, 135.2, 133.8, 130.7, 129.3, 129.2, 126.3, 115.9. MS (EI) m/z (%) : (%) 313 (100, M<sup>+</sup>), 277 (10), 243 (12), 77 (18), 51 (17). SMHR m/z calculée pour C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>: 313.0167, trouvée: 314.0257 (MH<sup>+</sup>).

• Entrée 5, R = Cl, 56%

3,6-Dichloro-9-(4-chlorophényl)-2,7-diazacarbazole (156e)



pf >250°C.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-*d6*)  $\delta$  8.66 (s, 2H, H<sub>1,8</sub>), 8.06 (s, 2H, H<sub>4,5</sub>), 7.68 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H<sub>15,19</sub>), 7.53 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H<sub>16,18</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (63 MHz, DMSO-*d*6) δ 141.2, 137.5, 134.8, 134.5, 133.8, 131.2, 129.9, 129.1, 117.4.

MS (EI) m/z (%) : 347 (100), 277 (25), 241 (15), 75 (20).

SMHR m/z calculée pour C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: 346.9778, trouvée: 347.9882 (MH<sup>+</sup>).

• Entrée 6, R = F, 49%

3,6-Dichloro-9-(4-fluorophényl)-2,7-diazacarbazole (156f)



pf > 250°C.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-*d6*)  $\delta$  8.72 (d, J = 1 Hz, 2H, H<sub>1,8</sub>), 8.61 (d, J = 1 Hz, 2H, H<sub>4,5</sub>), 7.88 (dd, J = 9, 5 Hz, 2H, H<sub>15,19</sub>), 7.57 (t, J = 9 Hz, 2H, H<sub>16,18</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (63 MHz, DMSO-*d*6) δ 140.4, 137.1, 134.0, 131.1, 129.0, 128.9, 117.6, 117.2, 116.7.

MS (EI) m/z (%) : 331 (100, M<sup>+</sup>), 261 (12), 233 (10), 75 (12).

SMHR m/z calculée pour  $C_{16}H_8Cl_2FN_3$ : 331.0073, trouvée: 332.0161 (MH<sup>+</sup>).

• Entrée 7, R = CH<sub>2</sub>PhNH<sub>2</sub>, 45%

2,7-Diazacarbazole (156g)



HRMS m/z calculée pour  $C_{33}H_{19}Cl_4N_6$ : 641.0395, trouvée: 641.0422 (MH<sup>+</sup>).

• Entrée 8, R = CF<sub>3</sub>, 29%

3,6-Dichloro-9-(4-trifluorométhylphényl)-2,7-diazacarbazole (156h)



pf > 250°C.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$  8.83 (d, J = 0.8 Hz, 2H, H<sub>1,8</sub>), 8.59 (d, J = 0.8 Hz, 2H, H<sub>4,5</sub>), 8.06 (s, 4H, H<sub>15,16,18,19</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (63 MHz, DMSO-*d*6) δ 141.5, 139.4, 137.2, 134.9, 130.3, 129.0 (t, *J* = 38.6 Hz), 128.3 (d, *J* = 4.3 Hz), 127.8, 122.5 (t, *J* = 3.25 Hz), 117.5.

MS (EI) m/z (%) : 381 (100, M<sup>+</sup>), 277 (12).

HRMS m/z calculée pour  $C_{17}H_8Cl_2F_3N_3$ : 381.0041, trouvée : 382.0127 (MH<sup>+</sup>).

# 5,5'-Dibromo-2,2'-bis-(4-méthylsulfanyl-phényl)-4,4'-bipyridine (159)



pf: 215-216°C

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  2.53 (s, 6H, H<sub>13,13'</sub>), 7.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H<sub>9,9',11,11'</sub>), 7.61 (s, 2H, H<sub>3,3'</sub>), 7.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H<sub>8,8',12,12'</sub>), 8.89 (s, 2H, H<sub>6,6'</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.9, 152.1, 147.5, 141.1, 134.1, 127.1, 126.3, 120.9, 118.6, 15.4.

MS (EI) m/z (%) : 558 (100, M<sup>+</sup>), 279 (10).

HRMS m/z calculée pour  $C_{24}H_{18}Br_2N_2S_2$ : 558.9331, trouvée : 558.9336 (MH<sup>+</sup>).

9-(4-Méthoxy-phényl)-3,6-bis-(4-méthylsulfanyl-phényl)-9H-2,7,9-triaza-fluorène (160)



pf: >250 °C

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  2.55 (s, 6H, H<sub>27,27</sub>), 3.95 (s, 3H, H<sub>20</sub>), 7.17 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H<sub>16,18</sub>), 7.39 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H<sub>23,23</sub>, 25,25), 7.54 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H<sub>15,19</sub>), 8.05 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H<sub>22,22</sub>, 26,26), 8.47 (d, *J* = 0.8 Hz, 2H, H<sub>4,5</sub>), 8.94 (d, *J* = 0.8 Hz, 2H, H<sub>1,8</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.8, 148.6, 138.9, 137.4, 137.0, 134.3, 128.8, 128.7, 128.0, 127.4, 127.1, 115.8, 111.9, 56.0, 30.0, 16.1.

HRMS m/z calculée pour  $C_{31}H_{25}N_3OS_2$ : 520.1512, trouvée : 520.1492 (MH<sup>+</sup>).

# V.6 Donnés cristallographiques pour les composés :

Les expériences de DRX ont été réalisées à basse température (T=110K) sur un diffractomètre Oxford Diffraction X'Calibur CCD avec une radiation soit de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å) ou de type CuK $\alpha$  ( $\lambda$ =1,5418 Å). Les structures ont été résolues par la méthode directe avec le programme SIR-92<sup>89a</sup> ou SIR2004<sup>89b</sup> et ont été affinées par le programme SHELXL-97. Les atomes d'hydrogène ont été localisés dans la carte de Fourier différence et modélisé d'une manière isotrope selon le modèle *riding*, en considérant les atomes d'hydrogènes fixes à une distance donnée par rapport aux atomes lourds (C, O, N,...) à lesquels sont théoriquement liés.

## Composé 76 : 5,5'-Dibromo-2,2'-dichloro-4,4'-bipyridine

Les cristaux de la bipyridine **76** ont été obtenus par évaporation d'un mélange dichlorométhane / hexane (1/1) à t.a. L'expérience DRX a été réalisée avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR2004. La Figure 98 présente la structure ORTEP-3 de la bipyridine **76**.



Figure 98 : Vue ORTEP-3 de la bipyridine 76, les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%.

Tableau 14: Données cristallographiques de 76	
Formule chimique	C10 H4 Br2 Cl2 N2
Masse molaire	382,85 g.mol <sup>-1</sup>
Température	110(2) K
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pccn
Paramètres de maille (Å,°)	a = 8,4513(2) Å
	b = 11,8642(2) Å
	c = 11,7832(3)  Å
	$\alpha = 90^{\circ}$
	$\beta = 90^{\circ}$
	$\gamma=90^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	1181,49(5), 4
Densité calculée	2,152 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption	7,283 mm <sup>-1</sup>
Dimensions du cristal	$0,37 \ge 0,23 \ge 0,04 \text{ mm}^3$
Intervalle de Sin( $\theta$ )/ $\lambda$	de 0,084 au 0,702 Å <sup>-1</sup>
Réflexions collectées	16420
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.702 \text{ Å}^{-1}$	99,9 %
Méthode de correction d'absorption	Analytique
Tmax et Tmin	0.765 et 0.161
Réflexions indépendantes	1718
R <sub>int</sub>	0,024
Indices R pour toutes les données	R1 = 0,0447; w $R2 = 0,0836$
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0.0371; w $R2 = 0.0809$
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1,152
Nombres de paramètres	73
$\Delta \rho_{min}$	-0,378 eÅ <sup>-3</sup>
$\Delta \rho_{max}$	1,650 eÅ <sup>-</sup>

# Composé 131 : 5'-Bromo-6,2'-dichloro-[2,4']bipyridine

Les cristaux de **131** ont été obtenus par évaporation de chloroforme deutéré à température ambiante. L'expérience DRX a été réalisée avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR2004. La Figure 99 présente la structure ORTEP-3 de la bipyridine **131**.



Figure 99: Vue ORTEP-3 de la bipyridine 131, les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%.

Tableau 15: Données cristallographiques de 131	
Formule chimique	C10 H5 Br Cl2 N2
Masse molaire	303.97
Température	110(2) K
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P n a 21
Paramètres de maille (Å,°)	a = 13.6345(3)Å
	b = 3.81440(10)  Å
	c = 19.8330(5)  Å
	a= 90°.
	b= 90°.
	$g = 90^{\circ}$ .
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	1031.46(4) Å3, 4
Densité calculée	$1.957 \text{ Mg/m}^3$
Coefficient d'absorption	4.458 mm <sup>-1</sup>
Dimensions du cristal	$0.30 \ge 0.16 \ge 0.06 \text{ mm}^3$
Intervalle de $Sin(\theta)/\lambda$	de 0,089 au 0,800 Å <sup>-1</sup>
Réflexions collectées	13888
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0,800 \text{ Å}^{-1}$	99,9 %
Méthode de correction d'absorption	Analytique
Tmax et Tmin	0.797 et 0.375
Réflexions indépendantes	4252
R <sub>int</sub>	0.0361
Indices R pour toutes les données	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0576
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0561
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1.073
Nombres de paramètres	137
$\Delta  ho_{max}$	1.382 eÅ <sup>-3</sup>
$\Delta  ho_{ m min}$	- 0.404 eÅ <sup>-3</sup>

# Composé 137: 2,2'-Dibromo-5,5'-dichloro-[4,4']bipyridine

Les cristaux de **137** ont été obtenus par évaporation de l'hexane à t.a. L'expérience DRX a été réalisée avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR2004. La Figure 100 présente la structure ORTEP-3 de la bipyridine **137**.



Figure 100 : Vue ORTEP-3 de 137, les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%.

Tableau 16: Données cristallographiques de 137	
Formule chimique	C10 H4 Br2 Cl2 N2
Masse molaire	382.87 g.mol <sup>-1</sup>
Température	110(2) K
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Paramètres de maille (Å,°)	a = 6.32020(10) Å
	b = 9.77030(10) Å
	c = 10.86160(10)  Å
	$\alpha = 68.5560(10)$ °
	$\beta = 74.2780(10)$ °
	$\gamma = 72.5510(10)$ °
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	585.637(12), 2
Densité calculée	2.171 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption	$7.347 \text{ mm}^{-1}$
Dimensions du cristal	$0.17 \mathrm{x} \ 0.15 \mathrm{x} \ 0.10 \ \mathrm{mm}^3$
Intervalle de Sin( $\theta$ )/ $\lambda$	de 0,084 au 0,840 Å <sup>-1</sup>
Réflexions collectées	27630
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.840 \text{ Å}^{-1}$	99,9 %
Méthode de correction d'absorption	Analytique
Tmax et Tmin	0.584 et 0.396
Réflexions indépendantes	5835
R <sub>int</sub>	0,0185
Indices R pour toutes les données	R1 = 0.0234; wR2 = 0.0547
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0,0205; w $R2 = 0,0538$
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1.042
Nombres de paramètres	145
$\Delta \rho_{min}$	-0,741 eÅ <sup>-3</sup>
$\Delta \rho_{max}$	0,088 eÅ <sup>-3</sup>

# Composé 77 : 2,5,2',5'-Tetrabromo-[4,4']bipyridine

Les cristaux de la bipyridine **77** ont été obtenus par évaporation du chloroforme. L'expérience DRX a été réalisée avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR-92. La Figure 101 présente la structure ORTEP-3 de la bipyridine **77**.



Figure 101 : Vue ORTEP-3 de 77, les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%.

Tableau 17: Données cristallographiques de 77		
Formule chimique	C10 H4 Br4 N2	
Masse molaire	471.8 g.mol <sup>-1</sup>	
Température	110(2) K	
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)	
Système cristallin	Orthorhombique	
Groupe d'espace	Pccn	
Paramètres de maille (Å,°)	a = 8.79945(10) Å	
	b = 12.20736(12) Å	
	c = 11.49616(13) Å	
	$\alpha = 90.00^{\circ}$	
	$\beta = 90.00^{\circ}$	
	$\gamma = 90.00^{\circ}$	
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	1234.90(2), 4	
Densité calculée	2.538 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficient d'absorption	13.007 mm <sup>-1</sup>	
Dimensions du cristal	0.23 x 0.13 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Intervalle de $Sin(\theta)/\lambda$	de 0,082 au 0,800 Å <sup>-1</sup>	
Réflexions collectées	25803	
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.800 \text{ Å}^{-1}$	100 %	
Méthode de correction d'absorption	Analytique	
Tmax et Tmin	0.108 et 0.457	
Réflexions indépendantes	2647	
R <sub>int</sub>	0.0275	
Indices R pour toutes les données	R1 = 0.0254; wR2 = 0.0457	
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0.0195; wR2 = 0.0443	
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1.011	
Nombres de paramètres	73	
$\Delta  ho_{min}$	-0,599 eÅ <sup>-3</sup>	
$\Delta  ho_{max}$	0,099 eÅ <sup>-3</sup>	

# Composé 139: 2,2'-Dibromo-5,5'-diiodo-[4,4']bipyridine

Les cristaux de la bipyridine **139** ont été obtenus par évaporation de dichlorométhane. L'expérience DRX a été réalisée avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR-92. La Figure 102 présente la structure ORTEP-3 de la bipyridine **139**.



Figure 102 : Vue ORTEP-3 de 139, les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%.

Tableau 18: Données cristallographiques de 139	
Formule chimique	C10 H4 Br2 I2 N2
Masse molaire	565.78 g.mol <sup>-1</sup>
Température	110(2) K
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pccn
Paramètres de maille (Å,°)	a = 8.85336(9) Å
	b = 12.42362(10) Å
	c = 12.02746(11) Å
	$\alpha = 90.00^{\circ}$
	$\beta = 90.00$ °
	$\gamma = 90.00$ °
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	1322.91(2), 4
Densité calculée	2.841 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption	10.736 mm <sup>-1</sup>
Dimensions du cristal	$0.15 \ge 0.13 \ge 0.07 \text{ mm}^3$
Intervalle de $Sin(\theta)/\lambda$	de 0,092 au 0,800 Å <sup>-1</sup>
Réflexions collectées	15442
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.800 \text{ Å}^{-1}$	99,9 %
Méthode de correction d'absorption	Analytique
Tmax et Tmin	0.543 et 0.302
Réflexions indépendantes	2841
R <sub>int</sub>	0,0233
Indices R pour toutes les données	R1 = 0.0242; wR2 = 0.0516
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0.0200; w $R2 = 0.0503$
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1.100
Nombres de paramètres	73
$\Delta  ho_{min}$	-0.497 eÅ <sup>-3</sup>
Δρ <sub>max</sub>	0.139 eÅ <sup>-3</sup>

# Composé 141: 2,3,2',3'-Tetrachloro-[4,4']bipyridine

Les cristaux de la bipyridine **141** ont été obtenus par évaporation de chloroforme deutéré. L'expérience DRX a été réalisée avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR-92. La Figure 103 présente la structure ORTEP-3 de la bipyridine **141**.



Figure 103 : Vue ORTEP-3 de 141, les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%.

Tableau 19: Données cristallographiques de 141	
Formule chimique	C10 H4 Cl4 N2
Masse molaire	293.95 g.mol <sup>-1</sup>
Température	110(2) K
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Paramètres de maille (Å,°)	a = 7.25618(12) Å
	b = 7.44357(14) Å
	c = 10.52907(19) Å
	$\alpha = 79.0004(16)^{\circ}$
	$\beta = 78.3035(15)$ °
	$\gamma = 85.5613(15)$ °
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	546.212(17), 2
Densité calculée	1.787 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption	$1.050 \text{ mm}^{-1}$
Dimensions du cristal	0.22 x 0.19 x 0.07 mm <sup>3</sup>
Intervalle de Sin( $\theta$ )/ $\lambda$	de 0,091 au 0,840 Å <sup>-1</sup>
Réflexions collectées	32426
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.840 \text{ Å}^{-1}$	99,9 %
Méthode de correction d'absorption	Analytique
Tmax et Tmin	0.941et 0.853
Réflexions indépendantes	5429
R <sub>int</sub>	0.0181
Indices R pour toutes les données	R1 = 0,0292; wR2 = 0,0701
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0.0245; w $R2 = 0.0683$
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1.057
Nombres de paramètres	145
$\Delta \rho_{min}$	-0.310 eÅ <sup>-3</sup>
$\Delta \rho_{max}$	$0.585 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

#### Composé 143 : 3-Bromo-2,2'-dichloro-[4,4']bipyridine

Les cristaux de **143** ont été obtenus par évaporation du chloroforme / acétone (1.1) à température ambiante. L'expérience DRX a été réalisée avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR-92. En raison de la mauvaise qualité des cristaux, les jeux de données sont obtenus à faible résolution (sin $\theta$  /  $\lambda$  < 0,6 Å<sup>-1</sup>).

En premier lieu, la structure a été résolue dans le groupe spatial  $P2_1/m$  (R<sub>int</sub> = 0,0593, wR<sub>2</sub> = 0,0929, R<sub>1</sub> = 0,0431). Dans ce modèle, le noyau pyridinique portant à la fois les atomes de chlore et de brome se situe dans le plan miroir, tandis que le deuxième noyau pyridinique de la molécule est perpendiculaire à ce plan miroir (Figure 104, (a)). Un désordre a été remarqué au voisinage de l'atome de carbone C8, qui devrait être lié à un demi-hydrogène (H8) et un demi-atome de chlore (Cl2). Cependant, en regardant la structure suivant la direction [010] (Voir Fig. S2), l'empilement des molécules ne pouvaient pas être désordonnés de cette manière, car cet empilement devrait générer des contacts Cl...Cl (2.15 Å) irréalistes (bien plus courts que la somme de deux rayons de van der Waals de Cl : 1,75x2 = 3,5Å). Ces contacts impliquent que le cristal est de symétrie plus basse.

Pour tenir compte de ces observations, la structure cristalline a ensuite été affinée dans le groupe spatial  $P2_1$  ( $R_{int} = 0.0586$ ,  $0.1759 = wR_2$ ,  $R_1 = 0.0757$ ). Des restrictions de la planéité de deuxième noyau pyridinique et sur les paramètres de déplacement anisotropique des atomes non-H ont été nécessaires pour obtenir un modèle moléculaire réaliste.

La Figure 104 présente la structure ORTEP-3 de la bipyridine **143** obtenue dans les groupes d'espace  $P2_1/m$ . (a) et  $P2_1$  (b).







**Figure 104:** Vue ORTEP-3 de la bipyridine **143** obtenue dans les groupes d'espace  $P2_1/m$ . (a) et  $P2_1$  (b), les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%

•

Tableau 20: Données cristallographiques de 143	
Formule chimique	C10 H5 Br Cl2 N2
Masse molaire	303,97
Température	110(2) K
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub>
Paramètres de maille (Å,°)	a = 7,3807(2) Å
	b = 7,2933(3) Å
	c = 10,2971(3)  Å
	$\alpha = 90^{\circ}$
	β= 107,738(3)°
	$\gamma = 90^{\circ}$
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	527,94(3) Å <sup>3</sup> , 2
Densité calculée	1,912 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption	4,362 mm <sup>-1</sup>
Dimensions du cristal	$0,12 \ge 0,09 \ge 0,02 \text{ mm}^3$
Intervalle de Sin( $\theta$ )/ $\lambda$	de 0,085 au 0,600 Å <sup>-1</sup>
Réflexions collectées	12691
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0,702 \text{ Å}^{-1}$	99,7 %
Méthode de correction d'absorption	Analytique
Tmax et Tmin	0,936 et 0,670
Réflexions indépendantes	1912
R <sub>int</sub>	0,0586
Indices R pour toutes les données	R1 = 0.0757; w $R2 = 0.1759$
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0,0627; w $R2 = 0,1644$
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1,108
Nombres de paramètres	73
$\Delta \rho_{max}$	2,701 eÅ <sup>-3</sup>
$\Delta  ho_{min}$	-0,735 eÅ <sup>-3</sup>

## Composé 145 : 2,4,2',3'-Tetrabromo-[3,4']bipyridine

Les cristaux de **145** ont été obtenus par évaporation du chloroforme deutéré / hexane (1.1) à température ambiante. L'expérience DRX a été réalisée à basse température (T=110K) sur un diffractomètre Oxford Diffraction X'Calibur CCD avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR-92 et a été affinée par le programme SHELXL-97. La Figure 105 présente la structure ORTEP-3 de la bipyridine **145**.



**Figure 105:** Vue ORTEP-3 de la bipyridine **145**, les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%.

Tableau 21: Données cristallographiques de 145	
Formule chimique	C10 H4 Br4 N2
Masse molaire	471.79
Température	110(2) K
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
Paramètres de maille (Å,°)	a = 7.43736(19) Å
	b = 7.9517(2) Å
	c = 11.0587(2)  Å
	$\alpha = 96.1554(19)^{\circ}.$
	$\beta = 105.829(2)^{\circ}.$
	$\gamma = 96.035(2)^{\circ}.$
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	619.38(3) Å <sup>3</sup> , 2
Densité calculée	$2.530 \text{ Mg/m}^3$
Coefficient d'absorption	12.945 mm <sup>-1</sup>
Dimensions du cristal	$0.28 \ge 0.23 \ge 0.15 \text{ mm}^3$
Intervalle de $Sin(\theta)/\lambda$	de 0,085 au 0,750 Å <sup>-1</sup>
Réflexions collectées	22567
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0,750 \text{ Å}^{-1}$	99,9 %
Méthode de correction d'absorption	Analytique
Tmax et Tmin	0,336 et 0,131
Réflexions indépendantes	4380
R <sub>int</sub>	0.0308
Indices R pour toutes les données	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0652
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0636
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1,036
Nombres de paramètres	145
$\Delta  ho_{max}$	1.920 eÅ <sup>-3</sup>
$\Delta \rho_{min}$	-1.471 eÅ <sup>-3</sup>

# Composé 146 : 2,6,2',6'-Tetrabromo-[3,4']bipyridine

Les cristaux de **146** ont été obtenus par évaporation du dichlorométhane / hexane (1.1) à température ambiante. L'expérience DRX a été réalisée avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR2004. La Figure 106 présente la structure ORTEP-3 de la bipyridine **146**.



Figure 106: Vue ORTEP-3 de la bipyridine 146, les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%.

Tableau 22: Données cristallographiques de 146	
Formule chimique	C10 H4 Br4 N2
Masse molaire	471.79
Température	110(2) K
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C c
Paramètres de maille (Å,°)	a = 8.1110(2) Å
	b = 20.3758(2)  Å
	c = 8.26640(10)  Å
	$\alpha = 90^{\circ}.$
	$\beta = 117.055(2)^{\circ}.$
	$\gamma = 90^{\circ}.$
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	1216.67(4) Å <sup>3</sup> , 4
Densité calculée	2.576 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption	13.193 mm <sup>-1</sup>
Dimensions du cristal	$0.26 \ge 0.18 \ge 0.03 \text{ mm}^3$
Intervalle de $Sin(\theta)/\lambda$	de 0,084 au 0,800 Å <sup>-1</sup>
Réflexions collectées	12965
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0,800 \text{ Å}^{-1}$	99,9 %
Méthode de correction d'absorption	Analytique
Tmax et Tmin	0.637 et 0.145
Réflexions indépendantes	5176
R <sub>int</sub>	0.0344
Indices R pour toutes les données	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0660
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0646
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1.034
Nombres de paramètres	145
$\Delta  ho_{max}$	1.012 eÅ <sup>-3</sup>
$\Delta \rho_{min}$	-0.844 eÅ <sup>-3</sup>

# Composé 148: 3,5,3',5'-Tetrabromo-[4,4']bipyridine

Les cristaux de la bipyridine **148** ont été obtenus par évaporation de méthanol à t.a. L'expérience DRX a été réalisée avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR2004. La Figure 107 présente la structure ORTEP-3 de la bipyridine **148**.



Figure 107 : Vue ORTEP-3 de 148, les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%.

Tableau 23: Données cristallographiques de 148	
Formule chimique	C10 H4 Br4 N2
Masse molaire	471.79 g.mol <sup>-1</sup>
Température	110(2) K
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	$P2_{I}/c$
Paramètres de maille (Å,°)	a = 14.07116(18) Å
	b = 23.9205(3) Å
	c = 7.60577(10)  Å
	$\alpha = 90.00$ °
	$\beta = 102.4620(13)^{\circ}$
	$\gamma = 90.00$ °
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	2499.70(6), 8
Densité calculée	$2.507 \text{ Mg/m}^3$
Coefficient d'absorption	$12.850 \text{ mm}^{-1}$
Dimensions du cristal	$0.24 \text{ x } 0.21 \text{ x } 0.12 \text{ mm}^3$
Intervalle de $Sin(\theta)/\lambda$	de 0,079 au 0,700 Å <sup>-1</sup>
Réflexions collectées	21377
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.700 \text{ Å}^{-1}$	99,4 %
Méthode de correction d'absorption	Analytique
Tmax et Tmin	0.373 et 0.147
Réflexions indépendantes	7150
R <sub>int</sub>	0.0318
Indices R pour toutes les données	R1 = 0,0407; wR2 = 0,0676
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0,0300; w $R2 = 0,0649$
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1.048
Nombres de paramètres	289
$\Delta  ho_{min}$	-1.030 eÅ <sup>-3</sup>
Δρ <sub>max</sub>	0.986 eÅ <sup>-3</sup>

## Composé 132 : 5,5'-Dibromo-2'-chloro-3,4-dihydro-1H-4,4'-bipyridinyl-2-one.

Les cristaux de **132** ont été obtenus par évaporation d'un mélange eau/acétone (1/1) à t,a. L'expérience DRX a été réalisée avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0,71073Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR2004. H1 (N-H) a été localisé sans contrainte géométrique. La Figure 108 présente la structure ORTEP-3 de la pyridone **132**.



Figure 108: Vue ORTEP-3 de la pyridone 132, les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%.

Tableau 24: Données cristallographiques de 132	
Formule chimique	C10 H7 Br2 Cl N2 O
Masse molaire	366.45
Température	110(2) K
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2/c
Paramètres de maille (Å,°)	a = 14.1360(3) Å
	b = 4.99500(10) Å
	c = 17.5630(3)  Å
	$\alpha = 90^{\circ}.$
	$\beta = 112.544(2)^{\circ}$
	$\gamma = 90^{\circ}.$
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	1145.35(4) Å <sup>3</sup> , 4
Densité calculée	2.125 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption	$7.285 \text{ mm}^{-1}$
Dimensions du cristal	$0.38 \ge 0.22 \ge 0.07 \text{ mm}^3$
Intervalle de $Sin(\theta)/\lambda$	de 0,077 au 0,810 Å <sup>-1</sup>
Réflexions collectées	26381
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0,810 \text{ Å}^{-1}$	99,9 %
Méthode de correction d'absorption	Analytique
Tmax et Tmin	0.649 et 0.136
Réflexions indépendantes	5090
R <sub>int</sub>	0.0291
Indices R pour toutes les données	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0568
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0545
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1.036
Nombres de paramètres	146
$\Delta  ho_{max}$	0.684 eÅ <sup>-3</sup>
$\Delta  ho_{min}$	-0.477 eÅ <sup>-3</sup>

# Composé 69: 3,5,3',5'-Tetrachloro-[4,4']bipyridine

Les cristaux de **69** ont été obtenus par évaporation de chloroforme à température ambiante. L'expérience DRX a été réalisée avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR2004. La Figure 109 présente la structure ORTEP-3 de la bipyridine **69**.



Figure 109 : Vue ORTEP-3 de 69, les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%.

Tableau 25: Données cristallographiques de 69	
Formule chimique	C10 H4 Cl4 N2
Masse molaire	293.95 g.mol <sup>-1</sup>
Température	110(2) K
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbcn
Paramètres de maille (Å,°)	a = 9.79210(10) Å
	b = 8.93360(10) Å
	c = 12.60940(10) Å
	$\alpha = 90.00$ °
	$\beta = 90.00$ °
	$\gamma = 90.00$ °
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	1103.054(19), 4
Densité calculée	1.770 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption	1.040 mm <sup>-1</sup>
Dimensions du cristal	$0.31 \ge 0.27 \ge 0.16 \text{ mm}^3$
Intervalle de $Sin(\theta)/\lambda$	de 0,079 au 0,840 Å <sup>-1</sup>
Réflexions collectées	15523
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.840 \text{ Å}^{-1}$	100 %
Méthode de correction d'absorption	Analytique
Tmax et Tmin	0.891 et 0.794
Réflexions indépendantes	2737
R <sub>int</sub>	0,0235
Indices R pour toutes les données	R1 = 0,0251; wR2 = 0,0809
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0,0224; wR2 = 0,0796
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1.209
Nombres de paramètres	73
$\Delta  ho_{min}$	-0.286eÅ <sup>-3</sup>
$\Delta \rho_{max}$	0.571 eÅ <sup>-3</sup>

### Composé 153 : 4-(5,5'-Dibromo-2'-chloro-4,4'-bipyridinyl-2-yl)-benzaldehyde

Les cristaux de **153** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de chloroforme à t.a. L'expérience DRX a été réalisée avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0,71073Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR2004. La Figure 110 présente la structure ORTEP-3 de la bipyridine **153**. L'affinement de la fonction aldéhyde a été effectué par le modèle *riding* en déterminant le facteur d'occupation de chaque conformation (0,26 pour la conformation A et 0,74 pour la conformation B).



Figure 110 : Vue ORTEP-3 de 153, ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%,

Tableau 26: Données cristallographiques de 153	
Formule chimique	C17H9Br2ClN2O
Masse molaire	452.53
Température	110(2) K
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
Paramètres de maille (Å,°)	a = 7.5759 (2) Å
	b = 8.4629 (2) Å
	c = 13.1534 (2) Å
	$\alpha = 103.082 \ (2)^{\circ}.$
	$\beta = 94.473 \ (2)^{\circ}$
	$\gamma = 104.401 \ (2)^{\circ}.$
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	787.52 (3) $Å^3$ , 2
Densité calculée	1.908 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption	5.32 mm <sup>-1</sup>
Dimensions du cristal	$0.22 \times 0.15 \times 0.07 \text{ mm}^3$
Intervalle de $Sin(\theta)/\lambda$	de 0,078 au 0,740 Å <sup>-1</sup>
Réflexions collectées	35546
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0,740 \text{ Å}^{-1}$	99,9 %
Méthode de correction d'absorption	Analytique
Tmax et Tmin	0.758 et 0.444
Réflexions indépendantes	5351
R <sub>int</sub>	0.028
Indices R pour toutes les données	R1 = 0.032, $wR2 = 0.071$
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0.028, wR2 = 0.073
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1.065
Nombres de paramètres	218
$\Delta  ho_{max}$	2.08 eÅ <sup>-3</sup>
$\Delta \rho_{min}$	-1.25 eÅ <sup>-3</sup>

# Composé 159 : 5,5'-Dibromo-2,2'-bis-(4-methylsulfanyl-phenyl)-[4,4']bipyridine

Les cristaux de **159** ont été obtenus par évaporation de dichlorométhane. L'expérience DRX a été réalisée avec une radiation de type (CuK $\alpha$ ) ( $\lambda$ =1,5418 Å). La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme SIR2004. La Figure 111 présente la structure ORTEP-3 de la bipyridine **159**.



Figure 111 : ORTEP-3 de 159, ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés avec une probabilité de 50%,

Tableau 27: Données cristallographiques de 159		
Formule chimique	C24 H18 Br2 N2 S2	
Masse molaire	558.34	
Température	110(2) K	
Radiation utilisée	1,5418 Å (CuKα)	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	C 2/c	
Paramètres de maille (Å,°)	a = 21.4175(2) Å	
	b = 5.97788(5)  Å	
	c = 17.6539(2) Å	
	$\alpha = 90.00^{\circ}$	
	$\beta = 106.6482(9)^{\circ}$	
	$\gamma = 90.00^{\circ}$	
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	2165.51(4) Å <sup>3</sup> , 4	
Densité calculée	1.713 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficient d'absorption	6.66 mm <sup>-1</sup>	
Dimensions du cristal	$0.25 \times 0.16 \times 0.06 \text{ mm}^3$	
Intervalle de $Sin(\theta)/\lambda$	de 0,048 au 0,631 Å <sup>-1</sup>	
Réflexions collectées	21858	
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0,631 \text{ Å}^{-1}$	99,9 %	
Méthode de correction d'absorption	Analytique	
Tmax et Tmin	0.706 et 0.338	
Réflexions indépendantes	2281	
R <sub>int</sub>	0.0197	
Indices R pour toutes les données	R1 = 0.022, wR2 = 0.060	
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0.022, wR2 = 0.060	
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1.122	
Nombres de paramètres	137	
$\Delta  ho_{max}$	0.39 eÅ <sup>-3</sup>	
$\Delta  ho_{min}$	-0.66 eÅ <sup>-3</sup>	

# **CHAPITRE III.**

# FERROCENO-(ISO)QUINOLEINES : SYNTHESE ET CARACTERISATION PAR DRX
# Introduction

La synthèse et la caractérisation de nouveaux IM bimétalliques à base de ferrocène comme groupement électro-actif et une 2,2'-bipyridine comme groupement effecteur était l'objectif fixé pour cette partie de la thèse. Nous nous sommes spécialement intéressés aux biferrocéno-(iso)quinoléines.

En effet, les propriétés électroniques de ces assemblages pourraient être aisément modifiées par l'introduction d'un cation externe (métal ou proton) qui va complexer les deux azotes des biferrocéno-(iso)quinoléines envisagées, créant ainsi la propriété de commutation recherchée (Figure 112).



Figure 112 : Principe général du système IM envisagé.

En fait, selon la présence ou non d'un cation complexant, les deux parties ferrocéniques se trouvent soit du même coté de l'espace soit dans des zones de l'espace différentes. L'étude cristallographique accompagnée par une étude électrochimique aura pour but de préciser si l'interaction entre les deux groupements ferrocéniques au sein d'une même molécule s'effectue à travers la molécule ou directement à travers l'espace, et déterminer aussi l'effet de la distance entre ces deux motifs ferrocéniques sur leur communication électronique.

La Figure 113 présente quelques molécules envisagées où la distance et la géométrie entre les deux centres électro-actifs sont variables.

Dans ce chapitre nous présenterons dans un premier temps la synthèse des quatre monoferrocéno-(iso)quinoléines non chlorées **161** (voie 1, Figure 114), la caractérisation par DRX de deux isomères, ainsi qu'une étude électrochimique.



Figure 113 : Quelques bipyridines biferrocéniques envisagées dans ce travail.

Dans un deuxième temps, nous représenterons la synthèse et la caractérisation de cinq monoferrocéno-(iso)quinoléines **162** fonctionnalisées par un chlore en position vicinale par rapport à l'atome d'azote et qui devraient nous permettre d'accéder aux biferrocéno-(iso)quinoléines envisagées par une réaction d'homocouplage (voie 2, Figure 114).



Figure 114 : Schéma général de la synthèse des dérivés biferrocéno-(iso)quinoléines 163e-l.

# I. Monoferrocéno-(iso)quinoléines non fonctionnalisées

# I.1. Synthèse et discussion

Pour la synthèse des monoferrocéno-(iso)quinoléines non fonctionnalisées, nous avons utilisé une méthode développée dans l'équipe SOR.<sup>131</sup> Cette méthode consiste d'abord à effectuer un couplage de Negishi entre une halogénopyridine et le ferrocénylacétal 125 puis à créer un cycle central par aldolisation-crotonisation (Figure 115).



Figure 115 : Stratégie adoptée pour la synthèse des composés monoferrocéno-(iso)quinoléines non chlorées.

Le ferrocénylacétal 125 est synthétisé à partir du ferrocènecarboxaldéhyde commercial en protégeant la fonction aldéhyde par le propane-1,3-diol dans le toluène en catalyse acide.<sup>132</sup> La plupart des pyridines utilisées dans le couplage de Negishi sont commerciales (Figure 116).



Figure 116 : Les pyridines utilisées dans le couplage de Negishi pour la synthèse des quatre isomères monoferrocéno-(iso)quinoléines 161a-d.

<sup>&</sup>lt;sup>131</sup> a) Mamane , V ; Fort, Y. J. Org. Chem. 2005, 70, 8220-8223. b) Mamane, V.; Louërat, F.; Iehl, J.; Abboud, M.; Fort, Y. *Tetrahedron.* **2008**, *64*, 10699–10705. <sup>132</sup> Steffen, W. ; Laskoski, M. ; Collins, G. ; Bunz, U.H.F. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 132-138.

Après l'ortholithiation du ferrocenylacétal **125** avec *sec*-BuLi, l'espèce d'ortholithiation générée **167** subit une transmétallation avec  $ZnCl_2$  pour conduire au zincique **168** (Figure 117).



Figure 117 : Préparation de l'intermédaire zincique 168.

Le zincique **168** préparé *in situ* subit un couplage croisé de Negishi avec les pyridines **164** et **165** en présence d'une quantité catalytique de  $PdCl_2(PPh_3)_2$  pour conduire aux intermédiaires **169** et **170** respectivement (étape I, Figure 118) dont la fonction aldéhyde est déprotégée facilement en milieu acide (étape II). Les aldéhydes **171** et **172** sont obtenus en deux étapes (I et II, Figure 118) avec des bons rendements. Le groupement méthyle des intermédiaires **171** et **172** a été déprotoné par *t*-BuOK pour conduire à la fermeture du cycle central par aldolisation-crotonisation (étape III, Figure 118) pour fournir respectivement les isomères monoferrocéno-(iso)quinoléines **161a** et **161b**.



Figure 118 : Synthèse des isomères 161a et 161b

Comme décrit précédemment pour la synthèse des intermédiaires **169** et **170**, le complexe de zinc **168** formé à partir de **125** a été couplé avec les pyridines **166**<sup>133</sup> et **142** pour conduire aux intermédiaires **173** et **176** respectivement (Figure 119).



Figure 119 : Schéma de synthèse des isomères 161c et 161d.

Le composé **173** a été ensuite transformé en **174** par un couplage de Stille en utilisant Me<sub>4</sub>Sn en présence de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> suivi de l'hydrolyse de l'acétal avec un rendement de 21% sur les deux étapes. Le composé **177** a été préparé par couplage de Kumada<sup>134</sup> de **174** avec MeMgBr en présence d'une quantité catalytique de NiCl<sub>2</sub>(dppp), puis déprotection de l'aldéhyde avec un rendement de 28% sur les deux étapes. Les aldéhydes **175** et **178** ont été cyclisés selon la même procédure décrite pour les aldéhydes **171** et **172** (Figure 118) pour fournir les produits cyclisés **161c** et **161d** respectivement.

<sup>&</sup>lt;sup>133</sup> Baxter, P. N. W. Chem. Eur. J. 2003, 9, 2531-2541.

<sup>&</sup>lt;sup>134</sup> Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 4374-4376.

Les structures des isomères ferrocénoquinoléines **161a** et **161d** ont été établies par DRX, tandis que les essais de recristallisation des isomères **161b** et **161c** n'ont pas donné de monocristaux de qualité suffisante pour l'analyse par DRX.

# I.2. Analyse structurale par DRX sur monocristal des isomères 161a et 161d.

## I.2.1.Structures des isomères 161a et 161d.

Les structures moléculaires des isomères **161a** et **161d** ne diffèrent que par la position de l'atome d'azote. Elles cristallisent dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ , avec deux molécules dans l'unité asymétrique et huit molécules dans la maille. Les expériences de DRX ont été réalisées à basse température (T=110K) sur un diffractomètre Oxford Diffraction X'Calibur CCD avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å). Les Tableaux 28 et 29 présentent les données cristallographiques des deux produits **161a** et **161d** respectivement et la Figure 120 présente leurs unités asymétriques. Chaque unité asymétrique contient deux molécules (nommées A et B).



**Figure 120 :** Vue Ortep des unités asymétriques des isomères **161a** et **161d**. Les ellipsoïdes de déplacement atomique correspondent à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogènes ne sont pas présentés pour plus de clarté.  $\boldsymbol{\omega}$  est l'angle de rotation de l'un des deux cyclopentadiènes (Cp1 ou Cp2) par rapport à l'autre . Si  $\boldsymbol{\omega} = 0^{\circ}$ : Cps éclipsés, si  $\boldsymbol{\omega} = 36^{\circ}$  : Cps décalés (voir la Figure 121).

Tableau 28: Données cristallographiques du produit 161a				
Formule chimique	C17 H13 Fe N			
Masse molaire	287,13 g/mol			
Température	110(2) K			
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)			
Système cristallin	Monoclinique			
Groupe d'espace	$P 2_1/c$			
Paramètres de maille (Å,°)	a = 9,7136(2) Å			
	b = 13,2103(2) Å			
	c = 19,8822(4) Å			
	$\alpha = 90^{\circ}$			
	$\beta = 103,776(2)$ °			
	$\gamma = 90^{\circ}$			
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	2477,89(8) Å <sup>3</sup> , 8			
Densité calculée	1,539 Mg/m <sup>3</sup>			
Coefficient d'absorption	1,199 mm <sup>-1</sup>			
Dimensions du cristal	0,28 x 0,21 x 0,09 mm <sup>3</sup>			
Intervalle de $Sin(\theta)/\lambda$	de 0,064 à 0,700 Å <sup>-1</sup>			
Réflexions collectées	41697			
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0,700 \text{ Å}^{-1}$	99,6 %			
Méthode de correction d'absorption	Analytique (faces indexées)			
Tmax et Tmin	0,919 et 0,807			
Réflexions indépendantes	7088			
R <sub>int</sub>	0,0191			
Indices R pour toutes les données	R1 = 0,0590, wR2 = 0,1178			
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0,0458, wR2 = 0,1130			
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1,111			
Nombres de paramètres	343			
$\Delta  ho_{max}$	1,020 eÅ <sup>-3</sup>			
$\Delta  ho_{min}$	-0,274 eÅ <sup>-3</sup>			

Tableau 29: Données cristallographiques du produit 161d				
Formule chimique	C17 H13 Fe N			
Masse molaire	287,13 g/mol			
Température	110(2) K			
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)			
Système cristallin	Monoclinique			
Groupe d'espace	$P 2_{l}/c$			
Paramètres de maille (Å,°)	a = 12,05249(19) Å			
	b = 20,5408(3) Å			
	c = 10,12502(16)  Å			
	$\alpha = 90^{\circ}$			
	$\beta = 93,2021(16)^{\circ}$			
	$\gamma = 90^{\circ}$			
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	2502,72(7) Å <sup>3</sup> , 8			
Densité calculée	1,524 Mg/m <sup>3</sup>			
Coefficient d'absorption	1,187 mm <sup>-1</sup>			
Dimensions du cristal	$0,48 \ge 0,35 \ge 0,22 \text{ mm}^3$			
Intervalle de $Sin(\theta)/\lambda$	de 0,079 au 0,770 Å <sup>-1</sup>			
Réflexions collectées	49382			
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0,770 \text{ Å}^{-1}$	99,7 %			
Méthode de correction d'absorption	Analytique (faces indexées)			
Tmax et Tmin	0,804 et 0,693			
Réflexions indépendantes	9547			
R <sub>int</sub>	0,0248			
Indices R pour toutes les données	R1 = 0,0546, wR2 = 0,1029			
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0,0407, wR2 = 0,0962			
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1,127			
Nombres de paramètres	343			
$\Delta  ho_{max}$	0,758 eÅ <sup>-3</sup>			
$\Delta  ho_{min}$	-0,314 eÅ <sup>-3</sup>			

#### a. Etude conformationnelle des structures 161a et 161d

La structure moléculaire des isomères ferrocénoquinoléines **161a** et **161d** est composée d'un motif ferrocénique avec le cycle cyclopentadiène supérieur (Cp2) intégré sur le noyau benzénique du motif quinoléine.

Il faut rappeler que le ferrocène cristallise dans trois groupes d'espace différents, monoclinique ( $P2_1/a$ , Z = 2); orthorhombique (Pmna, Z = 4), et triclinique (F-1, Z = 16).<sup>135</sup> La structure du ferrocène est désordonnée<sup>136</sup> entre deux conformations stables de sensiblement même énergie, une conformation éclipsée où l'angle entre les deux cyclopentadiènes (Cp) est égal à  $\omega = 0^\circ$ , et une conformation décalée où l'angle  $\omega = 36^\circ$ . La barrière d'énergie entre ces deux conformations est estimée à (0.9 (3) kcal.mol<sup>-1</sup>) (Figure 121).<sup>137</sup>



Figure 121 : Les deux conformations stables éclipsée et décalée du ferrocène.

Dans cette étude conformationnelle nous allons, dans un premier temps, discuter la planéité de **161a** et **161d**, et dans un second temps, comparer la longueur des liaisons et les angles dans ces deux produits.

Pour discuter la planéité des deux isomères **161a** et **161d**, nous allons utiliser quelques caractéristiques conformationelles de ces deux isomères rapportées dans les Tableaux 30 et 31. Pour l'isomère **161a**, dans les deux molécules A et B les cyclopentadiènes Cp1 et Cp2 sont quasi-éclipsés ( $\omega$  (A) = 7°,  $\omega$  (B) = 5°) (Tableau 30). Tandis que, dans l'isomère **161d**, la

<sup>&</sup>lt;sup>135</sup> Dunitz, J, D. Acta Cryst. **1995**, *B51*, 619-631.

<sup>&</sup>lt;sup>136</sup> Seiler, P. ; Dunitz, J. D. Acta Cryst. **1979**, *B35*, 1068-1074.

<sup>&</sup>lt;sup>137</sup>. Haaland, A.; Nilsson, J. Acta. Chem. Scand. **1968**, 22, 2653.

molécule A possède une conformation quasi-décalée ( $\omega$  (A) = 22°) et une conformation quasi-éclipsée pour la molécule B ( $\omega$  (B) = 10°).

**Tableau 30**: Caractéristiques conformationelles des isomères **161a** et **161d**.  $\omega$  [°]: Angle de rotation de Cp1 par rapport au Cp2.  $\psi$  [°]: Angle dièdre entre les deux plans des noyaux Cp1 et Cp2 **h** [Å]: Distance entre les barycentres de Cp1 et Cp2. **k1** et **k2** distances [Å] entre les barycentres de Cp1(Cg1) et Cp2(Cg2) et l'atome de Fer respectivement. (**k1** : distance Cg1...Fe ; **k2** : distance Cg2...Fe).

	Isomère <b>161a</b> Molécule A Molécule B		Isomère 161d		
			Molécule A	Molécule B	
ω [°]	4,8	7,3	22,4	10,3	
ψ [°]	2,9	1,6	3,9	0,8	
<b>h</b> [Å]	3,30	3,30	3,31	3,31	
<b>k1</b> [Å]	1,65	1,65	1,65	1,65	
<b>k2</b> [Å]	1,66	1,66	1,66	1,66	

L'angle dièdre  $\psi$  entre les plans des Cp est différent dans la même unité asymétrique de chaque isomère, cette différence est plus marquée pour les molécules A et B de l'isomère **161d**. Par contre, les deux isomères **161a** et **161d** possèdent quasiment les mêmes distances intramoléculaires **h**, **k1** et **k2**.

Pour comparer la planéité de ces deux isomères, nous avons calculé les angles  $\varphi_{ij}$  entre les vecteurs **n** normaux sur les plans des trois noyaux : le noyau pyridinique ; le noyau benzénique et le cyclopentadiène Cp2 (Tableau 31).

Dans l'isomère **161a**, les deux molécules A et B possèdent quasiment la même planéité. Par contre dans l'isomère **161d**, les deux molécules A et B ont une planéité différente. Le motif quinoléine est plus déformé dans la molécule B que dans la molécule A de l'isomère **161d** et que dans les molécules A et B de l'isomère **161a**. Le cyclopentadiène Cp2 et le noyau benzénique dans la molécule A de l'isomère **161d** sont moins coplanaires ( $\varphi_{23} \approx 2^\circ$ ) que dans la molécule B de **161d** et dans la molécule A et B de **161a**. On peut remarquer aussi que la déformation de la planéité est plus marquée dans la molécule B de l'isomère **161d** avec un angle  $\varphi_{13}$  (3,8 (1)) important en comparaison avec  $\varphi_{13}$  (1,2 (1)) de la molécule B du même isomère **161a**.

Ainsi, on peut conclure que la position de l'atome d'azote dans les isomères **161d** et **161a** peut avoir une influence sur leur planéité.

**Tableau 31**: Angles interplanaires et écart-types associés pour les isomères **161a** et **161d**.  $\mathbf{n}_1$ ,  $\mathbf{n}_2$  et  $\mathbf{n}_3$  sont respectivement les vecteurs normaux sur le noyau pyridinique ; benzénique et sur le cyclopentadiène Cp2.  $\varphi_{12}$ ,  $\varphi_{23}$ ,  $\varphi_{13}$  sont respectivement les angles  $\mathbf{n}_1^{\wedge}\mathbf{n}_2$ ,  $\mathbf{n}_2^{\wedge}\mathbf{n}_3$  et  $\mathbf{n}_1^{\wedge}\mathbf{n}_3$ .



	Isomère 161a		Isomère 161d		
	Molécule A Molécule B		Molécule A	Molécule B	
<b>φ</b> <sub>12</sub> [°]	1,2 (2)	1,3 (2)	0,9 (1)	2,9 (1)	
<b>φ</b> <sub>23</sub> [°]	0,5 (2)	0,7 (2)	1,8 (1)	0,9 (1)	
<b>φ</b> <sub>13</sub> [°]	1,2 (2)	2,0 (2)	1,2 (1)	3,8 (1)	

En comparant les liaisons et les angles intramoléculaires dans **161a** et **161d**, on peut remarquer que ces deux isomères possèdent quasiment les mêmes longueurs des liaisons et angles interatomiques, à l'exception de la liaison N(1)-C(13)A (1,361 (2) Å) dans la molécule A de l'isomère **161d**, qui est légèrement plus longue que son analogue dans la molécule B du même isomère (N(19)-C(31)B = 1,354 (2) Å) et ses analogues dans l'isomère **161a** (N(1)-C(13)A = 1,349 (3) Å); N(19)-C(31)B = 1,348 (3) Å) (voir toutes les données cristallographiques de ce chapitre dans Annexe 7).

#### b. Interactions intermoléculaires dans les isomères 161a et 161d

La Figure 122 présente les mailles des deux isomères **161a** et **161d**, avec huit molécules par maille. Ces structures se caractérisent principalement par deux types d'interactions, interactions CH...  $\pi$ , et interactions CH ... N.

## Isomère 161a

Isomère 161d



Figure 122 : Projection des mailles de 161a et 161d dans le plan (b, c).

## ✤ L'isomère 161a

#### • Interaction CH ... $\pi$ :

Plusieurs interactions intermoléculaires de types C-H... $\pi$  sont présentes pour cet isomère avec différentes distances (H...C = 2.67; 2.69; 2.71 Å; ...). La Figure 123 présente les trois interactions C-H... $\pi$  présentes dans l'unité asymétrique. L'interaction C22...H17 (2,85 Å); l'interaction C16...H33 (2,86 Å); et l'interaction C17...H34 (2,83 Å). L'interaction CH... $\pi$  la plus courte est entre H4 du noyau pyridinique et les électrons  $\pi$  de Cp1 (1+x, y, z) avec une distance C4-H4...C33(1+x, y, z) de 2.67 Å (Figure 124).



**Figure 123:** Les trois interactions C-H...π présentes dans l'unité asymétrique de l'isomère **161a**. (C22...H17 (2,85 Å); C16...H33 (2,86 Å); C17...H34 (2,83)).



Figure 124: L'interaction C4-H4(A)...C33 (1+x, y, z) la plus courte dans l'isomère 161a.

#### • Liaisons CH ....N.

Les liaisons hydrogène CH...N sont aussi présentes dans la structures de l'isomère **161a**. La Figure 125 présente la liaison CH...N la plus courte C27-H27 (-x,-y,-z)...N1(A) (2.64 Å).



Figure 125: La liaison hydrogène N1(A)...H27-C27 (-x,-y,-z) la plus courte dans l'isomère 161a.

# ✤ Isomère 161d

Plusieurs interaction de types C-H... $\pi$  sont présentes dans cet isomère, avec différentes distances H...C (2,64; 2,77; 2,79; 2,80 Å;...). L'unité asymétrique de cet isomère présente deux types d'interactions entre les deux noyaux pyridiniques (Py) des molécules A et B, une interaction C-H... $\pi$  (2,79 Å) entre C2-H2(A) et C20 (B), et une liaison hydrogène C3-H3(A)...N19(B) (2,71 Å) et qui sont favorables grâce à la position de l'atome d'azote moins encombrée que celle dans l'isomère **161a** (Figure 126).



**Figure 126** : L'unité asymétrique de l'isomère **161d** et qui présente deux interactions différentes. Interaction C-H... $\pi$  et une liaison hydrogène C-H...N.

L'interaction CH... $\pi$  la plus courte est C18(Cp2A)... H20-C20(Py) (x, y, 1+z) avec une distance de 2.65 Å (Figure 127).



Figure 127 : L'interaction CH... $\pi$  la plus courte dans l'isomère 161d.

Deux autres liaisons hydrogène légèrement courtes sont présentes N1(A)...H22 (1-x, -y, 2-z) et H22(B)...N1 (1-x, -y, 2-z) avec une distance de 2,61 Å. La Figure 128 présente cette liaison hydrogène dans la molécule B et le Tableau 32 présentes sa géométrie.



**Molécule B** 

Figure 128 : L'une des liaisons hydrogène N...H les plus courtes dans l'isomère 161d.

D—HA	D—H	НА	DA	D-HA
C22—H22BN1 <sup>i</sup>	0,95	2,61	3,666(3)	137

Tableau 32 : La géométrie de la liaison hydrogène C22-H22B...N1(1-x, -y, 2-z) (Å, °).

(i) 1-x, -y, 2-z

Les deux isomères **161a** et **161d** cristallisent dans le même groupe d'espace  $P2_1/c$ , leurs structures se caractérisent principalement par deux types d'interactions intermoléculaires, interactions CH...  $\pi$ , et interactions CH ...N. L'architecture de ces interactions est différente dans ces deux structures, elle dépend de la position de l'atome d'azote.

# I.3 Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique

Dans le but d'étudier l'effet du pH sur la communication électronique intramoléculaire entre deux motifs ferrocéniques au sein des assemblages biferrocéno-(iso)quinoléines envisagés, nous avons tout d'abord étudié les monomères monoferrocéniques **161a-d.** Nous avons utilisé la voltampérométrie (Annexe 2) cyclique pour étudier la réversibilité de la protonation de l'atome d'azote ainsi que la stabilité de ces composés ferrocéniques (aux états d'oxydation II et III du fer) dans les conditions acides et basiques utilisées.

Considérons le processus de protonation-déprotonation sur la molécule **161d**. Celui-ci se décompose en 5 étapes (Figure 129)

Etape I : oxydo-réduction de l'isomère 161d.

Etape II : protonation de l'isomère 161d par ajout de TFA.

Etape III : oxydo-réduction de l'isomère **161d** protoné (**161dH**<sup>+</sup>).

Etape IV : déprotonation de **161dH**<sup>+</sup> par ajout de TBAOH.

Etape V : oxydo-réduction de l'isomère 161d dans son nouveau milieu.



Figure 129 : Séquence des réactions d'oxydoréduction et protonation-déprotonation effectuée lors de l'étude électrochimique sur l'isomère **161d**.

Nous avons donc enregistré les voltampérogrammes (VAs) aux étapes I, III et V pour étudier différents paramètres (réversibilité redox, stabilité sous l'effet des variations de pH, changement du milieu par ajout d'acide et de base).

La même séquence a été effectuée sur les quatre isomères **161a-d** et les VAs obtenus sont rapportés dans l'Annexe 8. Des  $\Delta$ Eps supérieurs à 60 mV ( $\Delta$ Ep est la différence entre le potentiel anodique **Epa** et cathodique **Epc**) ont été obtenus indiquant des processus réversibles pour tous les isomères **161a-d**.

Après la protonation de **161a** par TFA on obtient un précipité orange avec diminution de **ipa** (courant anodique) et **ipc** (courant cathodique). Ceci peut être dû à la dégradation de ce produit en milieu acide. Après la déprotonation, les **ipc** et **ipa** diminuent encore plus avec une déformation totale du VA indiquant que le produit se dégrade également en milieu basique.

Les isomères ferrocéno-(iso)quinoléines **161b** et **161c** se dégradent moins après la protonation, on obtient des VA réversibles avec une faible diminution de **ipc** et **ipa**. En raison d'une dégradation après l'ajout de la base, nous n'avons pas pu récupérer les VAs des formes déprotonées **161b** et **161c**.

Par contre dans le cas de l'isomère ferrocénoquinoléine **161d** (Figure 130), le VA obtenu après l'ajout d'un équivalent de TFA contient deux vagues ((b), Figure 131). Ceci peut être expliqué par une protonation partielle du produit qui conduit au mélange de la forme neutre **161d** et de la forme protonée **161dH**<sup>+</sup>.



Figure 130: Protonation de l'isomère 161d.

Après l'ajout de deux équivalents de TFA, la vague qui correspond à la forme neutre a disparu conduisant à un VA réversible avec une seule vague de la forme protonée **161dH**<sup>+</sup> ((c), Figure 131). Après déprotonation, le VA ((d), Figure 132) obtenu indique un système réversible avec une faible diminution de **ipa** et **ipc**.

La bonne réversibilité du processus d'oxydo-réduction alternée avec les réactions de protonation-déprotonation dans le cas de l'isomère **161d** montrent une bonne stabilité de cet isomère dans les conditions acides et basiques de l'expérience.



**Figure 131**: (a) VA de l'isomère **161d**. (b) VA après protonation d'une partie de l'isomère **161d** (mélange de **161d et** de **161dH**<sup>+</sup>). Les potentiels et les courants sont donnés par rapport à une électrode au calomel saturée en KCl (ECS).



Figure 132: (c) VA après protonation totale de 161d. (d) VA après déprotonation totale de 161d. Les potentiels et les courants sont donnés par rapport à ECS.

Pour améliorer les résultats obtenus sur la protonation de l'isomère **161d** et minimiser la dégradation du produit, nous avons préparé la forme protonée **161dH**<sup>+</sup> par ajout d'un équivalent d'acide hexafluorophosphorique (HPF<sub>6</sub>) dans l'éther (Figure 133). Après filtration, on récupère une poudre bleue. La protonation est confirmée par RMN du proton (Annexe 9) et par spectrométrie UV-vis (Annexe 10). Le déblindage de déplacement chimique des protons de la forme protonée **161dH**<sup>+</sup> vers les champs faibles est probablement dû à la charge positive de l'atome d'azote.



Figure 133: Protonation de l'isomère 161d par un équivalent de HPF<sub>6</sub>.

Le **161dH**<sup>+</sup> préparé a également été étudié par voltampérometrie cyclique. Le VA de **161dH**<sup>+</sup> montre que le processus d'oxydoréduction est réversible avec  $E_{1/2} = +243$  mV, valeur supérieure à celle obtenue après la protonation *in situ* ( $E_{1/2}$ = +152 mV). L'addition de la base hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) a permis de déprotoner totalement **161dH**<sup>+</sup> conduisant à une solution orange avec un VA composé d'une seule vague réversible de la forme neutre **161d** régénérée *in situ* avec un  $E_{1/2}$  de -2 mV, proche de celui obtenu directement à partir de **161d** neutre (-8 mV).

L'utilisation de **161dH**<sup>+</sup> préparé, séché et lavé donne des résultats reproductibles en évitant la présence d'un excès d'acide dans le milieu. On évite également des réactions secondaires de dégradation et l'influence sur la diffusion du substrat est moindre.

Bien que la plupart des composés aient été instables en milieu acide, nous avons pu déterminer les potentiels de demi-vague pour toutes les formes protonées. En comparant les potentiels de demi-vague des isomères monoferrocéno-(iso)quinoléines étudiés et ceux de leurs formes protonées (Figure 134), on remarque que les potentiels de demi-vague des ferrocénoquinoléines **161a** et **161d** sont proches et plus faibles par rapport à ceux des isomères ferrocéno-(iso)quinoléines **161b** et **161c.** On remarque le même phénomène pour les formes protonées avec  $E_{1/2}$  de **161aH**<sup>+</sup>. Cette relation de la position de l'atome d'azote avec le

potentiel de demi-vague a été remarquée aussi pour des ferrocénopyridines **190-192** (Figure 135).<sup>138</sup>



Figure 134: Effet de la position de l'atome d'azote sur le potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$  dans les composés ferrocéno-(iso)quinoléines. Les mesures ont été effectuées dans  $CH_2Cl_2$  contenant 0.1M de n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. Les potentiels sont donnés par rapport à ECS.



Figure 135 : Effet de la position de l'atome d'azote sur le potentiel de demi vague  $E_{1/2}$  dans lescomposés ferrocénopyridines.136 Les mesures ont été effectuées dans CH3CN contenant0.1M de [n-Bu4N][ClO4], avec Ag/Ag+ comme référence.

D'après cette étude électrochimique, on peut conclure que la position de l'atome d'azote dans ces isomères monoferrocéno-(iso)quinoléines peut avoir une influence sur la communication électronique entre le métal (Fe) et le ligand. Cela peut avoir un effet sur leurs caractéristiques électrochimiques ( $E_{1/2}$ , ipa, ipc,...) et physique (diffusion) et sur leur stabilité chimique.

<sup>&</sup>lt;sup>138</sup> Rajput, J.; Hutton, A. T.; Moss, J. R.; Su, H.; Imrie, C. J. Organomet. Chem. 2006, 691, 4573-4588

# II. Ferrocéno-(iso)quinoléines chlorées

# II.1 Synthèse et discussion

Pour la synthèse des isomères chlorés, nous avons procédé par la méthode utilisée pour la synthèse des isomères **161a-d** en utilisant des pyridines chlorées en position C-2 et substituées par un brome et un groupement méthyle en positions vicinales (Figure 135).



Figure 135 : Les pyridines synthétisées pour être impliquées dans le couplage de Negishi.

L'atome de chlore a été inséré dans les pyridines de départ pour être impliqué ultérieurement dans une réaction d'homocouplage ce qui va nous permettre de créer un motif 2,2'-bipyridine (effecteur) au sein des molécules bi-ferrocéno-(iso)quinoléines. En changeant la position du brome et du méthyle par rapport au fragment N=C-Cl dans les pyridines de départ tout en les gardant en positions vicinales, nous pourrons avoir des isomères bi-ferrocéno-(iso)quinoléines avec différentes géométries (Figure 113) et ainsi des distances fer-fer différentes. Il faut noter que la réaction d'homocouplage sur la liaison C-Cl des isomères monoferrocéniques chlorés conduit au deux isomères *dl* et *meso* (Figure 136).



Figure 136 : La stratégie adoptée pour la synthèse des isomères biferrocéno-(iso)quinoléines à partir des monoferrocéno-(iso)quinoléines chlorées.

En utilisant l'expertise de l'équipe SOR dans la fonctionnalisation des dérivés de la picoline par la superbase *n*-BuLi-LiDMAE (diméthylaminoéthoxide lithium),<sup>139</sup> nous avons introduit un atome de brome en position 6 de la 2-chloro-5-méthylpyridine **185** pour préparer la pyridine **179** avec un bon rendement (Figure 137).



Figure 137: La synthèse de l'isomère chloré 162ab.

<sup>&</sup>lt;sup>139</sup> Gros, P. C.; Fort, Y. Eur. J. Org. Chem. 2009, 25, 4199-4209.

La pyridine synthétisée **179** a été ensuite utilisée pour la synthèse en trois étapes d'un isomère chloré **162ab**. Après un couplage de Negishi entre la pyridine **179** et le ferrocénylacétal **125**, l'hydrolyse de l'acétal **183** conduit à l'aldéhyde **184** qui est cyclisé par aldolisation-crotonisation en présence de *t*-BuOK pour fournir le monomère chloré **162ab** avec un rendement global de 19%.

La pyridine **180** a été utilisée pour la synthèse de l'isomère **162ba** avec un rendement global de 35%. Cette pyridine a été synthétisée à partir de la 2-chloro-3-bromopyridine **186** commerciale par ortholithiation avec de LDA suivi par condensation avec l'iodométhane pour introduire un groupement méthyle en position C-4 (Figure 138). Grâce au phénomène de la danse halogène du brome, nous avons obtenu en une seule réaction les deux pyridines **180** et **181** avec un rendement de 51% et avec un rapport 2/1 (**180/181**). La pyridine **181** a été utilisée pour la synthèse de l'isomère **162cd**. L'étape de cyclisation (étape III, Figure 136) de cette synthèse a abouti à un mélange complexe de plusieurs produits, nous n'avons pu isoler qu'une petite quantité qui nous a permis d'identifier la structure de ce produit par RMN du proton, mais insuffisante pour avoir un bon spectre RMN de carbone 13.



Figure 138 : Synthèse des pyridines 180 et 181 par ortholithiation de la 2-chloro-3-bromopyridine.

La pyridine **126** a été synthétisée avec un bon rendement à partir de la 2-chloro-5bromopyridine commerciale **74** par ortholithiation avec LDA, suivi par condensation avec de l'iodométhane. La pyridine **126** a été ensuite impliquée dans la synthèse de l'isomère **162bc** (Figure 139).



Figure 139 : La synthèse de la pyridine 126 utilisée pour la synthèse de l'isomère 162bc.

L'étape I (Figure 136) de la synthèse de cet isomère à été effectuée avec un rendement de 36%, l'acétal obtenu a été hydrolysé et cyclisé avec un rendement de 60% (étapes II et III, Figure 136) soit un rendement global de 22%.

La pyridine **182** a été synthétisée avec un rendement moyen à partir de la 5-bromo-6-méthylpyridin-2-ylamine **187** commerciale via un sel de diazonium suivi par un traitement avec du chlorure de cuivre I (Figure 140).<sup>41c</sup> Cette pyridine a été ensuite utilisée pour la synthèse de l'isomère **162dc** en trois étapes (**I**, **II** et **III**, Figure 136). Nous avons essayé de réaliser cette synthèse sans purifications des intermédiaires mais le produit obtenu à l'issue de cette synthèse a été difficile à purifier. La partie isolée présente 8% du rendement global de la synthèse de l'isomère **162dc**.



Figure 140 : Synthèse de la pyridine 182 nécessaire pour la synthèse de l'isomère 162dc.

Nous avons synthétisé quatre isomères ferrocéno-(iso)quinoléines chlorés 162ab, 162bc, 162ba, et 162cd. La structure de l'isomère 162ab a été analysée par DRX.

# II.2 Analyse structurale par DRX de l'isomère 162ab

# II.2.1. Structure de l'isomère 162ab

La structure de l'isomère **162ab** est déterminée par DRX sur monocristal. Cet isomère cristallise dans le groupe d'espace *P b c a* (Tableau 33) avec une molécule dans l'unité asymétrique (Figure 141) et huit molécules dans la maille. L'expérience DRX a été réalisée à basse température (T=110K) sur un diffractomètre Oxford Diffraction X'Calibur CCD avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å).



Figure 141 : Unité asymétrique de l'isomère 162ab. Les ellipsoïdes de déplacement atomique correspondent à une probabilité de 50%.

Tableau 33: Données cristallographiques du produit 162ab				
Formule chimique	C17 H12 Cl Fe N			
Masse molaire	321.58 g/mol			
Température	110(2) K			
Radiation utilisée	0,71073 Å (MoKα)			
Système cristallin	Orthorhombique			
Groupe d'espace	Pbca			
Paramètres de maille (Å,°)	a = 15.17415(13) Å			
	b = 10.25835(8)  Å			
	c = 16.89706(14)  Å			
	$\alpha = 90^{\circ}.$			
	$\beta = 90$ °			
	$\gamma = 90^{\circ}.$			
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	$2630.23(4) \text{ Å}^3, 8$			
Densité calculée	1.624 Mg/m <sup>3</sup>			
Coefficient d'absorption	1.335 mm <sup>-1</sup>			
Dimensions du cristal	0.38 x 0.31 x 0.21 mm <sup>3</sup>			
Intervalle de $Sin(\theta)/\lambda$	de 0,076 au 0.840 Å <sup>-1</sup>			
Réflexions collectées	61771			
Complétude à $S_{max} = (\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.840 \text{ Å}^{-1}$	99,8 %			
Méthode de correction d'absorption	Analytique (faces indexées)			
Tmax et Tmin	0.697 et 0.808			
Réflexions indépendantes	6523			
R <sub>int</sub>	0.0245			
Indices R pour toutes les données	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0778			
Indices R final avec I>2sigma(I)	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0747			
Gof (Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> )	1.077			
Nombres de paramètres	181			
$\Delta \rho_{max}$	0.819 eÅ <sup>-3</sup>			
$\Delta  ho_{min}$	-0.619 eÅ <sup>-3</sup>			

#### a.Conformation de l'isomère 162ab

L'insertion d'un atome de chlore en position b de l'isomère **161a** a conduit au changement de système cristallin monoclinique avec un groupe d'espace  $P2_1/c$  (**161a**) au système cristallin orthorhombique avec un groupe d'espace Pbca (**162ab**). Dans cette conformation, les cyclopentadiènes Cp1 et Cp2 de l'isomère **162ab** sont quasi-éclipsés ( $\omega = 13^{\circ}$ ). En comparaison avec la planiété de l'isomère **161a** (Tableau 34), on peut déduire que la substitution d'un atome d'hydrogène en position b par un chlore a abouti à la déformation de la structure. Cette déformation est plus marquée sur la planiété du motif cyclopentadiène-benzène.

**Tableau 34**: Quelques Caractéristiques conformationelles de l'isomère **162ab** en comparaison avec celles de l'isomère **161a**.  $\omega$  [°]: Angle de rotation de Cp1 par rapport au Cp2.  $\psi$  [°]: Angle dièdre entre les deux plans des noyaux Cp1 et Cp2 h [Å]: Distance entre les centroides Cg1 et Cg2 des noyaux Cp1 et Cp2 respectivement. k1 [Å] (respectivement k2 [Å]) distance entre le centroïde Cg1 (respectivement Cg2) et l'atome de Fer. (k1 : distance Cg1...Fe ; k2 : distance Cg2...Fe).

	Isomèi	Isomère 162ab	
	Molécule A	Molécule B	Isomere 102ab
ω [°]	4,8	7,3	13,4
ψ[°]	2,9 1,6		3,3
<b>h</b> [Å]	3,30	3,30	3,30
<b>k1</b> [Å]	1,65	1,65	1,65
<b>k2</b> [Å]	1,66	1,66	1,66
<b>φ</b> <sub>12</sub> [°]	1,2 (2)	1,3 (2)	1,5 (1)
<b>φ</b> <sub>23</sub> [°]	0,5 (2)	0,7 (2)	2,2 (1)
φ13 [°]	1,2 (2)	2,0 (2)	3,7 (1)

Cette déformation a été traduite par la réduction des liaisons N(1)-C(2) (1.337(3) Å); C(13)-C(12) (1.449(3) Å) et C(8)-C(9) (1.438(3) Å) dans la molécule A (respectivement, les liaisons N(19)-C(20) (1.339(3) Å); C(31)-C(30) (1.453(3) Å) et C(27)-C(26) (1.436(3) Å) dans la molécule B) de l'isomère **161a** en des liaisons N(1)-C(2) (1.313(1) Å); C(13)-C(12) (1.440(1) Å) et C(8)-C(9) (1.429(2) Å) dans l'isomère **162ab** (voir Annexe 7). Par conséquent, l'angle N(1)-C(2)-C(3) s'est élargi de 124,0(4) ° dans la molécule A (respectivement, l'angle N(19)-C(2)-C(3) s'est élargi de 124,0(4) ° dans la molécule A (respectivement, l'angle N(19)-C(2)-C(3) s'est élargi de 124,0(4) ° dans la molécule A (respectivement, l'angle N(19)-

(C20)-(C21) (123,9 (3) °) dans la molécule B) de l'isomère **161a** à 126,1(1) ° dans l'isomère **162ab**, avec diminution de l'angle C(2)-C(3)-C(4) de 119,5(2) ° dans la molécule A (respectivement, l'angle C(20)-(C21)-(C22) (119.2(3) °) dans la molécule B) de l'isomère **161a** à 117,3(1) ° dans l'isomère **162ab**.

Cette déformation supplémentaire de la structure de **162ab** peut être expliquée d'une part, par la taille du chlore qui est plus volumineux qu'un hydrogène, et d'autre part, par une contribution supplémentaire des nouvelles interactions intermoléculaires qui étaient absentes dans l'isomère **161a**, comme des interactions halogènes de l'atome de chlore et/ou des interactions  $\pi$ - $\pi$ . Cette déformation peut être due aussi à des interactions intramoléculaire de l'atome de chlore (effet électronique inductif et /ou mésomère de chlore).

#### **b.** Interactions intermoléculaires

La structure de cet isomère se caractérise par des différentes interactions intermoléculaires (Figure 142), principalement, les interactions  $\pi$ - $\pi$  qui sont absentes dans l'isomère **161a**, les interactions Cl...H et les intéractions CH ... $\pi$ . la Figure 142 présente la maille de cet isomère.



Figure 142: La projection de la maille de l'isomère 162ab dans le plan (a, c).

## • Interaction $\pi$ - $\pi$

Cet isomère est caractérisé par des interactions  $\pi$ - $\pi$  isolées entre les Cp2 et les noyaux pyridiniques au sein des paires de molécules formées par les deux molécules (x, y, z) et (1-x, 1-y, 1-z) (Figure 143). Il semble que cette interaction puisse impliquer seulement les liaisons C4-C5 et C8-C9 plutôt que les noyaux entiers.



**Figure 143 :** Interaction  $\pi$ - $\pi$  dans l'isomère **162ab** entre des molécules de symétrie (x, y, z) et (1-x, 1-y, 1-z).

## • Interaction halogène :

Dans cet isomère un contact Cl2...H9C9 (x, -1+y, z) est en orientation géométrique favorable, avec la direction de la liaison C9H9 pointant vers l'atome d'halogène Cl2 avec une distance  $(d_{Cl-H} = 2,82 \text{ Å})$  plus petite que la somme des rayons de van der Waals (2,95 Å). Cette interaction forme des chaines infinies avec un angle C9-H9...Cl2 de 140° (Figure 144).

D—HA	D—H	НА	DA	D-HA 140	
$C(9) - H(9) Cl(2)^{i}$	0,95	2,82	3,597(1)		

Tableau 35 : Géométrie de la liaison hydrogène C9-H9...Cl2 (Å, °)

(i) x, -1+y, z



Figure 144 : Interaction Cl2...H9 qui forme une chaine infinie dans la structure 162ab.

# • Interaction C-H... $\pi$ :

Des interactions C-H... $\pi$  sont aussi présentes dans cette structure et elles forment des chaines infinies entre C4H4(Py) et C14 (Cp2) ave une distance H4...C14(Cp2) de 2,86 Å (Figure 145).



Figure 145 : Interactions C-H... $\pi$  dans la structure de l'isomère 162ab et qui forment des chaines infinies.

# III. Comparaison des structures 161a, 161d et 162ab avec des molécules semblables de la littérature

Pour comparer la planéité ; les longueurs des liaisons et les angles intramoléculaires des produits **161a**; **161d** et **162ab** avec des molécules semblables de la littérature, nous avons choisi le benz[*e*]indènyl(cyclopentadiènyl) Fer(II) (**188**) (Figure 146).<sup>140</sup> La structure de la molécule **188** ressemble à celles des isomères **161a**; **161d** et **162ab** où le noyau pyridinique est remplacé par un noyau benzénique substitué dans la molécule **188**. Par conséquent, nous allons comparer, en particulier, le motif indènyle(cyclopenadiènyl) Fer(II) (Figure 146) dans les produits **161a**; **161d** et **162ab** avec celui dans la molécule **188**.



**Figure 146**: Vue Ortep de la molécule **188**. Les ellipsoïdes de déplacement atomique correspondent à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogènes ne sont pas présentés pour plus de clarté. L'expérience DRX a été réalisée à basse température (T=123 (2) K) avec une radiation de type MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073Å).<sup>139</sup>

Le noyau pyridinique dans les produits **161a**, **161d et 162ab** est comparé avec un noyau pyridinique dans une benzoquinoléine (**189**) de la littérature (Figure 147).<sup>141</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>140</sup> Bennewitz, J.; Nieger, M.; Lewall, B.; Dötz, K,-H. J. Organomet. Chem. 2005, 690, 5892-5899.

<sup>&</sup>lt;sup>141</sup> Kubicki, M.; Borowiak, T.; Antkowiak, W. Z. Acta, Cryst. **1995**, C51, 1173-1175.



**Figure 147 :** Vue Ortep de la molécule **189.** Les ellipsoïdes de déplacement atomique correspondent à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogènes ne sont pas présentés pour plus de clarté. L'expérience DRX a été réalisée à basse température (T=293(2) K) avec une radiation de type CuK $\alpha$  ( $\lambda$ = 1.54178 Å).

# **III.1 Planéité**

Nous avons remarqué précédemment que la planéité des produits **161a** ; **161d** et **162ab** peut dépendre de la position de l'atome d'azote dans le noyau pyridinique et de la nature des interactions inter et intramoléculaires. Dans ce paragraphe, nous comparons la planéité des ces trois produits avec celle de la molécule **188**. Le Tableau 36 récapitule quelques caractéristiques conformationelles des isomères **161a** ; **161d** ; **162ab** et de la molécule **188**.

La molécule **188** possède une conformation quasiment éclipsée avec un angle  $\omega$  proche de celui observé pour l'isomère **162ab** ( $\omega \approx 13^{\circ}$ ). L'angle dièdre  $\psi$  dans la molécule **188** a une valeur intermédiaire par rapport à ceux obtenus pour les produits **161a**; **161d** et **162ab**. Les distances h, k1 et k2 sont quasiment les mêmes pour les quatre produits (**161a**; **161d**; **162ab** et **188**). La molécule **188** est très déformée par rapport aux autres produits, avec un grand angle  $\varphi_{23}$  (4,7 °) qui présente la planéité du motif indène.

**Tableau 36**: Quelques caractéristiques conformationelles des isomères **161a**; **161d et 162ab** et celles de la molécule **188**.  $\omega$  [°] Angle de rotation de Cp1 par rapport au Cp2.  $\psi$  [°]: $\psi$  [°] Angle dièdre entre les deux plans des noyaux Cp1 et Cp2. **h** [Å]: Distance entre les centroides Cg1 et Cg2 des noyaux Cp1 et Cp2 respectivement. **k1** [Å] (respectivement **k2** [Å]) distance entre le centroïde Cg1 (respectivement Cg2) et l'atome de Fer.  $\varphi_{12}$ ,  $\varphi_{23}$ ,  $\varphi_{13}$  sont respectivement les angles  $n_1^n_2$ ,  $n_2^n_3$  et  $n_1^n_3$ . Pour la molécule **188**, **n1** est le vecteur normal sur le noyau benzénique externe (voir Figure 146).

	Isomère 161a		Isomère 161d		Isomère	Molécule
	Molécule A	Molécule B	Molécule A	Molécule B	162ab	188
ω [°]	4,8	7,3	13,4	10,28	13,4	13,2
ψ [°]	2,9	1,6	3,3	0,75	3,3	2,3
<b>h</b> [Å]	3,30	3,30	3,30	3,31	3,30	3,30
<b>k1</b> [Å]	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65
<b>k2</b> [Å]	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
<b>φ</b> <sub>12</sub> [°]	1,2 (2)	1,3 (2)	1,5 (1)	2,9 (1)	1,5 (1)	4,6
φ <sub>23</sub> [°]	0,5 (2)	0,7 (2)	2,2 (1)	0,9 (1)	2,2 (1)	4,7
<b>φ</b> <sub>13</sub> [°]	1,2 (2)	2,0 (2)	3,7 (1)	3,8 (1)	3,7 (1)	8,9

#### III. 2 Comparaison des liaisons et des angles intramoléculaires

Ce paragraphe présente une comparaison des liaisons et des angles intramoléculaires des produits **161a**; **161d**; **162ab**, premièrement, dans les noyaux cyclopentadiènes Cp1 et Cp2, et dans le noyau benzénique central, avec la molécule **188**, deuxièment, dans le noyau pyridinique avec celui de la molécule **189**.

#### • Les noyaux cyclopentadiènes Cp1 et Cp2

Dans les trois produits **161a**; **161d**; **162ab**, les liaisons C-C du noyau Cp1 sont légèrement longues en comparaison avec leurs analogues dans la molécule **188**. Par contre, les angles dans Cp1 sont quasiment égaux dans les quatre produits. La liaison C(6A)-C(7)Cp2 (1,422(3) Å) dans la molécule **188** est plus courte que leur analogues C(8)-C(9)Cp2A (1,438(3) Å) et C(27)-C(28)Cp2B (1,436(3) dans l'isomère 161a, et C(9)-C(10)Cp2A (1.436(2) Å) et C(27)-C(28)Cp2B (1.434(2) Å) dans l'isomère **161d**. La liaison C(6A)-C(9A)Cp2 (1.449(3) Å) de **188** est légèrement courte que son analogue C(6)-C(10)Cp2A

(1.439(2) Å) de l'isomère **161d**. Par contre les liaisons C-C de Cp2 dans l'isomère **162ab** sont quasiment égales aux celles de Cp2 dans la molécule **188**.

Par conséquent, les angles dans **Cp2** de la molécule A et B de l'isomère **161a** sont tous différents de ceux dans **Cp2** de la molécule **188**. Les angles C(26)-C(27)-C(28)Cp2B (107.4(2) °); C(10)-C(11)-C(12)Cp2A (107.3(2) °) (et son analogue de la molécule B C(28)-C(29)-C(30)Cp2B (107.1(2) °)), et C(12)-C(8)-C(9) Cp2A (107.4(2) °) de l'isomère **161a** sont légèrement réduites en comparaison avec leurs analogues de la molécule **188** (respectivement C(6A)-C(7)-C(8)Cp2 (108.1(2) °); C(8)-C(9)-C(9A)Cp2 (108.4(2) °) et C(9A)-C(6A)-C(7)Cp2 (108.1(2) °)). Par contre, les angles C(9)-C(10)-C(11)Cp2A (109.3(2) °) (et son analogue de la molécule B C(27)-C(28)-C(29) Cp2B (109.5(2) °)) et C(11)-C(12)-C(8)Cp2A (108.3(2) °) (et son analogue de la molécule B C(27)-C(28)-C(29) Cp2B (109.5(2) °)) et C(11)-C(12)-C(8)Cp2A (108.3(2) °) (et son analogue de la molécule B C(27)-C(28)-C(29) Cp2B (109.5(2) °)) et C(11)-C(12)-C(8)Cp2A (108.3(2) °) (et son analogue de la molécule B C(27)-C(28)-C(29) Cp2B (109.5(2) °)) et C(11)-C(12)-C(8)Cp2A (108.3(2) °) (et son analogue de la molécule B C(27)-C(28)-C(29) Cp2B (109.5(2) °)) et C(11)-C(12)-C(8)Cp2A (108.3(2) °) (et son analogue de la molécule B C(29)-C(30)-C(26)Cp2B (108.3(2) °)) de l'isomère **161a** sont légèrement larges en comparaison avec leurs analogues de la molécule **188** (respectivement, C(7)-C(8)-C(9)Cp2 (108.5(2) °) et C(9)-C(9A)-C(6A)Cp2 (106.8(2) °)).

En comparaison les angles dans Cp2 de l'isomère **161d** avec ceux de la molécule **188**, seulement deux angles qui sont déférents. L'angle C(8)-C(7)-C(6)Cp2A (107.5(1) °) dans l'isomère **161d** est légèrement réduite en comparaison avec son analogue C(8)-C(9)-C(9A)Cp2 (108.4(2) °) dans la molécule **188**. Par contre, l'angle C(7)-C(6)-C(10)Cp2A (108.1(1) °) et son analogue dans la molécule B C(25)-C(24)-C(28)Cp2B (107.8(1) °) sont plus larges que leur analogue dans la **188** (C(9)-C(9A)-C(6A)Cp2 (106.8(2) °)).

Pour l'isomère **162ab**, trois angles dans Cp2 sont légèrement différents de leurs analogues de la molécule **188**. Les deux angles C(12)-C(11)-C(10)Cp2 (107.5(2) °) et C(12)-C(11)-C(10)Cp2 (107.5(2) °) de l'isomère **162ab** sont légèrement réduites que leurs analogues dans la molécule **188**, C(8)-C(9)-C(9A)Cp2 (108.4(2) °) et C(9A)-C(6A)-C(7)Cp (108.1(2) °) respectivement. Par contre, l'angle C(11)-C(12)-C(8)Cp2 (108.3(2) °) dans l'isomère **162ab** est plus large que son analogue dans la molécule **188**, C(9)-C(6A)-C(6A)Cp2 (106.8(2) °).

#### • Noyau benzénique (Bz) :

Les liaisons C-C dans le noyau benzénique central de la molécule **188** sont quasiment égales à leurs analogues dans la molécule A de l'isomère **161a**. Dans la molécule B de l'isomère **161a**, deux liaisons C(24)-C(25)BzB (1.360(4) Å) et C(25)-C(26)BzB (1.437(3) Å) sont légèrement plus longues que leurs analogues C(5)-C(6)Bz (1.345(3) Å) et C(6)-C(6A)Bz (1.423(3) Å), respectivement, dans la molécule **188**.

En comparaison les liaisons C-CBz dans la molécule **188** avec leurs analogues dans l'isomère **161d**, trois liaisons sont différentes. Les deux liaisons C(12)-C(11)BzA (1.356(3) Å) (et son analogue de la molécule B C(30)-C(29)BzB (1.355(2) Å)) et C(11)-C(10)BzA (1.445(2) Å) (et son analogue de la molécule B C(28)-C(29)BzB (1.438(2) Å)) de l'isomère **161d** sont légèrement plus longues que leurs analogues C(5)-C(6)Bz (1.345(3) Å) et C(6)-C(6A)Bz (1.423(3) Å) dans la molécule **188**. Par contre, la liaison C(5)-C(6)BzA (1.447(2) Å) (et son analogue de la molécule B C(23)-C(24)BzB (1.444(2) Å)) de l'isomère **161d** est légèrement plus courte que son analogue C(9A)-C(9B)Bz (1.458(3) Å) dans la molécule **188**.

Dans l'isomère **162ab**, la liaison C(8)-C(7)Bz (1.439(2) Å) est plus longue que son analogue C(6)-C(6A)Bz (1.423(3) Å) dans la molécule **188**. Par contre, la liaison C(13)-C(12)Bz (1.440(1) Å) dans l'isomère **162ab** est plus courte que son analogue C(9A)-C(9B)Bz (1.458(3) Å) dans la molécule **188**.

En comparaison les angles de noyau benzénique de l'isomère 161a avec leurs analogues de noyau benzénique central de la molécule 188, sont quasiment égaux, à l'exception de l'angle C(8)-C(12)-C(13)BzA (120.1(2) °) et son analogue de la molécule B (C(26)-C(30)-C(31)BzB (120.2(2) °)) qui sont légèrement larges que leur analogue de la molécule 188 (C(6A)-C(9A)-C(9B)Bz (119.3(2) °)). Par contre, dans l'isomère 162ab, trois angles sont différents en comparaison avec leurs analogues de la molécule 188. Les deux angles C(12)-C(11)-C(10)BzA (119.4(2) °) et C(6)-C(10)-C(11)BzA (119.7(2) °) (et sont analogue de la molécule B : C(29)-C(28)-C(24)BzB (119.7(2) °)) de l'isomère 161d sont légèrement réduites que leurs analogues C(5)-C(6)-C(6A)Bz (120.1(2) °) et C(6)-C(6A)-C(9A)Bz (120.4(2) °) respectivement, dans la molécule 188. Par contre la liaison C(10)-C(6)-C(5)BzA (120.6(1) °) et son analogue de la molécule B C(23)-C(24)-C(28)BzB (120.2(1) °), de l'isomère 161d sont légèrement larges que leur analogue C(6A)-C(9A)-C(9B)Bz (119.3(2) °) dans la molécule 188. Dans l'isomère 162ab, l'angle C(6)-C(7)-C(8)Bz (119.1(1) °) est légèrement plus large que son analogue C(5)-C(6)-C(6A)Bz (120.1(2) °) dans la molécule 188. Par contre, l'angle C(13)-C(12)-C(8)Bz (120.0(2) °) dans l'isomère 162ab est légèrement réduite que son analogue C(6A)-C(9A)-C(9B)Bz (119.3(2) °) dans la molécule **188**.

Il faut noter aussi que, une liaison C-C du noyau benzénique dans ces quatre produits ferrocèniques (les liaisons : C6-C7A et C24-C25B de **161a**, C12-C13A et C29-C30B de **161d**, C6-C7 de **162ab** et C5-C6 de **188**) est très courte que les autres liaisons benzéniques. Cela peut être dû à une contrainte géométrique dans ces structures.
#### • Noyau pyridinique (Py) :

Les angles et les liaisons interatomiques dans le noyau pyridinique de la molécule 189 sont quasiment égaux à leurs analogues dans l'isomère 161d, à l'exception de la liaison C(2)-C(3)Py (1.380(6) Å) dans la molécule **189** qui est légèrement plus courte que son analogue C(3)-C(2)PyA (1.400(3) Å) dans la molécule A de l'isomère **161d**,. Par contre dans l'isomère 162a, la liaison C(13)-C(5)PyA (1.418(3) Å) et son analogue de la molécule B C(31)-C(23)PyB (1.419(3) Å) sont légèrement plus longues que leur analogue C(4a)-C(10b)Py (1.400(5) Å) dans la molécule **189**, et la liaison N(1)-C(13)PyA (1.349(3) Å) et son analogue dans la molécule B N(19)-C(31) PyB (1.348(3) Å) de l'isomère 161a sont plus courtes que leur analogue C(10b)-N(1)Py (1.368(5) Å) de la molécule 189. Par conséquent, plusieurs angles dans le noyau pyridinique de l'isomère **161a** sont différents de leurs analogues dans la molécule 189. Les angles C(22)-C(23)-C(31)PyB (117.1(2) °) et C(13)-N(1)-C(2)PyA (116.8(2) °) (et son analogue de la molécule B C(31)-N(19)-C(20)PyB (116.8(2) °)) sont plus réduites que leurs analogues dans la molécule 189, C(4)-C(4a)-C(10b)Py (118.5(4)°) et C(10b)-N(1)-C(2)Py (118.5(4) °), respectivement. Les angles C(5)-C(13)-N(1)PyA (123.6(2) °) et son analogue dans la molécule B C(23)-C(31)-N(19)PyB (123.7(2) °) sont plus larges que leur analogue dans la molécule 189, l'angle C(4a)-C(10b)-N(1)Py (121.3(4) °).

En comparaison avec l'isomère **162ab**, deux liaisons du noyau pyridinique sont différents de leurs analogues dans la molécule **189**. La liaison N(1)-C(2)Py (1.313(1) Å) de l'isomère **162ab** est plus courte que son analogue N(1)-C(2)Py (1.332(6) Å) dans la molécule **189**. La liaison C(13)-C(5)Py (1.417(1) Å) de l'isomère **162ab** est plus longue que son analogue C(4a)-C(10b)Py (1.400(5) Å) de la molécule **189**. Par contre, les angles dans l'isomère **162ab** sont tous différents de leurs analogues dans la molécule **189**, à l'exception de l'angle C(3)-C(4)-C(5)Py (119.9(1) °) qui est quasiment égale à son analogue C(3)-C(4)-C(4a)Py (119.1(5) °) de la molécule **189**.

D'après cette comparaison, on peut conclure que la planéité des isomères **161a**, **161d** et **162ab**, en particulier l'isomère **161a**, est meilleure que celle de la molécule **188**. Ainsi, les liaisons et les angles intramoléculeaires sont moins déformés par la contrainte géométrique.

## IV. Essais d'homocouplage des isomères ferrocéno-(iso)quinoléines chlorés

Le premier essai d'homocouplage a été effectué sur l'isomère **162bc** en présence d'un complexe de nickel.<sup>142</sup> Cette réaction a été problématique, la purification du brut réactionnel nous a permis d'isoler deux fractions et l'analyse par spectroscopie de masse GC/MS de la première fraction a montré la formation d'un produit inattendu; c'est un produit de substitution de l'atome de chlore par un groupement phényle **161b-Ph** avec un rendement de 35%. Il est probable que ce groupe Ph provienne de PPh<sub>3</sub>.<sup>143</sup>

L'analyse GC/MS de la deuxième fraction a révélé la formation du produit d'homocouplage **163g** en présence du produit de réduction (l'isomère **161b**) (Figure 148). Nous n'avons pas pu séparer le produit d'homocouplage **163g**.



Figure 148 : Réaction d'homocouplage de l'isomère 162bc.

Le deuxième essai d'homocouplage a été effectué sur l'isomère **162ba**, dans les mêmes conditions décrites auparavant (Figure 148). D'après l'analyse du brut réactionnel par RMN du proton on observe que le produit de départ **162ba** (Figure 149, Voie 1). Ce résultat peut être expliqué par l'encombrement stérique de la liaison C-Cl dans cette isomère. Lorsque cette réaction a été répétée avec du Zn activé avec HCl et lavé par l'éthanol (EtOH), les analyses RMN du proton et carbone 13 ont montré la formation du produit de l'insertion du groupement OEt dans la liaison C-Cl (Figure 149, voie 2).<sup>144</sup> D'autres essais d'homocouplage sur les isomères **162ba** et **162dc** se sont révélés négatifs.

<sup>&</sup>lt;sup>142</sup> Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chianelli, D.; Montanucci, M. Synthesis **1984**, 736-738.

<sup>&</sup>lt;sup>143</sup> Bricout, H.; Carpentier, J. -F.; Mortreux, A. J. Mol. Catal. A. **1998**, 136, 243-251.

<sup>&</sup>lt;sup>144</sup> Zhang, Q. ; Wang, D. ; Wang, X. ; Ding, K. J. Org. Chem. 2009, 74, 7187-7190.



Figure 149 : Tentatives d'homocouplage de l'isomère 162ba.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse de quatre isomères monoferrocéno-(iso)quinoléines simples (non fonctionnalisés) dont deux sont caractérisés par DRX. Une étude électrochimique a été effectuée sur ces quatre composés pour étudier leur stabilité et leur réversibilité dans les conditions des processus d'oxydo-réduction et de protonationdéprotonation. Nous avons ainsi décrit les conditions expérimentales (acide, base, solvant, électrolyte,..., voir la partie expérimentale paragraphe VI.5) qui sont utilisées pour étudier ces quatre isomères monoferrocéniques. Ces conditions peuvent être utilisées ensuite pour étudier leurs analogues biferrocéniques. Cette étude électrochimique a révélé une bonne réversibilité de ces composés monoferrocéniques dans le processus d'oxydo-reduction, mais une faible stabilité dans les conditions de protonation-déprotonation. Il faut noter que l'isomère 161d forme un système redox plus stable dans les conditions acido-basiques par rapport aux autres isomères. Cependant, nous avons constaté que la position de l'atome d'azote dans ces isomères monoferrocéno-(iso)quinoléines peut avoir une influence sur leur stabilité chimique et sur leurs caractéristiques électrochimiques dans les conditions de protonation-déprotonation. Ainsi, la complexation des composés biferrocéniques par protonation et précisément la protonation de l'effecteur 2,2'-bipyridine de ces assemblages biferrocéniques peut être problématique. La complexation par les métaux de transition

pourrait être une alternative en évitant d'utiliser des conditions drastiques pour ces composés ferrocéniques.

Pour accéder aux composés biferrocéno-(iso)quinoliéines envisagés dans ce travail, nous avons synthétisé quatre isomères chlorés dont un a été caractérisé par DRX (**162ab**). Malheureusement, les tentatives d'homocouplages effectuées sur les isomères chlorés se sont révélées négatives, à cause des réactions secondaires dans certains cas et de l'inactivité de certains produits dans les conditions d'homocouplages dans d'autres cas.

Parmi les réactions secondaires inévitables d'homocouplages des isomères ferrocéno-(iso)quinoliéines chlorés (au moins pour les méthodes d'homocouplage utilisées) nous avons observé la réduction partielle de l'atome de chlore et l'insertion de groupement phényl provenant de la triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>) dans le cas de l'isomère **162bc** (produit **161b**-(*Ph*)). Les analyses GC/MS effectuées sur les bruts réactionnels de certains essais d'homocouplage montrent la formation de produits désirés en faible quantité avec les produits de réduction de la liaison carbone-chlore.

La perspective pour résoudre le problème d'homocouplage est d'essayer d'autres méthodes d'homocouplage<sup>8,9</sup> qui pourront permettre d'accéder aux composés biferrocéniques désirés.

La caractérisation de quelques produits ferrocéniques synthétisés par DRX nous a permis d'étudier les différentes interactions intermoléculaires au sein de ses nouvelles structures.

VI. Partie expérimentale

#### VI.1. Procédure générale de couplage de Negishi.

A une solution de **125** dissout dans du THF anhydre (4 mL / mmol) sous atmosphère d'argon, on ajoute lentement à -78 °C une solution de *sec*-BuLi (1,4 M dans le cyclohexane, 1,1 éq). Après 20 min, la température est élevée à -10 °C pendant 1h. La solution orange obtenue est refroidie à -78 °C et une solution fraîchement préparée de ZnCl<sub>2</sub> (anhydre) dans le THF (0,5 M, 1,2 éq.) est ajoutée lentement. La température est portée à température ambiante et le mélange est agité pendant 1h. A la suspension orange obtenue, la bromopyridine (1 éq.) et PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5% mol) sont successivement ajoutés et le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. La solution rouge-brun obtenue est traitée par une solution aqueuse saturée de NaCl, puis la phase organique est extraite par l'acétate d'éthyle, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et concentrée. Le brut obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice avec un mélange hexane / acétate d'éthyle / triéthylamine (8 / 1 / 1) comme éluant.

#### VI.2. Procédure générale de déprotection de la fonction aldéhyde.

Le produit de couplage de Negishi obtenu est solubilisé dans un minimum de THF (5 mL / 1 mmol) avec un équivalent d'acide para-toluènesulfonique (APTS). De l'eau (0,25 mL / 1 mmol) est ajouté puis le mélange est agité à t.a pendant 2h. L'excès d'acide est neutralisé par une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, la phase organique est extraite avec de l'acétate d'éthyle, séchée par MgSO<sub>4</sub> et concentrée par évaporation du solvant. Le brut obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes / acétate éthyle 7:3). Dans certains cas, le brut obtenu après le couplage de Negishi a subi une simple filtration sur gel de silice puis une réaction de déprotection de la fonction aldéhyde.

#### VI.3. Procédure générale de la réaction d'aldolisation-crotonisation

A une solution du substrat approprié dans le DMF (2 mL / 1 mmol) sous atmosphère d'azote, une solution de *t*-BuOK dans le DMF (2 mL / 1 mmol) est ajoutée lentement à température ambiante et le mélange rouge est agité pendant 2h. Après hydrolyse avec de l'eau, extraction de la phase organique au dichlorométhane, séchage sur MgSO<sub>4</sub> et concentration, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexane / acétate d'éthyle : 8/2).

# VI.4. Les conditions de recristallisation utilisées pour les isomères 161a, 161d et 162ab.

Ferrocéno[*h*]quinoléine (161a)



L'isomère **161a** a été solubilisé dans un minimum de dichloromethane dans un ballon fermé de 100 mL et laissé une nuit à -35°C, les cristaux obtenus ont été filtrés et séchés.

Ferrocéno[*f*]quinoléine (161d)



Le cristal de 161d a été obtenu par évaporation de dichlorométhane pendant une nuit à t.a.

2-Chloro-ferrocéno[h]quinoléine (162ab)



Le produit **162ab** a été solubilisé à chaud dans minimum de *n*-heptane dans un petit tube à essai fermé par du parafilm et troué par une aiguillé puis laissé à s'évaporer à température ambiante et sous la hotte pendant une nuit.

#### 1-Chloro-ferrocéno[*h*]isoquinoléine (162ba)



pf: 125-126°C.

RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.84 (s, 5H, Cp2), 4.35 (s, 1H, H<sub>9</sub>), 4.90 (s, 1H, H<sub>8</sub>), 6.06 (s, 1H, H<sub>10</sub>), 7.07 (d, *J* = 9 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 7.39 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.71 (d, *J* = 9 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 8.32 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H, H<sub>3</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 65.6, 67.5, 69.4, 71.3, 76.6, 77.2, 77.7, 84.4, 121.5, 122.6, 135.4, 141.0, et 143.8.

MS (EI) m/z 321 (M<sup>+</sup>, 100), 283 (50), 228 (82), 164 (57), 138 (30), 56 (21).

SMHR m/z calculée pour  $C_{17}H_{13}$ ClFeN: 322.0081, trouvée: 332.0089 (MH)<sup>+</sup>.

#### **3-Chloro-ferrocéno**[*h*]isoquinoléine (162bc)



pf: 128-129°C.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.79 (s, 5H, Cp2), 4.33 (s, 1H, H<sub>9</sub>), 4.85 (s, 1H, H<sub>8</sub>), 5.37 (s, 1H, H<sub>10</sub>), 7.00 (d, *J* = 9,2 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 7.47 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.66 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 9.02 (s, 1H, H<sub>1</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 61.7, 65.2, 69.7, 70.8, 80.2, 83.1, 121.3, 121.6, 129.5, 135.7, 140.1, 145.5, et 147.2.

MS (EI) m/z 321 (M<sup>+</sup>, 72), 285 (100), 228 (11), 164 (27), 138 (18), 56 (14).

SMHR m/z calculée pour C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ClFeN: 322.0081, trouvée: 332.0087 (MH)<sup>+</sup>.

#### 2-Chloro-ferrocéno[f]quinoléine 162dc



pf: 136-136°C.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.78 (s, 5H, Cp2), 4.31 (s, 1H, H<sub>8</sub>), 4.87 (s, 1H, H9<sub>7</sub>), 5.27 (s, 1H, H<sub>10</sub>), 7.31 (m, 2H, H<sub>7</sub>), 7.47 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.71 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 8.20 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H<sub>4</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 62.0, 64.9, 69.6, 70.8, 81.5, 83.2, 121.7, 125.3, 130.0, 133.6, 134.3, 148.1, 145.0.

MS (EI) m/z 321 (M<sup>+</sup>, 64), 285 (100), 228 (19), 164 (34), 56 (16).

SMHR m/z calculée pour  $C_{17}H_{13}$ ClFeN: 322.0081, trouvée: 332.0097 (MH)<sup>+</sup>.

### VI.4. Procédure générale d'homocouplage.

A une solution de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (38 mg, 0,15 mmol) et PPh<sub>3</sub> (163 mg, 0,62 mmol) dans du DMF (1 mL) sous azote à 50 °C, du Zn en poudre (11 mg, 0,15 mmol) est ajouté. Après 1h à 50°C, l'isomère chloré **162bc** (50 mg, 0,15 mmol) est ajouté et le mélange est agité à la même température pendant 2h. Le mélange est versé dans une solution diluée d'ammoniac et extrait au chloroforme, la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle / hexane 1/9).

# VI.5. Conditions expérimentales de l'étude électrochimique par voltampéro-métrie cyclique.

#### • Substrats :

Les isomères étudiés sont **162a**, **162b**, **162c** et **162d**, avec **le ferrocène** (Figure 150) comme référence. Les substrats se présentent sous forme de poudres orange.



Figure 150 : Les substrats étudiés par électrochimie avec le ferrocène comme référence.

- Solvant : Dichlorométhane (DCM)
- Sel de fond : Hexafluorophosphate de tetrabutylammonium : n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0,1M)
- Les acides utilisés : L'acide trifluoroacétique (TFA) et l'acide fluorophosphorique HPF<sub>6</sub>.
- La base : L'hydroxyde de tétrabutylammonium *n*-Bu<sub>4</sub>NOH (TBAOH) 40% dans le méthanol.
- Les électrodes :

-Electrode de référence : Electrode au calomel saturée en KCl (ECS)
-Electrode de travail : fil de platine
-Electrode de mesure : CV (électrode de carbone vitreux)

• Mode opératoire :

Le substrat est solubilisé dans 7 mL de DCM, on ajoute le TFA (0,5 éq ; 1 éq ; 1,5 éq ; 2 éq) et après chaque addition on enregistre le VA correspondant et on arrête l'addition lorsqu'on

obtient une seule vague (protonation totale). A la fin de la protonation on refait la même chose avec TBAOH pour la déprotonation. On refait la même chose pour les quatre isomères (a, b, c et d) et le ferrocène.

#### • Préparation de la forme protonée de l'isomère 161d (161dH<sup>+</sup>).

La forme neutre **161d** (75 mg, 0,26 mmol) est solubilisée dans 1,5 mL d'éther anhydre à 0°C et sous argon, puis 1,5 équivalents d'acide HPF<sub>6</sub> (60% dans H<sub>2</sub>O) (95mg, 0,39 mmol) ont été ajoutés. Le mélange bleu a été agité à température ambiante pendant une heure. Le précipité bleu obtenu est filtré et lavé par l'éther pour conduire à une poudre bleue fine **161dH**<sup>+</sup> (67 mg,) avec 60% de rendement.

#### **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

Au cours de ce travail, nous avons développé une procédure simple et originale pour la synthèse de dérivés 4,4'-bipyridines polyhalogénées basée sur la lithiation de dihalogénopyridines par LDA (Figure 151). Le mécanisme de cette réaction originale a été étudié par l'isolement et la caractérisation de plusieurs produits secondaires obtenus à l'issue de cette réaction. La méthodologie adoptée a été ensuite appliquée à la synthèse d'une panoplie de bipyridines 4,4' fonctionnalisables comportant des atomes de chlore, de brome et aussi d'iode. Dans certains cas, nous avons pu isoler des bipyridines ayant une connectivité 3,4' et 2,4'. Quelques 4,4'-bipyridines synthétisées ont été fonctionnalisées par couplages organométalliques croisés avec une réactivité régiosélective non évidente. Une méthodologie de double amination cyclisante d'une 4,4'-bipyridine tétra-halogénée nous a permis de synthétiser une série de nouveaux dérivés 2,7-diazacarbazoles fonctionnalisés en position N-9 par différents aryles.

La plupart des produits synthétisés ont été caractérisés par DRX. Cette caractérisation nous a permis, d'une part, d'établir la structure des produits synthétisés et déterminer la connectivité des bipyridines polyhalogénées (4,4' ; 3,4' et 2,4'), et d'autre part, de mettre en évidence les différentes interactions intermoléculaires, notamment, des interactions halogènes spécifiques.



Figure 151 : Schéma général de la synthèse, fonctionnalisation et complexation des nouvelles bipyridines polyhalogénées à partir des dihalogénopyridines.

Les perspectives de ce travail seront d'élargir le champ d'application de cette réaction de dimérisation et l'appliquer pour la préparation des bipyridines polyhalogénées mixtes (Figure 152)



Figure 152 : Synthèse de bipyridines polyhalogénées mixtes.

Vu l'importance du motif 4,4'-bipyridine dans la chimie de coordination et en ingénierie cristalline, nous nous sommes intéressés à la préparation de complexes de métaux de transition des 4,4'-bipyridines dans le but d'étudier leurs modes de coordination et les interactions halogène-métal. La Figure 153 présente deux complexes parmi d'autres préparés à la fin de ce travail à partir des bipyridines tétrahalogénées **148** et **69** complexées par AgNO<sub>3</sub>.



Figure 153 : Complexes des bipyridines tétrahalogénées 148 et 69 par AgNO<sub>3</sub>

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'interrupteurs moléculaires à base de ferrocène comme groupement électro-actif et le motif 2,2'-bipyridine comme groupement coordinant. Les assemblages envisagés sont des dérivés biferrocéno-(iso)quinoléines où la propriété de commutation peut être contrôlée par la communication électronique et des interactions stériques entre les motifs ferrocéniques au sein de la même molécule. Ces composés biferrocéniques peuvent être préparés par homocouplage des monoferrocéno-(iso)quinoléines chlorées. Nous avons ainsi synthétisé quatre isomères chlorés (Figure 154), mais les tentatives d'homocouplages effectuées sur ces composés chlorés se sont révélées négatives. Les perspectives de ce travail seront de trouver une méthode efficace d'homocouplage pour accéder aux biferrocéno-(iso)quinoléines envisagées.



Figure 154 : Les isomères ferrocéno-(iso)quinoléines chlorés synthétisés.

ANNEXES



# Liste de quelques produits cités dans ce manuscrit avec leurs numéros

#### **ANNEXE 2**

#### La voltampérométrie cyclique

La voltampérometrie cyclique est une technique électroanalytique très efficace et très utilisée pour étudier les systèmes redox dans lequel l'information est dérivée de la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué. Elle est largement utilisée par les chimistes pour des applications non-analytiques incluant des études fondamentales sur les processus d'oxydo-réduction. La Figure 155 montre la nature de l'onde de tension triangulaire qui est appliquée à l'électrode de travail. Après l'application d'une tension linéaire entre t<sub>0</sub> et t<sub>1</sub>, la tension est inversée pour ramener le potentiel de sa valeur initiale au temps t2 ce qu'on appel un cycle. La Figure 156 illustre une voltampérogramme cyclique ou on prend comme exemple du coupe redox Fe<sup>3+/</sup>Fe<sup>2+</sup>. Dans les parties de l'onde appelées A, B, et C, le potentiel appliqué est croissant, on observe une augmentation du courant, cette partie de la vague est appelée cathodique et qui corresponde la réduction de Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup>, le point C correspond à un débit maximal d'électrons libérés. Entre le point C et D, le potentiel est encore appliqué, mais le courant associé à la réduction diminue en raison d'un appauvrissement de Fe<sup>3+</sup> au voisinage de l'électrode de travail.



**Figure 155:** Une forme triangulaire est appliquée à l'électrode de travail. Pour une description des symboles, voir le texte.





Figure 156: Un voltamogramme cyclique.

-Le potentiel à demi-vague  $E_{1/2}$  est la moyenne entre le potentiel anodique Epa et cathodique. L'indice 1/2 indique que le potentiel est obtenu environ à mi-hauteur des pics anodique et cathodique et est donc parfois appelé le potentiel de demi-vague. A ces points, les concentrations des espèces réduites et oxydées sont égales. Notez que dans ce contexte de concentration se réfère à la concentration d'une espèce donnée sur l'électrode pas dans la solution loin de l'électrode de mesure. Dans le cas où la réduction d'un produit implique un seul électron, un seul maximum est observé dans le coté cathodique et un minimum dans le coté anodique.

**Epc.** -Le  $\Delta$ **Ep** est la différence entre **Epa** et **Epc** et qui nous renseigne sur la rapidité du système redox, plus  $\Delta$ **Ep** est faible plus le système est rapide.

-ipa et ipc sont respectivement le courant anodique et cathodique. Plus la différence entre ces deux paramètres est faible plus le système est réversible.

Lorsque les vagues cathodique et anodique sont symétriques, le processus d'oxydo-réduction est réversible. Si elles ne sont pas symétriques, les espèces redox peuvent subir une réaction chimique et ne sera pas observée sur le balayage. Les valeurs mesurées sont toujours exprimées par rapport à l'électrode de référence et les conversions appropriées doivent être effectués lorsque l'on compare avec les données prises avec un autre type d'électrode de référence. Les parties E, F, et G décrivent le processus inverse (c. –a-la partie anodique). Lorsque le potentiel commence à diminuer, l'oxydation de Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup> commence, l'oxydation est maximale au point F, en F et G la consommation des électrons diminue à cause d'un appauvrissement de Fe<sup>2+</sup> au voisinage de l'électrode de travail.

Les structures moléculaires de **74** et de **66** ont été optimisées par la théorie de la fonctionnelle de la densité, en utilisant l'hybride d'échange-corrélation  $B3LYP^{145}$  et la base 6-311G(d, p) (programme Gaussian $03^{146}$ ). Les calculs de fréquences ont été effectués au même niveau de la théorie sur ces structures optimisées afin de vérifier qu'elles correspondent à la vraie énergie minimale. Les charges atomiques ont été obtenues à partir de l'analyse "Natural Bond Orbital (NBO)" et sont affichées sur la Figure 157 suivante.



Figure 157: NBO des charges atomiques sur 74 (Gauche) et 66 (droite).

<sup>&</sup>lt;sup>145</sup> A. D. Becke, J. Chem. Phys. **1993**, 98, 5648.

<sup>&</sup>lt;sup>146</sup> Gaussian 03, Revision B.05, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.





## **ANNEXE 5**

## Spectre GC/MS du brut réactionnel de dimérisation de la 2-chloro-3bromopyridine 142.











Peak#:7 R.Time:23.7(Scan#:2347) MassPeaks:291 RawMode:Averaged 23.6-23.7(2346-2348) BG Mode:Averaged 23.7-23.7(2353-2355) Group 1 - Event 1





Tableau 37: Coordonnées atomiques (x 10 <sup>4</sup> ) et paramètres isotropes équivalents du tenseur de							
déplacements atomiques ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>76</b> . U(eq) est défini comme le tiers de la trace							
du tenseur orthogona	llisé U <sup>ij</sup> .						
	х	У	Z	U(eq)			
Br(1)	9944(1)	2450(1)	2830(1)	21(1)			
Cl(1)	6997(1)	5954(1)	-580(1)	27(1)			
C(3)	7173(3)	3871(2)	314(2)	19(1)			
C(2)	7741(3)	4972(2)	369(2)	18(1)			
N(1)	8814(3)	5332(2)	1090(2)	21(1)			
C(4)	7792(3)	3090(2)	1069(2)	16(1)			
C(5)	8956(3)	3458(2)	1814(2)	17(1)			
C(6)	9418(4)	4572(2)	1802(3)	21(1)			

# Composé 76 : 5,5'-Dibromo-2,2'-dichloro-4,4'-bipyridine

Tableau 38: Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine 76 et écart-types associés.						
Longueurs des liaisons [Å]						
Br(1)-C(5)	1,887(3)	N(1)-C(6)	1,333(4)			
Cl(1)-C(2)	1,733(3)	C(4)-C(5)	1,389(4)			
C(3)-C(4)	1,388(4)	C(4)-C(4)	1,484(5)			
C(3)-C(2)	1,393(4)	C(5)-C(6)	1,378(4)			
C(3)-H(3)	0,9500	C(6)-H(6)	0,9500			
C(2)-N(1)	1,313(4)					
Angles [°]						
C(4)-C(3)-C(2)	117,8(3)	C(3)-C(4)-C(4)	120,3(2)			
C(4)-C(3)-H(3)	121,1	C(5)-C(4)-C(4)	122,2(2)			
C(2)-C(3)-H(3)	121,1	C(6)-C(5)-C(4)	119,7(3)			
N(1)-C(2)-C(3)	125,0(3)	C(6)-C(5)-Br(1)	119,3(2)			
N(1)-C(2)-Cl(1)	116,7(2)	C(4)-C(5)-Br(1)	121,0(2)			

C(3)-C(2)-Cl(1)	118,3(2)	N(1)-C(6)-C(5)	123,2(3)
C(2)-N(1)-C(6)	116,8(2)	N(1)-C(6)-H(6)	118,4
C(3)-C(4)-C(5)	117,5(2)	C(5)-C(6)-H(6)	118,4

<b>Tableau 39 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>76</b> et écart-types associés.						
	<b>U</b> <sup>11</sup>	<b>U</b> <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	<b>U</b> <sup>23</sup>	<b>U</b> <sup>13</sup>	<b>U</b> <sup>12</sup>
Br(1)	24(1)	17(1)	20(1)	-1(1)	-5(1)	5(1)
Cl(1)	28(1)	20(1)	33(1)	9(1)	-4(1)	2(1)
C(3)	16(1)	18(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
C(2)	18(1)	14(1)	22(1)	5(1)	1(1)	1(1)
N(1)	22(1)	15(1)	25(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C(4)	19(1)	13(1)	16(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(5)	18(1)	15(1)	18(1)	0(1)	0(1)	3(1)
C(6)	22(1)	17(1)	24(1)	-3(1)	-4(1)	-2(1)

<b>Tableau 40 :</b> Coordonnées des atomes d'hydrogène (x $10^4$ ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å <sup>2</sup> x $10^3$ ) pour la bipyridine <b>76</b> .						
	x y z U(eq)					
H(3)	6386	3663	-223	22		
H(6) 10204 4810 2326 25						

Tableau 41 : Angles de torsion [°] dans la bipyridine 76 et écart-types associés.					
C(4)-C(3)-C(2)-N(1)	-0,6(4)	C(4)-C(4)-C(5)-C(6)	-177,9(3)		
C(4)-C(3)-C(2)-Cl(1)	179,2(2)	C(3)-C(4)-C(5)-Br(1)	-177,2(2)		
C(3)-C(2)-N(1)-C(6)	1,4(4)	C(4)-C(4)-C(5)-Br(1)	3,2(4)		
Cl(1)-C(2)-N(1)-C(6)	-178,4(2)	C(2)-N(1)-C(6)-C(5)	-0,6(4)		
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1,0(4)	C(4)-C(5)-C(6)-N(1)	-0,9(5)		
C(2)-C(3)-C(4)-C(4)	178,6(3)	Br(1)-C(5)-C(6)-N(1)	178,0(2)		
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1,7(4)				

<b>Tableau 42:</b> Coordonnées atomiques (x 10 <sup>4</sup> ) et paramètres isotropes équivalents du tenseur de							
déplacements atomiques (A <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) dans la bipyridine <b>131</b> . U(eq) est défini comme le tiers de la traver de tenere de tene							
trace du tenseur of	rthogonalise U <sup>3</sup> .						
	X	У	Z	U(eq)			
Br(1)	5320(1)	2119(1)	4717(1)	13(1)			
Cl(2)	9633(1)	2460(1)	2939(1)	18(1)			
Cl(1)	9039(1)	-2397(1)	6404(1)	19(1)			
N(7)	8342(1)	804(4)	3859(1)	11(1)			
C(6)	6478(1)	751(5)	5857(1)	15(1)			
C(11)	6769(1)	-1785(5)	3623(1)	12(1)			
N(1)	7248(1)	-159(5)	6238(1)	17(1)			
C(3)	8126(1)	-1393(5)	5212(1)	12(1)			
C(2)	8036(1)	-1213(5)	5906(1)	13(1)			
C(10)	6980(2)	-1814(5)	2938(1)	15(1)			
C(5)	6480(1)	646(5)	5157(1)	11(1)			
C(8)	8504(1)	777(5)	3201(1)	12(1)			
C(9)	7867(1)	-476(5)	2712(1)	14(1)			
C(4)	7329(1)	-405(4)	4813(1)	10(1)			
C(12)	7464(1)	-441(4)	4068(1)	10(1)			

# Composé 131 : 5'-Bromo-6,2'-dichloro-[2,4']bipyridine

Tableau 43: Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine 131 et écart-types         associés					
Longueurs des liaisons [Å]					
Br(1)-C(5)	1.8912(18)	N(1)-C(2)	1.323(3)		
Cl(2)-C(8)	1.7470(18)	C(3)-C(2)	1.384(3)		
Cl(1)-C(2)	1.7458(19)	C(3)-C(4)	1.396(2)		
N(7)-C(8)	1.324(2)	C(3)-H(3)	0.9500		
N(7)-C(12)	1.353(2)	C(10)-C(9)	1.387(3)		
C(6)-N(1)	1.339(3)	С(10)-Н(10)	0.9500		
C(6)-C(5)	1.389(3)	C(5)-C(4)	1.401(2)		
C(6)-H(6)	0.9500	C(8)-C(9)	1.388(3)		
C(11)-C(10)	1.388(3)	C(9)-H(9)	0.9500		
C(11)-C(12)	1.393(3)	C(4)-C(12)	1.490(3)		

Angles [°]					
C(8)-N(7)-C(12)	116.55(15)	С(11)-С(10)-Н(10)	120.2		
N(1)-C(6)-C(5)	123.78(17)	C(6)-C(5)-C(4)	119.69(17)		
N(1)-C(6)-H(6)	118.1	C(6)-C(5)-Br(1)	116.78(13)		
C(5)-C(6)-H(6)	118.1	C(4)-C(5)-Br(1)	123.49(14)		
C(10)-C(11)-C(12)	118.89(17)	N(7)-C(8)-C(9)	126.02(17)		
С(10)-С(11)-Н(11)	120.6	N(7)-C(8)-Cl(2)	115.98(14)		
С(12)-С(11)-Н(11)	120.6	C(9)-C(8)-Cl(2)	118.00(15)		
C(2)-N(1)-C(6)	115.72(17)	C(10)-C(9)-C(8)	116.50(18)		
C(2)-C(3)-C(4)	118.72(17)	С(10)-С(9)-Н(9)	121.7		
C(2)-C(3)-H(3)	120.6	C(8)-C(9)-H(9)	121.7		
C(4)-C(3)-H(3)	120.6	C(3)-C(4)-C(5)	116.45(17)		
N(1)-C(2)-C(3)	125.61(18)	C(3)-C(4)-C(12)	117.57(15)		
N(1)-C(2)-Cl(1)	115.69(15)	C(5)-C(4)-C(12)	125.94(16)		
C(3)-C(2)-Cl(1)	118.69(15)	N(7)-C(12)-C(11)	122.43(17)		
C(9)-C(10)-C(11)	119.58(18)	N(7)-C(12)-C(4)	114.21(15)		
C(9)-C(10)-H(10)	120.2	C(11)-C(12)-C(4)	123.30(16)		

<b>Tableau 44 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2 x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>131</b> et écart-types associés.						
	<b>U</b> <sup>11</sup>	$U^{22}$	U <sup>33</sup>	$U^{23}$	<b>U</b> <sup>13</sup>	$U^{12}$
Br(1)	10(1)	13(1)	16(1)	3(1)	1(1)	1(1)
Cl(2)	13(1)	25(1)	15(1)	2(1)	5(1)	-3(1)
Cl(1)	18(1)	27(1)	12(1)	2(1)	-4(1)	4(1)
N(7)	10(1)	14(1)	11(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(6)	13(1)	18(1)	14(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(11)	12(1)	12(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
N(1)	17(1)	20(1)	12(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(3)	12(1)	12(1)	10(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(2)	13(1)	14(1)	12(1)	1(1)	-3(1)	1(1)
C(10)	17(1)	15(1)	11(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
C(5)	10(1)	11(1)	14(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(8)	11(1)	14(1)	12(1)	1(1)	2(1)	1(1)

C(9)	16(1)	18(1)	9(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(4)	11(1)	9(1)	10(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(12)	11(1)	10(1)	10(1)	1(1)	1(1)	0(1)

**Tableau 45:** Coordonnées des atomes d'hydrogène (x  $10^4$ ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å<sup>2</sup>x  $10^3$ ) pour la bipyridine **131**. U(eq) Х Z у H(6) 5898 1511 6078 18 H(11) 6162 -2668 3785 15 14 H(3) 8720 -2174 5011 H(10) 6519 -2745 2626 17 H(9) 8030 -420 2246 17

Tableau 46 : Angles de torsion [°] dans la bipyridine 131 et écart-types associés.				
C(5)-C(6)-N(1)-C(2)	-0.3(3)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.2(3)	
C(6)-N(1)-C(2)-C(3)	0.9(3)	C(2)-C(3)-C(4)-C(12)	176.79(16)	
C(6)-N(1)-C(2)-Cl(1)	179.98(15)	C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	1.8(3)	
C(4)-C(3)-C(2)-N(1)	-0.2(3)	Br(1)-C(5)-C(4)-C(3)	179.53(13)	
C(4)-C(3)-C(2)-Cl(1)	-179.21(13)	C(6)-C(5)-C(4)-C(12)	-176.01(17)	
C(12)-C(11)-C(10)-C(9)	-0.7(3)	Br(1)-C(5)-C(4)-C(12)	1.8(3)	
N(1)-C(6)-C(5)-C(4)	-1.1(3)	C(8)-N(7)-C(12)-C(11)	1.8(3)	
N(1)-C(6)-C(5)-Br(1)	-179.01(16)	C(8)-N(7)-C(12)-C(4)	178.99(16)	
C(12)-N(7)-C(8)-C(9)	-1.5(3)	C(10)-C(11)-C(12)-N(7)	-0.8(3)	
C(12)-N(7)-C(8)-Cl(2)	178.98(13)	C(10)-C(11)-C(12)-C(4)	-177.69(17)	
C(11)-C(10)-C(9)-C(8)	1.1(3)	C(3)-C(4)-C(12)-N(7)	-40.9(2)	
N(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.1(3)	C(5)-C(4)-C(12)-N(7)	136.82(18)	
Cl(2)-C(8)-C(9)-C(10)	179.60(15)	C(3)-C(4)-C(12)-C(11)	136.24(18)	
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.2(3)	C(5)-C(4)-C(12)-C(11)	-46.0(3)	
Tableau 47: Coordéplacements atomtrace du tenseur or	rdonnées atomiques niques (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) da thogonalisé U <sup>ij</sup> .	s (x 10 <sup>4</sup> ) et paramèt ans la bipyridine <b>13</b> '	res isotropes équiva 7. U(eq) est défini co	lents du tenseur de omme le tiers de la
--	--	--	--	--
	x	У	Z	U(eq)
Br2	3865(1)	2219(1)	-745 (1)	19(1)
Br1	669(1)	-503(1)	7419(1)	20(1)
C12	1139(1)	6054(1)	3233(1)	17(1)
C11	6654(1)	4109(3)	3628(1)	18(1)
N1	3986(2)	1071(1)	6731(1)	15(1)
N7	2499(2)	4830(1)	-40(1)	15(1)
C11	2119(2)	4958(1)	2170 (1)	12(1)
C3	2072(2)	1589(1)	4919(1)	13(1)
C12	1933(2)	5625(1)	823(1)	15(1)
C10	3013(2)	3415(1)	2655(1)	12(1)
C2	2463(2)	868(1)	6226(1)	13(1)
C5	4953(2)	2871(1)	4593(1)	13(1)
C6	5223(2)	2068(1)	5913(1)	15(1)
С9	3571(2)	2583(1)	1764(1)	13(1)
C8	3239(2)	3358(1)	45(1)	14(1)
C4	3348(2)	2635(1)	407(1)	12(1)

# Composé 137: 2,2'-Dibromo-5,5'-dichloro-[4,4']bipyridine

Tableau 48: Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine 137 et écart-types associés.				
Longueurs des liaisons [Å]				
Br2 C8	1.896(1)	C11 C10	1.393(1)	
Br1 C2	1.898(1)	C3 C2	1.388(1)	
Cl2 C11	1.726(1)	C3 C4	1.396(1)	
Cl1 C5	1.721(1)	C10 C9	1.393(1)	
N1 C2	1.322(1)	C10 C4	1.487(1)	
N1 C6	1.340(1)	C5 C6	1.390(1)	
N7 C8	1.319(1)	C5 C4	1.397(1)	
N7 C12	1.3387(1)	C9 C8	1.390(1)	

C11 C12	1.389(14)		
Angles [°]			
C2 N1 C6	116.9(1)	C3 C2 Br1	118.7(1)
C8 N7 C12	116.9(1)	C6 C5 C4	119.6(1)
C12 C11 C10	119.9(1)	C6 C5 Cl1	118.9(1)
C12 C11 Cl2	119.1(1)	C4 C5 Cl1	121.5(1)
C10 C11 Cl2	120.9(1)	N1 C6 C5	122.8(1)
C2 C3 C4	118.0(1)	C8 C9 C10	117.6(1)
N7 C12 C11	122.5(1)	N7 C8 C9	125.4(1)
C11 C10 C9	117.6(1)	N7 C8 Br2	116.8(1)
C11 C10 C4	122.9(1)	C9 C8 Br2	117.8(1)
C9 C10 C4	119.5(1)	C3 C4 C5	117.5(1)
N1 C2 C3	125.2(1)	C3 C4 C10	119.8(1)
N1 C2 Br1	116.2(1)	C5 C4 C10	122.7(1)

<b>Tableau 49 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2 x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>137</b> et écart-types associés.						
	<b>U</b> <sup>11</sup>	$U^{22}$	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	<b>U</b> <sup>12</sup>
Br2	26(1)	21(1)	14(1)	-9(1)	-2(1)	-6(1)
Br1	23(1)	20(1)	18(1)	1(1)	-3(1)	-12(1)
Cl2	18(1)	16(1)	19(1)	-9(1)	-2(1)	-3(1)
Cl1	19(1)	19(1)	17(1)	-2(1)	-4(1)	-11(1)
N1	18(1)	14(1)	13(1)	-3(1)	-4(1)	-5(1)
N7	16(1)	16(1)	13(1)	-3(1)	-4(1)	-5(1)
C11	12(1)	13(1)	13(1)	-5(1)	-2(1)	-3(1)
C3	16(1)	13(1)	12(1)	-3(1)	-3(1)	-5(1)
C12	15(1)	14(1)	15(1)	-3(1)	-4(1)	-3(1)
C10	13(1)	13(1)	11(1)	-3(1)	-2(1)	-5(1)
C2	16(1)	12(1)	12(1)	-3(1)	-2(1)	-5(1)
C5	15(1)	13(1)	12(1)	-3(1)	-3(1)	-6(1)
C6	18(1)	15(1)	13(1)	-4(1)	-5(1)	-6(1)
С9	15(1)	13(1)	12(1)	-4(1)	-3(1)	-4(1)
C8	15(1)	16(1)	12(1)	-5(1)	-2(1)	-5(1)
C4	14(1)	12(1)	11(1)	-4(1)	-2(1)	-4(1)

**Tableau 50 :** Coordonnées des atomes d'hydrogène (x  $10^4$ ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å<sup>2</sup>x  $10^3$ ) pour la bipyridine **137**. U(eq) х у Z H3 H12 H6 H9 

Tableau 51 : Angles de torsion [°] dans la bipyridine 137 et écart-types associés.					
C8 N7 C12 C11	0.5(2)	C4 C10 C9 C8	-179.7(1)		
C10 C11 C12 N7	2.8(2)	C12 N7 C8 C9	-3.0(2)		
Cl2 C11 C12 N7	-174.9(1)	C12 N7 C8 Br2	176.3(1)		
C12 C11 C10 C9	-3.6(1)	C10 C9 C8 N7	2.1(2)		
Cl2 C11 C10 C9	174.1(1)	C10 C9 C8 Br2	-177.2(1)		
C12 C11 C10 C4	177.5(1)	C2 C3 C4 C5	0.7(1)		
Cl2 Cl1 Cl0 C4	-4.9(1)	C2 C3 C4 C10	179.0(1)		
C6 N1 C2 C3	0.9(2)	C6 C5 C4 C3	0.2(2)		
C6 N1 C2 Br1	-178.1(1)	Cl1 C5 C4 C3	178.9(1)		
C4 C3 C2 N1	-1.4(2)	C6 C5 C4 C10	-178.0 (1)		
C4 C3 C2 Br1	177.7(1)	Cl1 C5 C4 C10	0.7(1)		
C2 N1 C6 C5	0.1(2)	C11 C10 C4 C3	113.3(1)		
C4 C5 C6 N1	-0.6(2)	C9 C10 C4 C3	-65.6(1)		
Cl1 C5 C6 N1	-179.3(1)	C11 C10 C4 C5	-68.6(1)		
C11 C10 C9 C8	1.3(1)	C9 C10 C4 C5	112.5(1)		

<b>Tableau 52:</b> Coordonnées atomiques (x $10^4$ ) et paramètres isotropes équivalents du tenseur de déplacements atomiques (Å <sup>2</sup> x $10^3$ ) dans la bipyridine <b>77</b> . U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U <sup>ij</sup> .						
	x	У	Z	U(eq)		
Br1	8013(1)	10975(1)	440(1)	19(4)		
Br2	5086 (1)	7381(1)	7878(1)	17(4)		
C3	7801(2)	8847(1)	5375(1)	14(2)		
N1	6133(2)	10234(1)	6147(1)	16(2)		
C4	7199(2)	8070(1)	6129(1)	12(2)		
C2	7215(2)	9906(1)	5429(1)	14(2)		
C6	5545(2)	9480(1)	6862(1)	16(2)		
C5	6033(2)	8396(1)	6874(1)	14(2)		

# Composé 77 : 2,5,2',5'-Tetrabromo-[4,4']bipyridine

Tableau 53: Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine 77 et écart-types associés.						
Longueurs des liaisons [Å]						
Br1 C2	1.895(1)	N1 C6	1.339(2)			
Br2 C5	1.887(1)	C4 C5	1.394(2)			
C3 C4	1.391(2)	C4 C4	1.489(3)			
C3 C2	1.393(2)	C6 C5	1.391(2)			
N1 C2	1.323(2)					
Angles [°]						
C4 C3 C2	117.7(1)	N1 C2 Br1	116.5(1)			
C2 N1 C6	116.9(1)	C3 C2 Br1	118.3(1)			
C3 C4 C5	118.0(1)	N1 C6 C5	122.8(1)			
C3 C4 C4	120.1(1)	C6 C5 C4	119.5(1)			
C5 C4 C4	121.9(1)	C6 C5 Br2	119.6(1)			
N1 C2 C3	125.2(1)	C4 C5 Br2	120.9(1)			

<b>Tableau 54 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>77</b> et écart-types associés.						
	<b>U</b> <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	<b>U</b> <sup>13</sup>	<b>U</b> <sup>12</sup>
Br1	22(1)	12(1)	24(1)	6(1)	2(1)	-2(1)
Br2	21(1)	14(1)	15(1)	-1(1)	4(1)	-5(1)
C3	16(1)	11(1)	16(1)	-0(1)	2(1)	0(1)
N1	19(1)	10(1)	20(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C4	14(1)	9(1)	14(1)	-1(1)	-0(1)	-0(1)
C2	16(1)	10(1)	17(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
C6	18(1)	1(1)	18(1)	-3(1)	3(1)	0(1)
C5	17(1)	11(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)

<b>Tableau 54 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>77</b> et écart-types							
associés.							
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$							
Br1         22(1)         12(1)         24(1)         6(1)         2(1)         -2(1)							

<b>Tableau 55 :</b> Coordonnées des atomes d'hydrogène (x $10^4$ ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å <sup>2</sup> x $10^3$ ) pour la bipyridine <b>77</b> .							
x y z U(eq)							
Н3	8584	8662	4840	17			
H6	4761	9693	7383	20			

Tableau 56 : Angles de torsion [°] dans la bipyridine 77 et écart-types associés.					
C2 C3 C4 C5	1.1(2)	N1 C6 C5 C4	1.0(2)		
C2 C3 C4 C4	-178.7(1)	N1 C6 C5 Br2	-177.8(1)		
C6 N1 C2 C3	-1.0(2)	C3 C4 C5 C6	-1.7(2)		
C6 N1 C2 Br1	178.9(1)	C4 C4 C5 C6	178.1(1)		
C4 C3 C2 N1	0.3(2)	C3 C4 C5 Br2	177.1(1)		
C4 C3 C2 Br1	-179.7(1)	C4 C4 C5 Br2	-3.1(2)		
C2 N1 C6 C5	0.4(2)				

**Tableau 57:** Coordonnées atomiques (x  $10^4$ ) et paramètres isotropes équivalents du tenseur de déplacements atomiques (Å<sup>2</sup>x  $10^3$ ) dans la bipyridine **139**. U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U<sup>ij</sup>.

	x	У	Z	U(eq)
I1	9987(1)	2299(1)	2907(1)	159(1)
Br1	6999(1)	5897(1)	-589(1)	210(2)
C3	7201(1)	3819(1)	369(2)	155(3)
C2	7772(1)	4862(1)	420(1)	154(3)
N1	8824(1)	5194(1)	1118(1)	178(3)
C4	7799(1)	3059(1)	1104(1)	131(3)
C6	9401(1)	4458(1)	1813(2)	172(3)
C5	8940(1)	3389(1)	1831(1)	142(3)

Tableau 58: Longueurs des liaisons	[Å] et angles [°] dans la bipyridine 139 et éca	rt-types
associés.		

Longueurs des liaisons [/	Å]		
I1 C5	2.090(2)	N1 C6	1.340(2)
Br1 C2	1.896(2)	C4 C5	1.397(2)
C3 C2	1.392(2)	C4 C4	1.487(3)
C3 C4	1.397(2)	C6 C5	1.390(2)
C2 N1	1.320(2)		
Angles [°]			
C2 C3 C4	117.6(2)	C5 C4 C4	122.1(1)
N1 C2 C3	125.1(2)	3 C4 C4	119.8(2)
N1 C2 Br1	116.8(1)	N1 C6 C5	123.3(2)
C3 C2 Br1	118.2(1)	C6 C5 C4	118.9(2)
C2 N1 C6	117.0(2)	C6 C5 I1	119.9(1)
C5 C4 C3	118.1(2)	C4 C5 I1	121.2(1)

types assoc	ciés.	-	-			
	<b>U</b> <sup>11</sup>	<b>U</b> <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	$U^{12}$
I1	19(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	-3(1)	4(1)
Br1	25(1)	15(1)	23(1)	6(1)	-2(1)	2(1)
C3	17(1)	13(1)	16(1)	1(1)	-3(1)	-2(1)
C2	18(1)	11(1)	17(1)	2(1)	0(1)	0(1)
N1	22(1)	12(1)	20(1)	-0(1)	-3(1)	-1(1)
C4	16(1)	10(1)	13(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C6	19(1)	13(1)	19(1)	-1(1)	-4(1)	-2(1)
C5	16(1)	12(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	1(1)

**Tableau 59 :** Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2 x \ 10^3$ ) dans la bipyridine **139** et écarttypes associés.

**Tableau 60 :** Coordonnées des atomes d'hydrogène (x  $10^4$ ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å<sup>2</sup>x  $10^3$ ) pour la bipyridine **139**.

	x	У	Z	U(eq)
Н3	6432	3631	-146	19
H6	10164	4679	2320	21

Tableau 61: Angles de tors	ion [°] dans la bipy	ridine 139 et écart-types associé	S.
C4 C3 C2 N1	-0.9(3)	N1 C6 C5 C4	-1.1(3)
C4 C3 C2 Br1	178.9(1)	N1 C6 C5 I1	177.4(1)
C3 C2 N1 C6	1.4(3)	C3 C4 C5 C6	1.6(3)
Br1 C2 N1 C6	-178.4(1)	C4 C4 C5 C6	-177.5(2)
C2 C3 C4 C5	-0.7(2)	C3 C4 C5 I1	-176.9(1)
C2 C3 C4 C4	178.4(2)	C4 C4 C5 I1	4.0(2)
C2 N1 C6 C5	-0.3(3)		

Tableau 62: Coor	données atomiques	$(x \ 10^4)$ et paramètr	es isotropes équival	ents du tenseur de
déplacements aton	niques (A <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) dai thogonalisé U <sup>ij</sup>	ns la bipyridine <b>141</b>	. U(eq) est défini co	omme le tiers de la
trace du tenseur or	ulogonalise U .	T.	7	<b>U</b> (ag)
	X	У	Z	U(eq)
Cl1	305(1)	1124(1)	6962(1)	22(1)
Cl2	8291(1)	1905(1)	104(1)	22(1)
C13	4337(1)	722(1)	1844(1)	23(1)
Cl4	4190(1)	2299(1)	5153(2)	21(1)
N1	-1237(2)	2635(1)	4968(2)	18(1)
N7	7415(1)	5131(2)	713(2)	16(1)
C5	456(1)	3993(1)	2832(2)	16(1)
C10	3975(2)	4154(2)	2368(2)	12(1)
C11	4615(1)	5919(1)	2190(2)	15(1)
C4	2162(1)	3623(2)	3261(2)	13(1)
C8	6814(1)	3453(1)	901(2)	15(1)
C9	5096(1)	2891(2)	1698(2)	14(1)
C2	393(1)	2266(1)	5359(2)	15(1)
C6	-1191(1)	3495(1)	3721(2)	19(1)
C12	6327(1)	6348(1)	1349(1)	17(1)
C3	2132(1)	2744(1)	4556(1)	14(1)

### Composé 141: 2,3,2',3'-Tetrachloro-[4,4']bipyridine

**Tableau 63:** Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine 141 et écart-types associés.

Longueurs des liaison	s [Å]		
Cl1 C2	1.729(2)	C10 C11	1.394(1)
C12 C8	1.731(2)	C10 C9	1.395(1)
C13 C9	1.715(2)	C10 C4	1.486(1)
Cl4 C3	1.719(2)	C11 C12	1.392(1)
N1 C2	1.322(1)	C11 H11	0.9500
N1 C6	1.342(1)	C4 C3	1.395(1)
N7 C8	1.321(1)	C8 C9	1.398(1)
N7 C12	1.341(1)	C2 C3	1.397(1)

C5 C6	1.388(1)	C6 H6 0.9500	
C5 C4	1.394(1)	C12 H12	0.9500
C5 H5	0.9500		
Angles [°]			
C2 N1 C6	117.2(2)	C9 C8 Cl2	119.(2)
C8 N7 C12	117.7(2)	C10 C9 C6	118.3(2)
C6 C5 C4	118.3(2)	C3 C9 C13	119.9(2)
C6 C5 H5	120.8	C8 C9 C13	121.8(2)
C4 C5 H5	120.8	N1 C2 C3	123.9(2)
C11 C10 C9	118.2(2)	N1 C2 Cl1	116.5(2)
C11 C10 C4	121.0(2)	C3 C2 Cl1	119.6(2)
C7 C10 C4	120.8(2)	N1 C6 C5	123.9(2)
C12 C11 C10	118.8(2)	N1 C6 H6	118.1
C12 C11 H11	120.6	C5 C6 H6	118.1
C10 C11 H11	120.6	N7 C12 C11	123.1(2)
C5 C4 C3	118.4(2)	N7 C12 H12	118.4
C5 C4 C10	121.1(2)	C11 C12 H12	118.4
C3 C4 C10	120.5(2)	C4 C3 C2	118.3(2)
N7 C8 C88	123.8(2)	C4 C3 Cl4	120.3(2)
N7 C8 Cl2	116.3(2)9		

Tableau 64 : associés.	Paramètres de	déplacement ar	nisotrope (Å <sup>2</sup> x	10 <sup>3</sup> ) dans la bip	oyridine <b>141</b> et	écart-types
	<b>U</b> <sup>11</sup>	$U^{22}$	U <sup>33</sup>	$U^{23}$	<b>U</b> <sup>13</sup>	$U^{12}$
Cl1	23(1)	26(1)	13(1)	1(1)	1(1)	-4(1)
Cl2	20(1)	23(1)	20(1)	-7(1)	4(1)	4(1)
C13	24(1)	14(1)	29(1)	-8(1)	5(1)	-4(1)
Cl4	15(1)	31(1)	15(1)	0(1)	-4(1)	-1(1)
N1	13(1)	22(1)	17(1)	-4(1)	1(1)	-3(1)
N7	13(1)	18(1)	16(1)	-2(1)	0(1)	-2(1)
C5	12(1)	20(1)	16(1)	-2(1)	-2(1)	-1(1)
C10	11(1)	13(1)	12(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)

C11	14(1)	14(1)	17(1)	-3(1)	-1(1)	-1(1)
C4	12(1)	14(1)	12(1)	-24(1)	0(1)	-1(1)
C8	13(1)	17(1)	12(1)	-3(1)	0(1)	1(1)
С9	14(1)	13(1)	13(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
C2	15(1)	17(1)	12(1)	-3(1)	1(1)	-2(1)
C6	12(1)	26(1)	18(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
C12	15(1)	15(1)	19(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)
C3	12(1)	16(1)	13(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)

<b>Tableau 65 :</b> Coordonnées des atomes d'hydrogène (x 10 <sup>4</sup> ) et des paramètres de déplacement
isotrope ( $Å^2 x \ 10^3$ ) pour la bipyridine <b>141</b> .

	X	У	Z	U(eq)
Н5	421	4573	1949	20
H12	6744	7559	1219	20
H6	-2353	3779	3430	23
H11	3895	6814	2635	18

Tableau 66 : Angles de torsion [°] dans la bipyridine 141 et écart-types associés.					
C9 C10 C11 C12	0.5(1)	N7 C8 C9 C13	176.9(2)		
C4 C10 C11 C12	179.6(2)	C12 C8 C9 C13	-3.6(2)		
C6 C5 C4 C3	1.0(1)	C6 N1 C2 C3	1.0(1)		
C6 C5 C4 C10	-178.7(2)	C6 N1 C2 C11	-179.0(2)		
C11 C10 C4 C5	83.8(2)	C2 N1 C6 C5	0.6(1)		
C9 C10 C4 C5	-97.1(2)	C4 C5 C6 N1	-1.6(1)		
C11 C10 C4 C3	-95.9(2)	C8 N7 C12 C11	0.2(1)		
C9 C10 C4 C3	83.2(2)	C10 C11 C12 N7	-1.2(1)		
C12 N7 C8 C9	1.5(1)	C5 C4 C3 C2	0.5(1)		
C12 N7 C8 Cl2	-178.1(2)	C10 C4 C3 C2	-179.8(2)		
C11 C10 C9 C8	1.0(1)	C5 C4 C3 Cl4	-178.6(2)		
C4 C10 C9 C8	-178.1(2)	C10 C4 C3 Cl4	1.2(1)		
C11 C10 C9 Cl3	-178.0(2)	N1 C2 C3 C4	-1.6(1)		
C4 C10 C9 C13	2.9(2)	Cl1 C2 C3 C4	178.4(2)		

N7 C8 C9 C10	-2.1(1)	N1 C2 C3 C14	177.5(2)
Cl2 C8 C9 C10	177.4(2)	Cl1 C2 C3 Cl4	-2.5(2)

#### Composé 143 : 3-Bromo-2,2'-dichloro-[4,4']bipyridine

**Tableau 67:** Coordonnées atomiques (x  $10^4$ ) et paramètres isotropes équivalents du tenseur de déplacements atomiques (Å<sup>2</sup>x  $10^3$ ) dans la bipyridine **143**. U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U<sup>ij</sup>.

	X	У	Z	U(eq)
Br(1)	8596(1)	829(2)	-706(1)	30(1)
Cl(1)	4183(3)	830(7)	-2602(2)	27(1)
Cl(2)	12711(5)	-2693(5)	4497(3)	47(1)
N(1)	3158(9)	820(20)	-414(7)	21(1)
C(11)	9870(14)	2428(16)	2883(9)	11(2)
C(2)	4651(10)	850(20)	-848(7)	16(1)
N(7)	12509(9)	750(20)	4226(7)	30(2)
C(6)	3476(11)	850(30)	970(8)	26(2)
C(10)	8815(10)	820(20)	2394(7)	18(1)
C(8)	11494(16)	-740(20)	3783(11)	25(2)
C(5)	5245(12)	880(30)	1883(9)	29(2)
C(3)	6523(11)	870(20)	23(8)	20(2)
C(12)	11703(18)	2340(20)	3776(10)	34(3)
C(4)	6868(10)	820(20)	1407(8)	18(1)
C(9)	9610(20)	-750(20)	2839(13)	52(5)

Tableau 68: Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine 143 et écart-types associés.				
Longueurs des liaisons [Å]				
Br(1)-C(3)	1,898(7)	C(6)-C(5)	1,357(12)	
Cl(1)-C(2)	1,732(8)	C(6)-H(6)	0,9500	
Cl(2)-C(8)	1,725(15)	C(10)-C(9)	1,30(2)	
N(1)-C(2)	1,310(10)	C(10)-C(4)	1,486(10)	
N(1)-C(6)	1,372(10)	C(8)-C(9)	1,435(17)	
C(11)-C(12)	1,387(16)	C(5)-C(4)	1,427(11)	
C(11)-C(10)	1,413(18)	C(5)-H(5)	0,9500	

С(11)-Н(11)	0,9500	C(3)-C(4)	1,370(11)
C(2)-C(3)	1,399(10)	С(12)-Н(12)	0,9500
N(7)-C(12)	1,321(19)	C(9)-H(9)	0,9500
N(7)-C(8)	1,321(18)		
	Ang	les [°]	
C(2)-N(1)-C(6)	117,3(7)	C(9)-C(8)-Cl(2)	123,9(12)
C(12)-C(11)-C(10)	121,3(12)	C(6)-C(5)-C(4)	119,5(8)
С(12)-С(11)-Н(11)	119,4	C(6)-C(5)-H(5)	120,2
С(10)-С(11)-Н(11)	119,4	C(4)-C(5)-H(5)	120,2
N(1)-C(2)-C(3)	123,4(7)	C(4)-C(3)-C(2)	120,1(7)
N(1)-C(2)-Cl(1)	115,7(6)	C(4)-C(3)-Br(1)	119,6(6)
C(3)-C(2)-Cl(1)	120,8(6)	C(2)-C(3)-Br(1)	120,3(5)
C(12)-N(7)-C(8)	117,0(8)	N(7)-C(12)-C(11)	121,1(13)
C(5)-C(6)-N(1)	122,9(8)	N(7)-C(12)-H(12)	119,4
C(5)-C(6)-H(6)	118,5	С(11)-С(12)-Н(12)	119,4
N(1)-C(6)-H(6)	118,5	C(3)-C(4)-C(5)	116,6(7)
C(9)-C(10)-C(11)	117,7(8)	C(3)-C(4)-C(10)	123,1(6)
C(9)-C(10)-C(4)	118,7(14)	C(5)-C(4)-C(10)	120,2(7)
C(11)-C(10)-C(4)	123,7(14)	C(10)-C(9)-C(8)	118,3(14)
N(7)-C(8)-C(9)	124,6(13)	C(10)-C(9)-H(9)	120,9
N(7)-C(8)-Cl(2)	111,5(9)	C(8)-C(9)-H(9)	120,9

<b>Tableau 69 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>143</b> et écart-types associés.						
	<b>U</b> <sup>11</sup>	$U^{22}$	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	$U^{13}$	$U^{12}$
Br(1)	10(1)	59(1)	22(1)	1(1)	8(1)	1(1)
Cl(1)	10(1)	54(1)	16(1)	1(2)	3(1)	0(2)
Cl(2)	44(2)	50(2)	37(2)	-7(2)	-4(1)	23(2)
N(1)	9(3)	32(4)	23(3)	-1(7)	5(2)	3(6)
C(11)	10(2)	12(2)	11(2)	0(1)	4(1)	0(1)
C(2)	13(3)	19(4)	17(3)	5(7)	7(2)	1(7)
N(7)	12(3)	44(3)	29(4)	-23(5)	-2(3)	9(4)
C(6)	13(3)	42(5)	24(3)	-17(8)	5(3)	1(8)

C(10)	12(3)	27(3)	17(3)	-5(6)	8(2)	-4(4)
C(8)	12(5)	35(4)	29(6)	-3(5)	7(4)	4(4)
C(5)	13(3)	58(6)	21(3)	-8(9)	12(2)	3(10)
C(3)	11(3)	34(4)	18(3)	4(7)	9(2)	0(8)
C(12)	21(6)	39(4)	35(7)	3(6)	-4(5)	-8(5)
C(4)	10(3)	26(4)	21(3)	-7(7)	8(2)	-3(5)
C(9)	34(7)	28(4)	68(10)	-7(6)	-21(6)	-1(4)

<b>Tableau 70 :</b> Coordonnées des atomes d'hydrogène (x $10^4$ ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å <sup>2</sup> x $10^3$ ) pour la bipyridine <b>143</b> .					
	X	У	Z	U(eq)	
H(11)	9312	3591	2594	13	
H(6)	2409	851	1304	32	
H(5)	5402	937	2833	35	
H(12)	12391	3444	4069	41	
H(9)	8952	-1867	2546	62	

Tableau 71 : Angles de torsion [°] dans la bipyridine 143 et écart-types associés.					
C(6)-N(1)-C(2)-C(3)	2(2)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-4(2)		
C(6)-N(1)-C(2)-Cl(1)	-179.6(14)	Br(1)-C(3)-C(4)-C(5)	179.3(14)		
C(2)-N(1)-C(6)-C(5)	-1(3)	C(2)-C(3)-C(4)-C(10)	179.4(19)		
C(12)-C(11)-C(10)-C(9)	1.8(9)	Br(1)-C(3)-C(4)-C(10)	3(2)		
C(12)-C(11)-C(10)-C(4)	-178.2(6)	C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	4(3)		
C(12)-N(7)-C(8)-C(9)	1.1(11)	C(6)-C(5)-C(4)-C(10)	-178.8(17)		
C(12)-N(7)-C(8)-Cl(2)	-178.3(4)	C(9)-C(10)-C(4)-C(3)	-93.7(17)		
N(1)-C(6)-C(5)-C(4)	-2(3)	C(11)-C(10)-C(4)-C(3)	86.3(16)		
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1(2)	C(9)-C(10)-C(4)-C(5)	89.7(17)		
Cl(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-177.8(13)	C(11)-C(10)-C(4)-C(5)	-90.3(17)		
N(1)-C(2)-C(3)-Br(1)	177.8(12)	C(11)-C(10)-C(9)-C(8)	-0.5(12)		
Cl(1)-C(2)-C(3)-Br(1)	-1(2)	C(4)-C(10)-C(9)-C(8)	179.5(8)		
C(8)-N(7)-C(12)-C(11)	0.3(5)	N(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.0(14)		
C(10)-C(11)-C(12)-N(7)	-1.7(5)	Cl(2)-C(8)-C(9)-C(10)	178.3(8)		

Tableau 72: Coor	<b>Tableau 72:</b> Coordonnées atomiques (x 10 <sup>4</sup> ) et paramètres isotropes équivalents du tenseur de						
déplacements atomiques ( $Å^2 x 10^3$ ) dans la bipyridine <b>145</b> . U(eq) est défini comme le tiers de la							
trace du tenseur or	thogonalisé U <sup>3</sup> .						
	X	У	Z	U(eq)			
Br(4)	7476(1)	5475(1)	4752(1)	19(1)			
Br(1)	4057(1)	-1770(1)	3675(1)	18(1)			
Br(2)	7723(1)	697(1)	3260(1)	19(1)			
Br(3)	5391(1)	2241(1)	-374(1)	25(1)			
N(1)	1997(3)	679(2)	2697(2)	19(1)			
C(2)	3730(3)	307(2)	3003(2)	14(1)			
N(7)	8205(3)	4921(3)	680(2)	22(1)			
C(11)	9100(3)	6358(3)	2825(2)	20(1)			
C(3)	5290(3)	1333(2)	2862(2)	13(1)			
C(6)	1716(3)	2141(3)	2216(2)	20(1)			
C(5)	3148(3)	3266(3)	2041(2)	18(1)			
C(4)	4985(3)	2853(2)	2369(2)	13(1)			
C(9)	6541(3)	4013(2)	2155(2)	14(1)			
C(8)	6889(3)	3929(3)	969(2)	16(1)			
C(12)	9284(3)	6132(3)	1608(2)	23(1)			
C(10)	7717(3)	5268(3)	3093(2)	15(1)			

#### Composé 145 : 2,4,2',3'-Tetrabromo-[3,4']bipyridine

 

 Tableau 73: Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine 145 et écart-types

 associés. Longueurs des liaisons [Å] Br(4)-C(10) C(11)-C(10) 1.390(3) 1.882(2) 0.9500 Br(1)-C(2)1.895(2) C(11)-H(11) Br(2)-C(3)1.878(2) C(3)-C(4)1.393(3) Br(3)-C(8) 1.898(2) C(6)-C(5)1.386(3) N(1)-C(2) 1.314(3) C(6)-H(6)0.9500 N(1)-C(6) 1.342(3) C(5)-C(4)1.399(3) C(2)-C(3) 1.401(3) C(5)-H(5) 0.9500 N(7)-C(8) 1.321(3) C(4)-C(9) 1.490(3) C(9)-C(10)1.392(3) N(7)-C(12) 1.342(3)

C(11)-C(12)	1.384(3)	C(9)-C(8)	1.400(3)
C(11)-C(10)	1.390(3)	С(12)-Н(12)	0.9500
Angles [°]			
C(2)-N(1)-C(6)	117.33(18)	C(4)-C(5)-H(5)	120.8
N(1)-C(2)-C(3)	124.42(18)	C(3)-C(4)-C(5)	118.41(18)
N(1)-C(2)-Br(1)	115.82(15)	C(3)-C(4)-C(9)	121.95(18)
C(3)-C(2)-Br(1)	119.76(15)	C(5)-C(4)-C(9)	119.61(17)
C(8)-N(7)-C(12)	116.6(2)	C(10)-C(9)-C(8)	115.40(18)
C(12)-C(11)-C(10)	117.9(2)	C(10)-C(9)-C(4)	123.05(18)
С(12)-С(11)-Н(11)	121.1	C(8)-C(9)-C(4)	121.54(18)
C(10)-C(11)-H(11)	121.1	N(7)-C(8)-C(9)	126.0(2)
C(4)-C(3)-C(2)	117.80(18)	N(7)-C(8)-Br(3)	115.12(16)
C(4)-C(3)-Br(2)	119.65(14)	C(9)-C(8)-Br(3)	118.91(15)
C(2)-C(3)-Br(2)	122.52(15)	N(7)-C(12)-C(11)	123.6(2)
N(1)-C(6)-C(5)	123.6(2)	N(7)-C(12)-H(12)	118.2
N(1)-C(6)-H(6)	118.2	C(11)-C(12)-H(12)	118.2
C(5)-C(6)-H(6)	118.2	C(11)-C(10)-C(9)	120.55(19)
C(6)-C(5)-C(4)	118.48(19)	C(11)-C(10)-Br(4)	119.33(17)
C(6)-C(5)-H(5)	120.8	C(9)-C(10)-Br(4)	120.11(14)

**Tableau 74:** Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine **145** et écarttypes associés.

	<b>U</b> <sup>11</sup>	<b>U</b> <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	<b>U</b> <sup>13</sup>	<b>U</b> <sup>12</sup>
Br(4)	19(1)	23(1)	15(1)	3(1)	5(1)	4(1)
Br(1)	21(1)	14(1)	18(1)	6(1)	6(1)	-2(1)
Br(2)	14(1)	18(1)	29(1)	10(1)	8(1)	5(1)
Br(3)	36(1)	22(1)	17(1)	0(1)	12(1)	1(1)
N(1)	15(1)	23(1)	20(1)	8(1)	7(1)	1(1)
C(2)	15(1)	14(1)	13(1)	4(1)	5(1)	0(1)
N(7)	22(1)	26(1)	26(1)	12(1)	15(1)	5(1)
C(11)	15(1)	19(1)	27(1)	8(1)	5(1)	0(1)
C(3)	14(1)	13(1)	15(1)	4(1)	6(1)	2(1)
C(6)	13(1)	26(1)	25(1)	12(1)	7(1)	5(1)

C(5)	16(1)	20(1)	20(1)	8(1)	7(1)	5(1)
C(4)	14(1)	14(1)	13(1)	4(1)	7(1)	2(1)
C(9)	14(1)	14(1)	17(1)	6(1)	8(1)	2(1)
C(8)	18(1)	16(1)	17(1)	7(1)	9(1)	5(1)
C(12)	18(1)	25(1)	30(1)	14(1)	11(1)	0(1)
C(10)	14(1)	16(1)	17(1)	6(1)	7(1)	4(1)

<b>Tableau 75:</b> Coordonnées des atomes d'hydrogène (x $10^4$ ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å <sup>2</sup> x $10^3$ ) pour la bipyridine <b>145</b> .						
	X	У	Z	U(eq)		
H(11)	9893	7231	3456	24		
H(6)	467	2420	1982	24		
H(5)	2888	4295	1706	21		
H(12)	10227	6874	1420	28		

Tableau 76: Angles de torsion [°] dans la bipyridine 145 et écart-types associés.				
C(6)-N(1)-C(2)-C(3)	0.2(3)	C(3)-C(4)-C(9)-C(8)	95.0(2)	
C(6)-N(1)-C(2)-Br(1)	-179.90(17)	C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-83.3(3)	
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.3(3)	C(12)-N(7)-C(8)-C(9)	-0.9(3)	
Br(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.68(15)	C(12)-N(7)-C(8)-Br(3)	179.77(17)	
N(1)-C(2)-C(3)-Br(2)	-177.73(17)	C(10)-C(9)-C(8)-N(7)	-0.2(3)	
Br(1)-C(2)-C(3)-Br(2)	2.3(2)	C(4)-C(9)-C(8)-N(7)	178.5(2)	
C(2)-N(1)-C(6)-C(5)	-0.7(3)	C(10)-C(9)-C(8)-Br(3)	179.12(15)	
N(1)-C(6)-C(5)-C(4)	0.8(4)	C(4)-C(9)-C(8)-Br(3)	-2.2(3)	
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.2(3)	C(8)-N(7)-C(12)-C(11)	1.0(3)	
Br(2)-C(3)-C(4)-C(5)	177.86(16)	C(8)-N(7)-C(12)-C(11)	1.0(3)	
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-178.55(18)	C(12)-C(11)-C(10)-C(9)	-1.1(3)	
Br(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-0.5(3)	C(12)-C(11)-C(10)-Br(4)	177.71(17)	
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	-0.3(3)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	1.2(3)	
C(6)-C(5)-C(4)-C(9)	178.1(2)	C(4)-C(9)-C(10)-C(11)	-177.47(19)	
C(3)-C(4)-C(9)-C(10)	-86.4(3)	C(8)-C(9)-C(10)-Br(4)	-177.64(14)	
C(5)-C(4)-C(9)-C(10)	95.3(3)	C(4)-C(9)-C(10)-Br(4)	3.7(3)	

Tableau 77: Coo	rdonnées atomiques	s (x 10 <sup>4</sup> ) et paramèt	res isotropes équival	lents du tenseur de
déplacements ator	miques ( $Å^2 x \ 10^3$ ) da	ans la bipyridine 140	6. U(eq) est défini co	omme le tiers de la
trace du tenseur o	rthogonalise U <sup>3</sup> .			
	X	У	Z	U(eq)
Br(3)	5369(1)	7985(1)	3020(1)	19(1)
Br(2)	13218(1)	10876(1)	12918(1)	20(1)
Br(1)	6841(1)	10236(1)	6995(1)	15(1)
Br(4)	5595(1)	7098(1)	9311(1)	20(1)
C(4)	10898(4)	9069(1)	10894(4)	15(1)
C(5)	12122(4)	9545(1)	11996(4)	16(1)
N(10)	5685(4)	7678(1)	6369(3)	14(1)
C(11)	6300(4)	7760(1)	8143(4)	13(1)
C(7)	7998(4)	8723(1)	8259(4)	12(1)
N(1)	10136(4)	10382(1)	10039(3)	13(1)
C(9)	6237(4)	8122(1)	5546(4)	14(1)
C(8)	7399(4)	8648(1)	6391(4)	14(1)
C(3)	9294(4)	9245(1)	9342(4)	13(1)
C(2)	9001(4)	9918(1)	8993(4)	12(1)
C(12)	7405(4)	8271(1)	9152(4)	13(1)
C(6)	11633(4)	10195(1)	11478(4)	14(1)

### Compound 146 : 2,6,2',6'-Tetrabromo-[3,4']bipyridine

Tableau 78: Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine 146 et écart-types associés.					
Longueurs des liaisons [Å]					
Br(3)-C(9)	1.897(3)	C(11)-C(12)	1.379(4)		
Br(2)-C(6)	1.898(3)	C(7)-C(12)	1.395(4)		
Br(1)-C(2)	1.894(3)	C(7)-C(8)	1.400(4)		
Br(4)-C(11)	1.892(3)	C(7)-C(3)	1.477(4)		
C(4)-C(5)	1.390(4)	N(1)-C(6)	1.312(4)		
C(4)-C(3)	1.396(4)	N(1)-C(2)	1.329(4)		
C(4)-H(4)	0.9500	C(9)-C(8)	1.387(4)		
C(5)-C(6)	1.392(4)	C(8)-H(8)	0.9500		
C(5)-H(5)	0.9500	C(3)-C(2)	1.399(4)		
N(10)-C(9)	1.326(3)	С(12)-Н(12)	0.9500		

N(10)-C(11)	1.327(4)	C(11)-C(12)	1.379(4)
Angles [°]			
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(2)	C(9)-C(8)-C(7)	117.0(2)
C(5)-C(4)-H(4)	119.6	C(9)-C(8)-H(8)	121.5
C(3)-C(4)-H(4)	119.6	C(7)-C(8)-H(8)	121.5
C(4)-C(5)-C(6)	116.3(3)	C(4)-C(3)-C(2)	116.1(3)
C(4)-C(5)-H(5)	121.9	C(4)-C(3)-C(7)	118.8(2)
C(6)-C(5)-H(5)	121.9	C(2)-C(3)-C(7)	125.0(3)
C(9)-N(10)-C(11)	115.8(2)	N(1)-C(2)-C(3)	124.1(3)
N(10)-C(11)-C(12)	125.3(2)	N(1)-C(2)-Br(1)	114.58(19)
N(10)-C(11)-Br(4)	115.15(19)	C(3)-C(2)-Br(1)	121.2(2)
C(12)-C(11)-Br(4)	119.6(2)	C(11)-C(12)-C(7)	117.6(2)
C(12)-C(7)-C(8)	118.8(2)	С(11)-С(12)-Н(12)	121.2
C(12)-C(7)-C(3)	118.4(2)	C(7)-C(12)-H(12)	121.2
C(8)-C(7)-C(3)	122.7(2)	N(1)-C(6)-C(5)	124.9(3)
C(6)-N(1)-C(2)	117.7(2)	N(1)-C(6)-Br(2)	116.06(19)
N(10)-C(9)-C(8)	125.4(3)	C(5)-C(6)-Br(2)	119.0(2)
N(10)-C(9)-Br(3)	114.9(2)	C(8)-C(9)-Br(3)	119.7(2)

**Tableau 79:** Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine **146** et écart-types associés.

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Br(3)	22(1)	23(1)	12(1)	-3(1)	8(1)	-7(1)
Br(2)	19(1)	15(1)	19(1)	-2(1)	2(1)	-5(1)
Br(1)	15(1)	13(1)	14(1)	2(1)	3(1)	2(1)
Br(4)	27(1)	20(1)	16(1)	0(1)	11(1)	-9(1)
C(4)	16(1)	10(1)	17(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(5)	16(1)	15(1)	15(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
N(10)	16(1)	13(1)	15(1)	0(1)	8(1)	-2(1)
C(11)	12(1)	13(1)	14(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(7)	11(1)	10(1)	12(1)	1(1)	4(1)	1(1)
N(1)	14(1)	13(1)	14(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
C(9)	14(1)	15(1)	12(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)

C(8)	15(1)	12(1)	14(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
C(3)	13(1)	11(1)	13(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(2)	12(1)	11(1)	13(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(12)	13(1)	12(1)	14(1)	0(1)	6(1)	1(1)
C(6)	14(1)	13(1)	14(1)	-1(1)	6(1)	-3(1)

**Tableau 80 :** Coordonnées des atomes d'hydrogène (x  $10^4$ ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å<sup>2</sup>x  $10^3$ ) pour la bipyridine **146**. U(eq) Х у Z H(4) H(5) H(8) H(12) 

Tableau 81: Angles de torsion [°] dans la bipyridine 146 et écart-types associés.				
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.1(4)	C(6)-N(1)-C(2)-C(3)	0.6(4)	
C(9)-N(10)-C(11)-C(12)	1.6(4)	C(6)-N(1)-C(2)-Br(1)	178.0(2)	
C(9)-N(10)-C(11)-Br(4)	-177.1(2)	C(4)-C(3)-C(2)-N(1)	-0.2(4)	
C(11)-N(10)-C(9)-C(8)	0.8(4)	C(7)-C(3)-C(2)-N(1)	176.3(3)	
C(11)-N(10)-C(9)-Br(3)	179.1(2)	C(4)-C(3)-C(2)-Br(1)	-177.5(2)	
N(10)-C(9)-C(8)-C(7)	-1.7(4)	C(7)-C(3)-C(2)-Br(1)	-1.0(4)	
Br(3)-C(9)-C(8)-C(7)	-179.8(2)	N(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-3.1(4)	
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	0.1(4)	Br(4)-C(11)-C(12)-C(7)	175.6(2)	
C(3)-C(7)-C(8)-C(9)	177.6(2)	C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	2.0(4)	
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	-0.7(4)	C(3)-C(7)-C(12)-C(11)	-175.6(2)	
C(5)-C(4)-C(3)-C(7)	-177.4(3)	C(2)-N(1)-C(6)-C(5)	-0.1(4)	
C(12)-C(7)-C(3)-C(4)	51.2(4)	C(2)-N(1)-C(6)-Br(2)	179.6(2)	
C(8)-C(7)-C(3)-C(4)	-126.3(3)	C(4)-C(5)-C(6)-N(1)	-0.8(4)	
C(12)-C(7)-C(3)-C(2)	-125.2(3)	C(4)-C(5)-C(6)-Br(2)	179.6(2)	
C(8)-C(7)-C(3)-C(2)	57.3(4)			

# Composé 148: 3,5,3',5'-Tetrabromo-[4,4']bipyridine

Br5 Br4				U(ea)
Br4	5016(1)	1028(1)	5504(1)	18(1)
	-1192(1)	358(1)	3444(1)	16(1)
Br8	2805(1)	2091(1)	1985(1)	19(1)
Br3	474(1)	2307(1)	7191(1)	21(1)
Br6	2741(1)	858(1)	-1677(1)	22(1)
Br2	-244(1)	763(2)	9002(1)	23(1)
Br7	5817(1)	619(1)	842(2)	23(1)
Br1	-1903(1)	2037(1)	2784(1)	23(1)
C8	1359(2)	1584(1)	5049(1)	14(1)
N1	-2891(2)	1529(1)	7232(1)	19(1)
C6	-2129(1)	1248(1)	8178(1)	18(1)
N13	2749(2)	20(1)	3027(4)	18(1)
C24	4513(2)	2382(1)	819(4)	17(1)
C12	708(2)	787(1)	3611(4)	14(1)
C14	3473(2)	270(1)	4212(4)	17(1)
C11	-162(2)	872(1)	4168(4)	12(1)
C5	-1273(2)	1179(1)	7586(4)	14(1)
C21	5230(2)	1328(1)	831(4)	14(1)
C3	-1972(2)	1697(1)	4993(4)	13(1)
C23	4005(2)	1939(1)	1360(4)	13(1)
C16	3822(2)	915(1)	1975(4)	12(1)
N7	1458(2)	1141(1)	4041(3)	16(1)
C10	-270(2)	1321(1)	5261(3)	10(1)
N19	5334(2)	2306(1)	225(4)	19(1)
C4	-1171(2)	1402(1)	5957(4)	11(1)
C22	4358(2)	1393(1)	1401(3)	12(1)

C15	4009(2)	711(1)	3735(4)	12(1)
C17	3070(2)	643(1)	768(4)	14(1)
C2	-2807(2)	1750(1)	5664(4)	17(1)
C18	2559(2)	210(1)	1339(4)	17(1)

Tableau 83: Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine 148 et écart-types associés.				
Longueurs des liaison	s [Å]			
Br5 C15	1.889(3)	C12 N7	1.338(4)	
Br4 C11	1.889(3)	C12 C11	1.393(4)	
Br8 C23	1.885(3)	C14 C15	1.391(4)	
Br3 C9	1.887(3)	C11 C10	1.388(4)	
Br6 C17	1.888(3)	C5 C4	1.384(4)	
Br2 C5	1.891(3)	C21 C20	1.391(4)	
Br7 C21	1.887(3)	C21 C22	1.395(4)	
Br1 C3	1.888(3)	C3 C2	1.385(4)	
C8 N7	1.333(4)	C3 C4	1.396(4)	
C8 C9	1.387(4)	C23 C22	1.396(4)	
N1 C2	1.333(4)	C16 C15	1.395(4)	
N1 C6	1.336(4)	C16 C17	1.403(4)	
C6 C5	1.383(4)	C16 C22	1.486(4)	
N13 C18	1.333(4)	C10 C9	1.398(4)	
N13 C14	1.346(4)	C10 C4	1.488(4)	
C24 N19	1.341(4)	N19 C20	1.338(4)	
C24 C23	1.388(4)	C17 C18	1.383(4)	
Angles [°]				
N7 C8 C9	122.7(3)	C17 C16 C22	121.6(2)	
C2 N1 C6	117.7(3)	C8 N7 C12	118.0(2)	
N1 C6 C5	122.6(3)	C11 C10 C9	115.8(2)	
C18 N13 C14	117.4(3)	C11 C10 C4	121.7(2)	
N19 C24 C23	122.3(3)	C9 C10 C4	122.4(2)	
N7 C12 C11	122.1(3)	C20 N19 C24	117.7(3)	
N13 C14 C15	122.5(3)	C5 C4 C3	115.9(2)	

C10 C11 C12	120.8(2)	C5 C4 C10	122.0(2)
C10 C11 Br4	120.1(2)	C3 C4 C10	122.1(2)
C12 C11 Br4	119.0(2)	C21 C22 C23	115.5(3)
C6 C5 C4	120.8(3)	C21 C22 C16	122.8(3)
C6 C5 Br2	119.4(2)	C23 C22 C16	121.7(2)
C4 C5 Br2	119.9(2)	N19 C20 C21	122.7(3)
C20 C21 C22	120.6(3)	C8 C9 C10	120.4(3)
C20 C21 Br7	118.6(2)	C8 C9 Br3	119.6(2)
C22 C21 Br7	120.8(2)	C10 C9 Br3	120.0(2)
C2 C3 C4	120.4(3)	C14 C15 C16	121.0(3)
C2 C3 Br1	120.0(2)	C14 C15 Br5	119.0(2)
C4 C3 Br1	119.6(2)	C16 C15 Br5	120.0(2)
C24 C23 C22	121.1(3)	C18 C17 C16	120.8(3)
C24 C23 Br8	118.3(2)	C18 C17 Br6	118.7(2)
C22 C23 Br8	120.6(2)	C16 C17 Br6	120.5(2)
C15 C16 C17	115.1(3)	N1 C2 C3	122.6(3)
C15 C16 C22	123.3(2)	N13 C18 C17	123.2(3)

**Tableau 84**: Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine **148** et écart-types associés.

	<b>U</b> <sup>11</sup>	$U^{22}$	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	<b>U</b> <sup>13</sup>	$U^{12}$
Br5	17(1)	20(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
Br4	14(1)	16(1)	17(1)	-4(1)	4(1)	-4(1)
Br8	13(1)	18(1)	28(1)	4(1)	10(1)	4(1)
Br3	16(1)	21(1)	26(1)	-12(1)	9(1)	-7(1)
Br6	21(1)	28(1)	14(1)	1(1)	-2(1)	-7(1)
Br2	19(1)	34(1)	15(1)	10(1)	4(1)	5(1)
Br7	19(1)	20(1)	34(1)	-4(1)	12(1)	7(1)
Br1	16(1)	29(1)	23(1)	14(1)	2(1)	4(1)
C8	11(1)	17(1)	14(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
N1	15(1)	17(1)	27(1)	-5(1)	10(1)	-4(1)
C6	19(1)	18(1)	20(1)	-3(1)	9(1)	-5(1)
N13	19(1)	14(1)	24(1)	-2(1)	9(1)	-3(1)

C24	17(1)	14(1)	19(1)	2(1)	3(1)	-1(1)
C12	16(1)	14(1)	13(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C14	20(1)	15(1)	17(1)	3(1)	8(1)	1(1)
C11	11(1)	11(1)	12(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C5	10(1)	17(1)	15(12	-3(1)	4(1)	-2(1)
C21	12(1)	15(1)	15(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C3	12(1)	12(1)	17(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C23	9(1)	17(1)	14(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C16	10(1)	11(1)	15(1)	-0(1)	3(1)	3(1)
N7	12(1)	18(1)	18(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C10	9(1)	13(1)	10(1)	2(1)	2(1)	1(1)
N19	16(1)	21(1)	21(1)	3(1)	6(1)	-5(1)
C4	8(1)	12(1)	13(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C22	10(1)	17(1)	9(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C20	11(1)	25(1)	17(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
C9	11(1)	12(1)	12(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C15	12(1)	9(1)	15(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C17	12(1)	16(1)	13(1)	1(1)	2(1)	-0(1)
C2	1(1)	15(1)	26(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C18	15(1)	12(1)	24(1)	-61)	5(1)	-3(1)

**Tableau 85 :** Coordonnées des atomes d'hydrogène (x  $10^4$ ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å<sup>2</sup>x  $10^3$ ) pour la bipyridine **148**.

	1.			
	x	У	Z	U(eq)
H18	2048	39	487	20
H2	-3342	1952	4980	21
H20	6252	1724	-221	21
H14	3624	139	5420	20
H12	770	467	2903	17
H24	4270	2750	872	20
H6	-2176	1090	9301	22
H8	1882	1843	5338	17

Tableau 86 : Angles de torsion [°] dans la bipyridine 148 et écart-types associés.					
C2 N1 C6 C5	-0.4(4)	C24 C23 C22 C16	-180.0(3)		
C18 N13 C14 C15	0.5(4)	Br8 C23 C22 C16	-1.5(4)		
N7 C12 C11 C10	-2.5(4)	C15 C16 C22 C21	87.2(4)		
N7 C12 C11 Br4	178.5(2)	C17 C16 C22 C21	-94.1(3)		
N1 C6 C5 C4	-0.1(5)	C15 C16 C22 C23	-94.3(3)		
N1 C6 C5 Br2	-178.8(2)	C24 C23 C22 C21	-1.3(4)		
N19 C24 C23 C22	3.5(4)	C17 C16 C22 C23	84.5(4)		
N19 C24 C23 Br8	-175.0(2)	C24 N19 C20 C21	-1.2(4)		
C9 C8 N7 C12	1.5(4)	C22 C21 C20 N19	3.4(4)		
C11 C12 N7 C8	0.6(4)	Br7 C21 C20 N19	-177.5(2)		
C12 C11 C10 C9	2.2(4)	N7 C8 C9 C10	-1.6(4)		
Br4 C11 C10 C9	-178.8(2)	N7 C8 C9 Br3	177.4(2)		
C12 C11 C10 C4	-176.5(3)	C11 C10 C9 C8	-0.3(4)		
Br4 C11 C10 C4	2.5(4)	C4 C10 C9 C8	178.4(3)		
C23 C24 N19 C20	-2.2(4)	C11 C10 C9 Br3	-179.3(2)		
C6 C5 C4 C3	0.6(4)	C4 C10 C9 Br3	-0.6(4)		
Br2 C5 C4 C3	179.2(2)	N13 C14 C15 C16	-0.5(5)		
C6 C5 C4 C10	-178.3(3)	N13 C14 C15 Br5	-179.6(2)		
Br2 C5 C4 C10	0.4(4)	C17 C16 C15 C14	-0.1(4)		
C2 C3 C4 C5	-0.6(4)	C22 C16 C15 C14	178.7(3)		
Br1 C3 C4 C5	178.2(2)	C17 C16 C15 Br5	178.9(2)		
C2 C3 C4 C10	178.3(3)	C22 C16 C15 Br5	-2.3(4)		
Br1 C3 C4 C10	-2.9(4)	C15 C16 C17 C18	0.8(4)		
C11 C10 C4 C5	90.5(3)	C22 C16 C17 C18	-178.0(3)		
C9 C10 C4 C5	-88.1(4)	C15 C16 C17 Br6	-178.8(2)		
C11 C10 C4 C3	-88.3(3)	C22 C16 C17 Br6	2.4(4)		
C9 C10 C4 C3	93.1(3)	C6 N1 C2 C3	0.4(4)		
C20 C21 C22 C23	-1.9(4)	C4 C3 C2 N1	0.1(4)		
Br7 C21 C22 C23	178.9(2)	Br1 C3 C2 N1	-178.7(2)		
C20 C21 C22 C16	176.7(3)	C14 N13 C18 C17	0.3(4)		
Br7 C21 C22 C16	-2.4(4)	C16 C17 C18 N13	-1.0(5)		
Br8 C23 C22 C21	177.1(2)	Br6 C17 C18 N13	178.7(2)		

<b>Tableau 87:</b> Coordonnées atomiques (x 10 <sup>°</sup> ) et paramètres isotropes équivalents du tenseur de déplacements atomiques ( $Å^2x$ 10 <sup>3</sup> ) dans la bipyridine <b>132</b> . U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé $L^{ij}$						
	x	у	Z	U(eq)		
Br(1)	649(1)	6593(1)	3720(1)	16(1)		
Br(2)	4236(1)	7363(1)	6262(1)	16(1)		
Cl(1)	946(1)	-1465(1)	6026(1)	17(1)		
C(12)	1819(1)	1029(3)	6053(1)	14(1)		
O(3)	4082(1)	-656(2)	3907(1)	19(1)		
N(11)	2380(1)	1980(3)	6792(1)	16(1)		
C(4)	3661(1)	3348(3)	4462(1)	15(1)		
C(2)	3433(1)	1011(3)	3873(1)	14(1)		
C(8)	2607(1)	3776(3)	5353(1)	12(1)		
C(10)	3084(1)	3832(3)	6831(1)	16(1)		
N(1)	2482(1)	925(3)	3263(1)	18(1)		
C(5)	2739(1)	4736(3)	4578(1)	12(1)		
C(9)	3217(1)	4760(3)	6132(1)	13(1)		
C(7)	1699(1)	2695(3)	3216(1)	16(1)		
C(13)	1884(1)	1847(3)	5320(1)	13(1)		
C(6)	1789(1)	4426(3)	3814(1)	13(1)		

 Tableau 88: Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine 132 et écart-types associés.

Longueurs des liaisons [Å]					
Br(1)-C(6)	1.895(1)	C(8)-C(13)	1.380(2)		
Br(2)-C(9)	1.888(1)	C(8)-C(9)	1.398(2)		
Cl(1)-C(12)	1.741(1)	C(8)-C(5)	1.521(2)		
C(12)-N(11)	1.323(2)	C(10)-C(9)	1.389(2)		
C(12)-C(13)	1.387(2)	С(10)-Н(10)	0.9500		
O(3)-C(2)	1.223(2)	N(1)-C(7)	1.394(2)		
N(11)-C(10)	1.341(2)	N(1)-H(1)	0.92(2)		
C(4)-C(2)	1.511(2)	C(5)-C(6)	1.499(2)		
C(4)-C(5)	1.558(2)	C(5)-H(5)	1.0000		

C(4)-H(4A)	0.9900	C(7)-C(6)	1.328(2)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(7)-H(7)	0.9500
C(2)-N(1)	1.361(2)	С(13)-Н(13)	0.9500
C(8)-C(13)	1.390(2)		
Angles [°]			
N(11)-C(12)-C(13)	125.2(1)	C(7)-N(1)-H(1)	120.3(1)
N(11)-C(12)-Cl(1)	115.9(1	C(7)-N(1)-H(1)	120.3(1)
C(13)-C(12)-Cl(1)	118.9(1)	C(6)-C(5)-C(8)	113.2(1)
C(12)-N(11)-C(10)	116.9(1)	C(6)-C(5)-C(4)	110.1(1)
C(2)-C(4)-C(5)	117.7(1)	C(8)-C(5)-C(4)	111.9(1)
C(2)-C(4)-H(4A)	107.9	C(6)-C(5)-H(5)	107.1
C(5)-C(4)-H(4A)	107.9	C(8)-C(5)-H(5)	107.1
C(2)-C(4)-H(4B)	107.9	C(4)-C(5)-H(5)	107.1
C(5)-C(4)-H(4B)	107.9	C(10)-C(9)-C(8)	120.4(1)
H(4A)-C(4)-H(4B)	107.2	C(10)-C(9)-Br(2)	118.6(1)
O(3)-C(2)-N(1)	120.9(1)	C(8)-C(9)-Br(2)	121.0(1)
O(3)-C(2)-C(4)	122.21)	C(6)-C(7)-N(1)	122.2(1)
N(1)-C(2)-C(4)	116.8(1)	C(6)-C(7)-H(7)	118.9
C(13)-C(8)-C(9)	116.9(1)	N(1)-C(7)-H(7)	118.9
C(13)-C(8)-C(5)	121.5(1)	C(12)-C(13)-C(8)	118.4(1)
C(9)-C(8)-C(5)	121.6(1)	С(12)-С(13)-Н(13)	120.8
N(11)-C(10)-C(9)	122.3(1)	С(8)-С(13)-Н(13)	120.8
N(11)-C(10)-H(10)	118.9	C(7)-C(6)-C(5)	123.9(1)
C(9)-C(10)-H(10)	118.9	C(7)-C(6)-Br(1)	118.9(1)
C(2)-N(1)-C(7)	123.3(1)	C(5)-C(6)-Br(1)	117.3(9)
C(2)-N(1)-H(1)	116.2(1)		

<b>Tableau 89:</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>132</b> et écart- types associés.							
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$							
Br(1)	15(1)	17(1)	16(1)	-2(1)	5(1)	1(1)	
Br(2)	14(1)	18(1)	15(1)	-2(1)	4(1)	-5(1)	
Cl(1)	16(1)	18(1)	19(1)	3(1)	9(1)	-3(1)	

C(12)	13(1)	14(1)	14(1)	3(1)	6(1)	0(1)
O(3)	19(1)	16(1)	25(1)	0(1)	11(1)	1(1)
N(11)	17(1)	20(1)	13(1)	2(1)	7(1)	-1(1)
C(4)	14(1)	18(1)	14(1)	-2(1)	7(1)	-2(1)
C(2)	16(1)	14(1)	15(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
C(8)	13(1)	13(1)	10(1)	0(1)	5(1)	0(1)
C(10)	17(1)	21(1)	11(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
N(1)	18(1)	20(1)	15(1)	-6(1)	6(1)	1(1)
C(5)	14(1)	13(1)	11(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
C(9)	13(1)	16(1)	12(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(7)	16(1)	19(1)	12(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
C(13)	14(1)	15(1)	12(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
C(6)	15(1)	15(1)	11(1)	0(1)	6(1)	0(1)

<b>Tableau 90:</b> Coordonnées des atomes d'hydrogène (x $10^4$ ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å <sup>2</sup> x $10^3$ ) pour la bipyridine <b>132</b> .					
	X	У	Z	U(eq)	
H(4A)	4028	4720	4273	18	
H(4B)	4139	2719	5009	18	
H(10)	3507	4534	7354	20	
H(5)	2897	6694	4650	14	
H(7)	1080	2661	2740	19	
H(13)	1445	1107	4808	16	
H(1)	2387(16)	-310(50)	2856(13)	40(6)	

Tableau 91: Angles de torsion [°] dans la bipyridine 132 et écart-types associés.				
C(13)-C(12)-N(11)-C(10)	-1.8(2)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.5(2)	
Cl(1)-C(12)-N(11)-C(10)	177.58(11)	C(5)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.57(13)	
C(5)-C(4)-C(2)-O(3)	-158.85(13)	C(13)-C(8)-C(9)-Br(2)	179.46(10)	
C(5)-C(4)-C(2)-N(1)	25.10(18)	C(5)-C(8)-C(9)-Br(2)	0.38(18)	
C(12)-N(11)-C(10)-C(9)	1.0(2)	C(2)-N(1)-C(7)-C(6)	-7.4(2)	
O(3)-C(2)-N(1)-C(7)	176.92(13)	N(11)-C(12)-C(13)-C(8)	1.5(2)	

C(4)-C(2)-N(1)-C(7)	-7.0(2)	Cl(1)-C(12)-C(13)-C(8)	-177.89(10)
C(13)-C(8)-C(5)-C(6)	25.61(18)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-0.26(19)
C(9)-C(8)-C(5)-C(6)	-155.35(13)	C(5)-C(8)-C(13)-C(12)	178.83(12)
C(13)-C(8)-C(5)-C(4)	-99.52(14)	N(1)-C(7)-C(6)-C(5)	2.3(2)
C(9)-C(8)-C(5)-C(4)	79.52(16)	N(1)-C(7)-C(6)-Br(1)	-176.16(11)
C(2)-C(4)-C(5)-C(6)	-27.77(16)	C(8)-C(5)-C(6)-C(7)	-111.12(15)
C(2)-C(4)-C(5)-C(8)	99.06(14)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	14.95(18)
N(11)-C(10)-C(9)-C(8)	0.1(2)	C(8)-C(5)-C(6)-Br(1)	67.34(14)
N(11)-C(10)-C(9)-Br(2)	-179.80(11)	C(4)-C(5)-C(6)-Br(1)	-166.59(9)

### Composé 69 : 3,5,3',5'-Tetrachloro-[4,4']bipyridine

**Tableau 92:** Coordonnées atomiques (x  $10^4$ ) et paramètres isotropes équivalents du tenseur de déplacements atomiques (Å<sup>2</sup>x  $10^3$ ) dans la bipyridine **69**. U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U<sup>ij</sup>.

	X	У	Z	U(eq)
Cl1	8724(1)	-317(1)	3990(1)	21(1)
Cl2	9886(1)	3322(1)	649(1)	16(1)
C4	9269(2)	1556(2)	2347(2)	11(1)
C3	8787(2)	2362(2)	1474(2)	12(1)
C5	8268(2)	797(1)	2929(2)	14(1)
C2	7400(2)	2409(1)	1239(2)	17(1)
N1	6464(2)	1703(1)	1820(2)	21(1)
C6	6895(2)	912(1)	2654(2)	19(1)

Tableau 93: Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine 69 et écart-types associés.				
Longueurs des liaisons [Å]				
Cl1 C5	1.726(2)	C5 C6	1.393(1)	
Cl2 C3	1.725(2)	C2 N1	1.333(1)	
C4 C3	1.398(1)	C2 H2	0.9500	
C4 C5	1.399(1)	N1 C6	1.335(1)	
C4 C4	1.483(1)	C6 H6	0.9500	
C3 C2	1.391(1)			

Angles [°]			
C3 C4 C5	115.3(2)	C4 C5 Cl1	120.3(2)
C3 C4 C4	122.0(2)	N1 C2 C3	122.7(2)
C5 C4 C4	122.7(2)	N1 C2 H2	118.6
C2 C3 C4	120.9(2)	C3 C2 H2	118.6
C2 C3 C12	117.8(2)	C2 N1 C6	117.8(2)
C4 C3 Cl2	121.4(2)	N1 C6 C5	122.7(2)
C6 C5 C4	120.6(2)	N1 C6 H6	118.7
C6 C5 Cl1	119.0(2)	C5 C6 H6	118.7

<b>Tableau 94 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>69</b> et écart-types associés.						
	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	$U^{12}$
Cl1	23(1)	23(1)	18(1)	9(1)	-1(1)	-4(1)
C12	17(1)	18(1)	14(1)	4(1)	1(1)	-3(1)
C4	10(1)	13(1)	11(1)	0(1)	-0(1)	-1(1)
C3	18(1)	15(1)	11(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
C5	13(1)	17(1)	13(1)	3(1)	-1(1)	-3(1)
C2	13(1)	23(1)	16(1)	3(1)	- 4(1)	-1(1)
N1	12(1)	30(1)	21(1)	3(1)	-3(1)	-3(1)
C6	12(1)	27(1)	20(1)	4(1)	0(1)	-5(1)

<b>Tableau 95 :</b> Coordonnées des atomes d'hydrogène (x 10 <sup>4</sup> ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) pour la bipyridine <b>69</b> .							
	x y z U(eq)						
H2 7108 2966 639 21							
H6 6237 407 3077 23							

Tableau 96 : Angles de torsion [°] dans la bipyridine 69 et écart-types associés.				
C5 C4 C3 C2	1.4(1)	C4 C4 C5 Cl1	-5.3(2)	
C4 C4 C3 C2	-176.5(2)	C4 C3 C2 N1	0.1(1)	
C5 C4 C3 Cl2	-178.3(2)	Cl2 C3 C2 N1	179.7(2)	
C4 C4 C3 C12	3.9(2)	C3 C2 N1 C6	-0.7(1)	
C3 C4 C5 C6	-2.3(1)	C2 N1 C6 C5	-0.3(1)	
C4 C4 C5 C6	175.6(2)	C4 C5 C6 N1	1.8(1)	
C3 C4 C5 Cl1	176.9(2)	Cl1 C5 C6 N1	-177.4(2)	

#### Composé 153 : 4-(5,5'-Dibromo-2'-chloro-4,4'-bipyridinyl-2-yl)-benzaldehyde,

**Tableau 97:** Coordonnées atomiques (x  $10^4$ ) et paramètres isotropes équivalents du tenseur de déplacements atomiques (Å<sup>2</sup>x  $10^3$ ) dans la bipyridine **153**. U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U<sup>ij</sup>.

trace du tembeur or	thee ad tensed of the Solution e .					
	x	У	Z	U(eq)		
Br2	-2145(1)	4048(1)	6308(1)	26(1)		
Br1	4623(1)	6172(1)	7310(1)	24(1)		
Cl1	3516(1)	749(1)	3958(1)	28(1)		
N7	487(2)	1677(2)	4074(1)	26(1)		
C10	1154(2)	2939(2)	6277(1)	18(1)		
C13	-391(2)	2168(2)	9797(1)	17(1)		
C4	1519(2)	3497(2)	7446(1)	17(1)		
C16	-2482(3)	428(2)	11067(1)	23(1)		
C8	1966(3)	1631(2)	4644(1)	22(1)		
C11	-409(3)	3032(2)	5681(1)	21(1)		
O19B	-3632(3)	-180(3)	12619(1)	27(1)		
C14	-37(3)	2754(2)	10899(1)	24(1)		
C2	770(2)	3074(2)	9138(1)	17(1)		
С9	2390(3)	2212(2)	5737(1)	21(1)		
C5	3030(2)	4799(2)	7996(1)	19(1)		
C3	369(2)	2644(2)	8039(1)	19(1)		
C17	-2832(3)	- 164(2)	9975(1)	24(1)		
N1	2267(2)	4316(2)	9653(1)	23(1)		
C15	-1085(3)	1889(3)	11524(1)	26(1)		

C18	-1811(3)	699(2)	9343(1)	21(1)
C19B	-3621(3)	-542(3)	11708(1)	32(1)
C6	3346(3)	5154(2)	9091(1)	25(1)
C12	-700(3)	2376(3)	4593(1)	26(1)
O19A	-4572(8)	-1575(8)	11563(6)	35(1)
C19A	-3621(3)	-542(3)	11708(1)	32(1)

Tableau 98: Longueurs de	s liaisons [Å] et angle	es [°] dans la bipyridine <b>153</b> et é	cart-types associés.
Longueurs des liaisons [Å	.]		
Br(2)-C(11)	1.886(2)	C(11)-C(12)	1.391(3)
Br(1)-C(5)	1.889(2)	O(19)B-C(19)B	1.170(3)
C(11)-C(8)	1.746(2)	C(14)-C(15)	1.388(3)
N(7)-C(8)	1.313(3)	C(14)-H(14)	0.9500
N(7)-C(12)	1.342(3)	C(2)-N(1)	1.348(2)
C(10)-C(11)	1.397(2)	C(2)-C(3)	1.397(2)
C(10)-C(9)	1.397(2)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(4)	1.485(2)	C(5)-C(6)	1.392(2)
C(13)-C(18)	1.399(2)	C(3)-H(3)	0.9500
C(13)-C(14)	1.403(2)	C(17)-C(18)	1.386(2)
C(13)-C(2)	1.483(2)	С(17)-Н(17)	0.9500
C(4)-C(5)	1.390(2)	N(1)-C(6)	1.326(2)
C(4)-C(3)	1.391(2)	C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(15)	1.387(3)	C(18)-H(18)	0.9500
C(16)-C(17)	1.390(3)	C(19)B-H(19)B	0.9500
C(16)-C(19)B	1.484(3)	C(6)-H(6)	0.9500
C(8)-C(9)	1.392(2)		
Angles [°]			
C(8)-N(7)-C(12)	116.8(2)	С10 С9 Н9	121.3
C(11)-C(10)-C(9)	117.6 (2)	C4 C5 C6	119.2(2)
C(11)-C(10)-C(4)	123.5 (2)	C4 C5 Br1	122.1(1)
C(9)-C(10)-C(4)	118.8(2)	C6 C5 Br1	118.6(1)
C(18)-C(13)-C(14)	118.9(2)	C4 C3 C2	120.4(2)
C(18)-C(13)-C(2)	121.2(1)	C4 C3 H3	119.8

C(14)-C(13)-C(2)	119.9(2)	C2 C3 H3	119.8
C(5)-C(4)-C(3)	117.1 (2)	C18 C17 C16	120.6(2)
C(5)-C(4)-C(10)	123.0 (2)	C18 C17 H17	119.7
C(3)-C(4)-C(10)	119.8(2)	C16 C17 H17	119.7
C(15)-C(16)-C(17)	119.5(2)	C6 N1 C2	118.3(2)
C(15)-C(16)-C(19)B	122.1(2)	C16 C15 C14	120.5(2)
C(17)-C(16)-C(19)B	118.4(2)	C16 C15 H15	119.8
N(7)-C(8)-C(9)	125.8(2)	C14 C15 H15	119.8
N(7)-C(8)-C(11)	116.3(1)	C17 C18 C13	120.3(2)
C(9)-C(8)-C(11)	117.9(2)	C17 C18 H18	119.9
C12 C11 C10	119.6(2)	C13 C18 H18	119.9
C12 C11 Br2	118.5(1)	O19B C19B C16	128.3(3)
C10 C11 Br2	121.9(1)	O19B C19B H19B	115.9
C15 C14 C13	120.3(2)	C16 C19B H19B	115.9
C15 C14 H14	119.8	N1 C6 C5	123.5(2)
C13 C14 H14	119.8	N1 C6 H6	118.3
N1 C2 C3	121.4(2)	C5 C6 H6	118.3
N1 C2 C13	116.4(2)	N7 C12 C11	122.8(2)
C3 C2 C13	122.2(2)	N7 C12 H12	118.6
C8 C9 C10	117.4(2)	C11 C12 H12	118.6
C8 C9 H9	121.3		

<b>Tableau 99 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>153</b> et écart-types associés.						
	<b>U</b> <sup>11</sup>	$U^{22}$	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	<b>U</b> <sup>13</sup>	$U^{12}$
Br2	26(1)	28(1)	25(1)	7(1)	3(1)	1(1)
Br1	23(1)	21(1)	26(1)	7(1)	7(1)	7(1)
Cl1	32(1)	26(1)	22(1)	3(1)	13(1)	4(1)
N7	32(1)	27(1)	17(1)	6(1)	5(1)	3(1)
C10	22(1)	17(1)	15(1)	5(1)	4(1)	1(1)
C13	22 (1)	20(1)	13(1)	5(1)	4(1)	8(1)
C4	20(1)	18(1)	14(1)	5(1)	3(1)	5(1)
C16	30(1)	28(1)	18(1)	12(1)	11(1)	16(1)

C8	29(1)	18(1)	17(1)	5(1)	9(1)	1(1)
C11	24(1)	20(1)	18(1)	7(1)	3(1)	4(1)
O19B	32(1)	35(1)	19(1)	2(1)	11(1)	12(1)
C14	33(1)	25(1)	13(1)	4(1)	4(1)	8(1)
C2	21(1)	18(1)	13(1)	4(1)	2(1)	6(1)
C9	24(1)	20(1)	16(1)	6(1)	5(1)	2(1)
C5	19(1)	19(1)	20(1)	7(1)	4(1)	3(1)
C3	21(1)	20(1)	13(1)	4(1)	2(1)	3(1)
C17	26(1)	27(1)	20(1)	9(1)	6(1)	4(1)
N1	25(1)	22(1)	17(1)	5(1)	-2(1)	1(1)
C15	40(1)	30(1)	13(1)	6(1)	9(1)	17(1)
C18	24(1)	26(1)	14(1)	6(1)	4(1)	5(1)
C19B	44(1)	39(1)	3(1)	22(1)	22(1)	25(1)
C6	24(1)	23(1)	20(1)	6(1)	-4(1)	-1(1)
C12	29(1)	29(1)	19(1)	8(1)	1(1)	4(1)
019A	28(1)	30(1)	47(1)	18(1)	11(1)	0(1)
C19A	44(1)	39(1)	31(1)	22(1)	22(1)	25(1)

<b>Tableau 100 :</b> Coordonnées des atomes d'hydrogène (x $10^4$ ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å <sup>2</sup> x $10^3$ ) pour la bipyridine <b>153</b> .					
	Х	У	Z	U(eq)	
H14	925	3747	11220	29	
Н9	3477	2118	6101	25	
Н3	-696	1764	7694	22	
H17	-3781	-1170	9660	29	
H15	-843	2300	12270	31	
H18	-2075	292	8597	26	
H19B	-4447	-1591	11329	39	
H6	4390	6043	9455	29	
H12	-1784	2424	4201	31	
H19A	-3333	-4	12440	39	

Tableau 101 : Angles de torsion [°] dans la bipyridine 153 et écart-types associés.					
C11 C10 C4 C5	-117.6(2)	C10 C4 C5 Br1	7.6(2)		
C9 C10 C4 C5	65.3(2)	C5 C4 C3 C2	-1.5(3)		
C11 C10 C4 C3	65.7(2)	C10 C4 C3 C2	175.3(2)		
C9 C10 C4 C3	-111.4(2)	N1 C2 C3 C4	0.0(3)		
C12 N7 C8 C9	1.3(3)	C13 C2 C3 C4	-178.3(2)		
C12 N7 C8 Cl1	-179.0(1)	C15 C16 C17 C18	-0.6(3)		
C9 C10 C11 C12	1.4(3)	C19B C16 C17 C18	179.8(2)		
C4 C10 C11 C12	-175.7(2)	C3 C2 N1 C6	1.3(3)		
C9 C10 C11 Br2	-178.0(1)	C13 C2 N1 C6	179.7 (2)		
C4 C10 C11 Br2	4.9(2)	C17 C16 C15 C14	-0.2(3)		
C18 C13 C14 C15	-0.2(3)	C19B C16 C15 C14	179.4(2)		
C2 C13 C14 C15	-178.3(2)	C13 C14 C15 C16	0.6(3)		
C18 C13 C2 N1	-170.2(2)	C16 C17 C18 C13	1.0(3)		
C14 C13 C2 N1	7.9(2)	C14 C13 C18 C17	-0.6(3)		
C18 C13 C2 C3	8.3(3)	C2 C13 C18 C17	177.5(2)		
C14 C13 C2 C3	-173.7(2)	C15 C16 C19B O19B	7.0(3)		
N7 C8 C9 C10	-1.3(3)	C17 C16 C19B O19B	-173.5(2)		
Cl1 C8 C9 C10	179.0(1)	C2 N1 C6 C5	-1.1(3)		
C11 C10 C9 C8	-0.2(2)	C4 C5 C6 N1	-0.4(3)		
C4 C10 C9 C8	177.1(2)	Br1 C5 C6 N1	177.0 (2)		
C3 C4 C5 C6	1.7(3)	C8 N7 C12 C11	0.2(3)		
C10 C4 C5 C6	-175.0(2)	C10 C11 C12 N7	-1.5(3)		
C3 C4 C5 Br1	-175.6(1)	Br2 C11 C12 N7	177.9(2)		

### Composé 159 : 5,5'-Dibromo-2,2'-bis-(4-methylsulfanyl-phenyl)-[4,4']bipyridine

٦

Г

Tableau 102: Coodéplacements atomtrace du tenseur or	ordonnées atomique niques (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) da thogonalisé U <sup>ij</sup> .	es (x 10 <sup>4</sup> ) et paramèti ns la bipyridine <b>159</b>	res isotropes équival . U(eq) est défini co	ents du tenseur de omme le tiers de la
	X	У	Z	U(eq)
Br1	5952(1)	56860(3)	7341(1)	21(1)
S13	2399(1)	-4416(1)	3346(1)	31(1)
N1	4776(1)	2386(3)	5428(1)	16(1)
C4	4963(1)	2246(3)	7067(1)	14(1)
C5	5312(1)	3711(3)	6727(1)	15(1)
C6	5203(1)	3733(3)	5913(1)	17(1)
C3	4531(1)	803(3)	6559(1)	15(1)
С9	3286(1)	-1141(4)	3836(1)	23(1)
C7	3975(1)	-535(3)	5171(1)	15(1)
C11	3254(1)	-3748(4)	4859(1)	23(1)
C8	3752(1)	106(3)	4374(1)	20(1)
C12	3727(1)	-2498(3)	5398(1)	20(1)
C10	3020(1)	-3052(3)	4073(1)	22(1)
C14	2185(1)	-6726(4)	3874(1)	33(1)
C2	4447(1)	904(3)	5742(1)	15(1)

**Tableau 103:** Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine **159** et écart-types associés.

Longueurs des liaisons [Å]				
Br1 C5	1.897(2)	С9 Н9	0.9500	
S13 C10	1.761(2)	C7 C12	1.394(3)	
S13 C14	1.797(3)	C7 C8	1.404(2)	
N1 C6	1.331(2)	C7 C2	1.482(2)	
N1 C2	1.345(2)	C11 C12	1.392(3)	
C4 C3	1.389(2)	C11 C10	1.397(3)	
C4 C5	1.395(2)	C11 H11	0.9500	
C5 C6	1.387(2)	C8 H8	0.9500	
C6 H6	0.9500	C12 H12	0.9500	
C3 C2	1.403(2)	C14 H14B	0.9800	

C3 H3	0.9500	C14 H14A	0.9800
C9 C8	1.382(3)	C14 H14C	0.9800
C9 C10	1.393(3)		
Angles [°]			
C10 S13 C14	103.3(1)	C12 C11 H11	119.9
C6 N1 C2	118.5(2)	C10 C11 H11	119.9
C3 C4 C5	116.8(2)	C9 C8 C7	120.8(2)
C6 C5 C4	120.0(2)	C9 C8 H8	119.6
C6 C5 Br1	117.8(2)	C7 C8 H8	119.6
C4 C5 Br1	122.2(1)	C11 C12 C7	121.2(2)
N1 C6 C5	122.8(2)	C11 C12 H12	119.4
N1 C6 H6	118.6	C7 C12 H12	119.4
C5 C6 H6	118.6	C9 C10 C11	118.8(2)
C4 C3 C2	120.2(2)	C9 C10 S13	116.7(2)
C4 C3 H3	119.9	C11 C10 S13	124.5(2)
C2 C3 H3	119.9	S13 C14 H14B	109.5
C8 C9 C10	120.9(2)	S13 C14 H14A	109.5
C8 C9 H9	119.5	S13 C14 H14C	109.5
С10 С9 Н9	119.5	H14B C14 H14C	109.5
C12 C7 C8	118.1(2)	H14A C14 H14C	109.5
C12 C7 C2	122.4(2)	N1 C2 C3	121.6(2)
C8 C7 C2	119.5(2)	N1 C2 C7	116.0(2)
C12 C11 C10	120.1(2)	C3 C2 C7	122.4(2)

<b>Tableau 104 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>159</b> et écart- types associés.						
	U <sup>11</sup>	$U^{22}$	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Br1	25 (1)	22 (1)	14(1)	-2 (1)	4(1)	-6(1)
S13	25(1)	47(1)	18(1)	-13 (1)	-1(1)	-10(1)
N1	19(1)	20(1)	9(1)	1(1)	3(5)	0(6)
C4	16(1)	16(1)	9(1)	1(1)	3(1)	3(1)
C5	16(1)	16(1)	11(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
C6	21(1)	19(1)	11(1)	2(1)	5(1)	-1(1)
C3	19(1)	17(1)	10(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
-----	-------	-------	-------	--------	-------	-------
C9	25(1)	32(1)	9(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
C7	16(1)	20(1)	9(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
C11	25(1)	25(1)	17(1)	-4(1)	4(1)	-6(1)
C8	24(1)	24(1)	11(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C12	24(1)	23(1)	11(1)	-1(1)	2(1)	-3(1)
C10	18(1)	30(1)	15(1)	-9(1)	2(1)	0(1)
C14	21(1)	30(1)	44(1)	-13(1)	1(1)	-3(1)
C2	16(1)	17(1)	9(1)	0(1)	2(1)	2(1)

<b>Tableau 105 :</b> Coordonnées des atomes d'hydrogène (x 10 <sup>4</sup> ) et des paramètres de déplacementisotrope (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) pour la bipyridine 159.					
	х	У	Z	U(eq)	
H6	5443	4754	5693	20	
Н3	4292	-257	6765	18	
H9	3145	-689	3298	28	
H11	3089	-5078	5026	27	
H8	3925	1413	4201	24	
H12	3883	-2992	5930	24	
H14B	2570	-7664	4093	50	
H14A	1843	-7617	3512	50	
H14C	2026	-6157	4305	50	

Tableau 106 : Angles de torsion [°] dans la bipyridine 159 et écart-types associés.				
C3 C4 C5 C6	2.3(2)	C8 C9 C10 S13	176.7(2)	
C3 C4 C5 Br1	-176.8(1)	C12 C11 C10 C9	2.3(3)	
C2 N1 C6 C5	-1.6(3)	C12 C11 C10 S13	-177.1(2)	
C4 C5 C6 N1	-0.6(3)	C14 S13 C10 C9	-179.5(2)	
Br1 C5 C6 N1	178.5(1)	C14 S13 C10 C11	-0.1(2)	
C5 C4 C3 C2	-1.9(2)	C6 N1 C2 C3	2.0(3)	

C10 C9 C8 C7	0.7(3)	C6 N1 C2 C7	179.5(2)
C10 C9 C8 C7	0.7(3)	C4 C3 C2 N1	-0.2(3)
C12 C7 C8 C9	1.9(3)	C4 C3 C2 C7	-177.6(2)
C2 C7 C8 C9	-176.6(2)	C12 C7 C2 N1	163.0(2)
C10 C11 C12 C7	0.3(3)	C8 C7 C2 N1	-18.6(2)
C8 C7 C12 C11	-2.4(3)	C12 C7 C2 C3	-19.6(3)
C2 C7 C12 C11	176.1(2)	C8 C7 C2 C3	158.9(2)

## Composé 161a : Ferrocéno[h]quinoléine

**Tableau 107:** Coordonnées atomiques (x  $10^4$ ) et paramètres isotropes équivalents du tenseur de déplacements atomiques (Å<sup>2</sup>x  $10^3$ ) dans la bipyridine **161a**. U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U<sup>ij</sup>.

	x	у	Z	U(eq)
Fe(1)	1286(1)	3721(1)	1355(1)	17(1)
Fe(2)	-2621(1)	1293(1)	-1435(1)	17(1)
N(1)	4536(2)	1892(2)	1957(1)	24(1)
N(19)	149(2)	3173(2)	-1934(1)	24(1)
C(13)	4323(2)	2774(2)	1605(1)	20(1)
C(31)	236(2)	2259(2)	-1626(1)	20(1)
C(14)	-869(3)	3518(2)	1146(1)	23(1)
C(12)	3408(2)	3525(2)	1805(1)	19(1)
C(34)	-2688(3)	2457(2)	-764(1)	25(1)
C(11)	2588(3)	3509(2)	2316(1)	23(1)
C(24)	1443(3)	942(2)	-796(1)	27(1)
C(25)	369(3)	268(2)	-1012(1)	26(1)
C(27)	-2093(3)	5(2)	-1891(1)	23(1)
C(5)	4969(2)	3019(2)	1058(1)	22(1)
C(32)	-3636(3)	874(2)	-688(1)	25(1)
C(6)	4724(3)	3995(2)	721(1)	24(1)
C(30)	-909(2)	1539(2)	-1860(1)	20(1)
C(23)	1409(3)	1941(2)	-1096(1)	23(1)
C(28)	-2916(3)	663(2)	-2400(1)	23(1)
C(16)	671(3)	2490(2)	739(1)	25(1)
C(8)	3183(2)	4488(2)	1451(1)	22(1)
C(18)	-491(3)	4025(2)	586(1)	23(1)
C(4)	5856(3)	2289(2)	871(1)	27(1)
C(26)	-829(3)	542(2)	-1558(1)	22(1)
C(10)	1886(3)	4462(2)	2286(1)	23(1)
C(22)	2526(3)	2633(2)	-885(2)	28(1)

C(36)	-4577(3)	1407(2)	-1222(1)	24(1)
C(33)	-2462(3)	1519(2)	-406(1)	26(1)
C(9)	2217(3)	5060(2)	1750(1)	23(1)
C(7)	3864(3)	4701(2)	902(1)	24(1)
C(3)	6072(3)	1388(2)	1226(2)	30(1)
C(2)	5400(3)	1224(2)	1763(2)	29(1)
C(17)	461(3)	3390(2)	335(1)	24(1)
C(29)	-2215(3)	1615(2)	-2378(1)	22(1)
C(21)	2435(3)	3567(2)	-1194(2)	32(1)
C(15)	-154(3)	2568(2)	1244(1)	24(1)
C(20)	1236(3)	3807(2)	-1710(2)	30(1)
C(35)	-4003(3)	2390(2)	-1275(1)	24(1)

Tableau 108: Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans le composé 161a et écart-types associés.					
Longueurs des liaisons [Å]					
Fe(1)-C(16)	2.038(2)	Fe(2)-C(36)	2.047(2)		
Fe(1)-C(17)	2.042(2)	Fe(2)-C(27)	2.050(2)		
Fe(1)-C(11)	2.044(2)	Fe(2)-C(35)	2.050(2)		
Fe(1)-C(15)	2.045(2)	Fe(2)-C(29)	2.051(2)		
Fe(1)-C(10)	2.052(2)	Fe(2)-C(30)	2.063(2)		
Fe(1)-C(14)	2.052(2)	Fe(2)-C(26)	2.069(2)		
Fe(1)-C(18)	2.054(2)	N(1)-C(2)	1.337(3)		
Fe(1)-C(9)	2.055(2)	N(1)-C(13)	1.349(3)		
Fe(1)-C(12)	2.059(2)	N(19)-C(20)	1.339(3)		
Fe(1)-C(8)	2.071(2)	N(19)-C(31)	1.348(3)		
Fe(2)-C(33)	2.037(3)	C(13)-C(5)	1.418(3)		
Fe(2)-C(32)	2.045(3)	C(13)-C(12)	1.449(3)		
Fe(2)-C(34)	2.047(2)	C(31)-C(23)	1.419(3)		
Fe(2)-C(28)	2.047(2)	C(31)-C(30)	1.453(3)		
C(14)-C(15)	1.426(4)	C(14)-C(18)	1.419(4)		
C(14)-H(14)	0.9500	C(12)-C(8)	1.445(3)		
C(12)-C(11)	1.432(3)	C(34)-C(33)	1.419(4)		

C(34)-C(35)	1.433(4)	C(5)-C(6)	1.446(4)
C(34)-C(17)	3.531(4)	C(32)-C(36)	1.414(4)
C(34)-H(34)	0.9500	C(32)-C(33)	1.427(4)
C(11)-C(10)	1.427(4)	C(32)-H(32)	0.9500
C(11)-H(11)	0.9500	C(6)-C(7)	1.357(4)
C(24)-C(25)	1.360(4)	C(6)-H(6)	0.9500
C(24)-C(23)	1.446(4)	C(30)-C(29)	1.434(3)
C(24)-H(24)	0.9500	C(30)-C(26)	1.442(3)
C(25)-C(26)	1.437(3)	C(23)-C(22)	1.404(4)
C(25)-H(25)	0.9500	C(28)-C(29)	1.425(4)
C(27)-C(28)	1.426(4)	C(28)-H(28)	0.9500
C(27)-C(26)	1.436(3)	C(16)-C(17)	1.422(4)
C(27)-H(27)	0.9500	C(16)-C(15)	1.429(4)
C(5)-C(4)	1.401(4)	C(16)-H(33)	2.8565
C(16)-C(33)	3.577(4)	C(4)-H(4)	0.9500
C(16)-H(16)	0.9500	C(10)-C(9)	1.423(4)
C(8)-C(7)	1.432(4)	C(10)-H(10)	0.9500
C(8)-C(9)	1.438(3)	C(22)-C(21)	1.372(4)
C(18)-C(17)	1.425(4)	C(22)-H(17)	2.8464
C(18)-H(18)	0.9500	C(22)-C(17)	3.637(4)
C(4)-C(3)	1.374(4)	C(22)-H(22)	0.9500
C(4)-C(33)#1	3.482(4)	C(36)-C(35)	1.427(4)
C(3)-C(2)	1.394(4)	C(36)-H(36)	0.9500
C(3)-H(3)	0.9500	C(33)-H(33)	0.9500
C(2)-H(2)	0.9500	C(9)-H(9)	0.9500
C(17)-H(34)	2.8292	C(7)-H(7)	0.9500
C(17)-H(17)	0.9500	C(21)-C(20)	1.392(4)
C(29)-H(29)	0.9500	C(21)-H(21)	0.9500
C(20)-H(20)	0.9500	C(15)-H(15)	0.9500
C(35)-H(35)	0.9500		
Angles [°]			
C(16)-Fe(1)-C(17)	40.80(11)	C(17)-Fe(1)-C(11)	155.17(11)
C(16)-Fe(1)-C(11)	118.63(11)	C(16)-Fe(1)-C(15)	40.98(10)

C(17)-Fe(1)-C(15)	68.68(11)	C(11)-Fe(1)-C(14)	123.08(10)
C(11)-Fe(1)-C(15)	104.69(10)	C(15)-Fe(1)-C(14)	40.73(10)
C(16)-Fe(1)-C(10)	154.45(11)	C(10)-Fe(1)-C(14)	107.59(10)
C(17)-Fe(1)-C(10)	163.33(11)	C(16)-Fe(1)-C(18)	68.60(11)
C(11)-Fe(1)-C(10)	40.77(10)	C(17)-Fe(1)-C(18)	40.71(10)
C(15)-Fe(1)-C(10)	119.54(11)	C(11)-Fe(1)-C(18)	160.99(10)
C(16)-Fe(1)-C(14)	68.60(10)	C(15)-Fe(1)-C(18)	68.48(10)
C(17)-Fe(1)-C(14)	68.33(10)	C(10)-Fe(1)-C(18)	125.86(10)
C(10)-Fe(1)-C(9)	40.55(10)	C(14)-Fe(1)-C(18)	40.43(10)
C(14)-Fe(1)-C(9)	121.65(10)	C(16)-Fe(1)-C(9)	162.89(11)
C(18)-Fe(1)-C(9)	109.37(10)	C(17)-Fe(1)-C(9)	126.65(11)
C(16)-Fe(1)-C(12)	106.28(10)	C(11)-Fe(1)-C(9)	69.08(10)
C(17)-Fe(1)-C(12)	121.33(10)	C(15)-Fe(1)-C(9)	155.52(10)
C(11)-Fe(1)-C(12)	40.87(10)	C(33)-Fe(2)-C(28)	163.92(11)
C(15)-Fe(1)-C(12)	122.78(10)	C(32)-Fe(2)-C(28)	125.91(11)
C(10)-Fe(1)-C(12)	68.15(10)	C(34)-Fe(2)-C(28)	153.79(11)
C(14)-Fe(1)-C(12)	159.88(10)	C(33)-Fe(2)-C(36)	68.53(10)
C(18)-Fe(1)-C(12)	157.67(10)	C(32)-Fe(2)-C(36)	40.42(10)
C(9)-Fe(1)-C(12)	68.79(10)	C(34)-Fe(2)-C(36)	68.60(10)
C(16)-Fe(1)-C(8)	124.95(10)	C(28)-Fe(2)-C(36)	107.09(10)
C(17)-Fe(1)-C(8)	109.06(10)	C(33)-Fe(2)-C(27)	126.77(11)
C(11)-Fe(1)-C(8)	69.03(10)	C(32)-Fe(2)-C(27)	108.10(11)
C(15)-Fe(1)-C(8)	160.94(10)	C(34)-Fe(2)-C(27)	164.11(11)
C(10)-Fe(1)-C(8)	68.16(10)	C(28)-Fe(2)-C(27)	40.73(10)
C(14)-Fe(1)-C(8)	157.60(10)	C(36)-Fe(2)-C(27)	119.62(10)
C(18)-Fe(1)-C(8)	123.00(10)	C(33)-Fe(2)-C(35)	68.67(11)
C(9)-Fe(1)-C(8)	40.79(9)	C(32)-Fe(2)-C(35)	68.42(11)
C(12)-Fe(1)-C(8)	40.97(9)	C(27)-Fe(2)-C(26)	40.82(10)
C(33)-Fe(2)-C(32)	40.92(10)	C(35)-Fe(2)-C(26)	163.28(10)
C(33)-Fe(2)-C(34)	40.66(11)	C(29)-Fe(2)-C(26)	68.91(10)
C(32)-Fe(2)-C(34)	68.53(11)	C(30)-Fe(2)-C(26)	40.85(9)
C(28)-Fe(2)-C(26)	68.15(10)	C(2)-N(1)-C(13)	116.8(2)
C(36)-Fe(2)-C(26)	155.24(10)	C(20)-N(19)-C(31)	116.8(2)

$C(34)_{-}F_{e}(2)_{-}C(35)$	40.94(10)	$C(36)_{-}F_{e}(2)_{-}C(30)$	162 03(10)
C(34) - Fe(2) - C(35)	118 83(10)	C(30)-Fe(2)-C(30)	68 82(10)
C(26)- $Fe(2)$ - $C(35)$	40.75(10)	C(27)- $Fe(2)$ - $C(30)$	125.01(10)
C(30)-Fe(2)- $C(35)$	40.73(10)	C(33)-Fe(2)- $C(30)$	123.01(10)
C(27)-Fe(2)-C(35)	153.78(10)	C(29)-Fe(2)-C(30)	40.81(9)
C(33)-Fe(2)-C(29)	154.57(11)	C(33)-Fe(2)-C(26)	108.94(10)
C(32)-Fe(2)-C(29)	162.07(10)	C(32)-Fe(2)-C(26)	121.39(10)
C(34)-Fe(2)-C(29)	118.94(11)	C(34)-Fe(2)-C(26)	126.56(10)
C(28)-Fe(2)-C(29)	40.70(10)	N(1)-C(13)-C(12)	118.6(2)
C(36)-Fe(2)-C(29)	124.32(10)	C(5)-C(13)-C(12)	117.8(2)
C(27)-Fe(2)-C(29)	69.19(10)	N(19)-C(31)-C(23)	123.7(2)
C(35)-Fe(2)-C(29)	105.76(10)	N(19)-C(31)-C(30)	118.7(2)
C(33)-Fe(2)-C(30)	120.84(10)	C(23)-C(31)-C(30)	117.6(2)
C(32)-Fe(2)-C(30)	156.23(10)	C(18)-C(14)-C(15)	108.3(2)
C(34)-Fe(2)-C(30)	107.63(10)	C(18)-C(14)-Fe(1)	69.85(14)
C(28)-Fe(2)-C(30)	68.07(10)	C(15)-C(14)-Fe(1)	69.35(14)
C(11)-C(12)-Fe(1)	69.03(13)	C(18)-C(14)-H(14)	125.8
C(8)-C(12)-Fe(1)	70.00(13)	C(10)-C(11)-C(12)	107.3(2)
C(13)-C(12)-Fe(1)	125.66(16)	C(10)-C(11)-Fe(1)	69.89(14)
C(33)-C(34)-C(35)	107.9(2)	C(12)-C(11)-Fe(1)	70.11(14)
C(33)-C(34)-Fe(2)	69.30(15)	C(10)-C(11)-H(11)	126.3
C(35)-C(34)-Fe(2)	69.66(14)	C(12)-C(11)-H(11)	126.3
C(33)-C(34)-C(17)	89.23(16)	Fe(1)-C(11)-H(11)	125.3
C(35)-C(34)-C(17)	162.71(19)	C(25)-C(24)-C(23)	121.8(2)
Fe(2)-C(34)-C(17)	120.55(11)	C(25)-C(24)-H(24)	119.1
C(33)-C(34)-H(34)	126.1	C(23)-C(24)-H(24)	119.1
C(35)-C(34)-H(34)	126.1	C(24)-C(25)-C(26)	119.7(2)
Fe(2)-C(34)-H(34)	126.6	C(24)-C(25)-H(25)	120.1
C(17)-C(34)-H(34)	36.9	C(26)-C(25)-H(25)	120.1
C(26)-C(27)-Fe(2)	70.31(14)	C(28)-C(27)-C(26)	107.4(2)
C(28)-C(27)-H(27)	126.3	C(28)-C(27)-Fe(2)	69.54(14)
С(26)-С(27)-Н(27)	126.3	C(4)-C(5)-C(6)	122.4(2)
Fe(2)-C(27)-H(27)	125.4	C(13)-C(5)-C(6)	120.3(2)
C(4)-C(5)-C(13)	117.3(2)	C(36)-C(32)-C(33)	108.1(2)

C(36)-C(32)-Fe(2)	69.87(14)	C(22)-C(23)-C(31)	117.1(2)
C(33)-C(32)-Fe(2)	69.23(14)	C(22)-C(23)-C(24)	122.1(2)
C(36)-C(32)-H(32)	125.9	C(31)-C(23)-C(24)	120.8(2)
C(33)-C(32)-H(32)	125.9	C(29)-C(28)-C(27)	109.5(2)
Fe(2)-C(32)-H(32)	126.5	C(29)-C(28)-Fe(2)	69.78(14)
C(7)-C(6)-C(5)	122.3(2)	C(27)-C(28)-Fe(2)	69.72(14)
C(7)-C(6)-H(6)	118.9	C(29)-C(28)-H(28)	125.3
C(5)-C(6)-H(6)	118.9	C(27)-C(28)-H(28)	125.3
C(29)-C(30)-C(26)	108.3(2)	Fe(2)-C(28)-H(28)	126.8
C(29)-C(30)-C(31)	131.5(2)	C(17)-C(16)-C(15)	107.9(2)
C(26)-C(30)-C(31)	120.2(2)	C(17)-C(16)-Fe(1)	69.76(14)
C(29)-C(30)-Fe(2)	69.13(14)	C(15)-C(16)-Fe(1)	69.78(14)
C(26)-C(30)-Fe(2)	69.80(14)	C(17)-C(16)-H(33)	98.3
C(31)-C(30)-Fe(2)	127.05(17)	C(15)-C(16)-H(33)	85.0
Fe(1)-C(16)-H(33)	146.0	C(9)-C(8)-Fe(1)	69.00(13)
C(17)-C(16)-C(33)	87.36(15)	C(12)-C(8)-Fe(1)	69.03(13)
C(15)-C(16)-C(33)	86.45(15)	C(14)-C(18)-C(17)	107.9(2)
Fe(1)-C(16)-C(33)	138.74(12)	C(14)-C(18)-Fe(1)	69.72(14)
H(33)-C(16)-C(33)	11.1	C(17)-C(18)-Fe(1)	69.19(14)
C(17)-C(16)-H(16)	126.0	C(14)-C(18)-H(18)	126.0
C(15)-C(16)-H(16)	126.0	C(17)-C(18)-H(18)	126.0
Fe(1)-C(16)-H(16)	126.0	Fe(1)-C(18)-H(18)	126.6
H(33)-C(16)-H(16)	87.2	C(3)-C(4)-C(5)	119.3(3)
C(33)-C(16)-H(16)	95.3	C(3)-C(4)-C(33)#1	94.64(18)
C(7)-C(8)-C(9)	132.6(2)	C(5)-C(4)-C(33)#1	145.0(2)
C(7)-C(8)-C(12)	120.0(2)	C(3)-C(4)-H(4)	120.4
C(9)-C(8)-C(12)	107.4(2)	C(5)-C(4)-H(4)	120.4
C(7)-C(8)-Fe(1)	126.02(18)	C(33)#1-C(4)-H(4)	27.1
C(30)-C(26)-Fe(2)	69.35(13)	C(27)-C(26)-C(25)	132.4(2)
C(9)-C(10)-C(11)	109.3(2)	C(27)-C(26)-C(30)	107.7(2)
C(9)-C(10)-Fe(1)	69.87(14)	C(25)-C(26)-C(30)	119.9(2)
C(11)-C(10)-Fe(1)	69.34(14)	C(27)-C(26)-Fe(2)	68.87(13)
C(9)-C(10)-H(10)	125.3	C(25)-C(26)-Fe(2)	125.75(19)

С(11)-С(10)-Н(10)	125.3	C(32)-C(33)-Fe(2)	69.85(14)
Fe(1)-C(10)-H(10)	127.0	C(34)-C(33)-C(16)	90.74(16)
C(21)-C(22)-C(23)	119.3(3)	C(32)-C(33)-C(16)	160.61(19)
C(21)-C(22)-H(17)	84.3	Fe(2)-C(33)-C(16)	122.80(11)
C(23)-C(22)-H(17)	87.1	C(34)-C(33)-H(33)	125.9
C(21)-C(22)-C(17)	93.70(17)	C(32)-C(33)-H(33)	125.9
C(23)-C(22)-C(17)	82.43(15)	Fe(2)-C(33)-H(33)	125.7
H(17)-C(22)-C(17)	9.4	C(16)-C(33)-H(33)	35.5
C(21)-C(22)-H(22)	120.4	C(10)-C(9)-C(8)	107.7(2)
C(23)-C(22)-H(22)	120.4	C(10)-C(9)-Fe(1)	69.58(14)
H(17)-C(22)-H(22)	98.6	C(8)-C(9)-Fe(1)	70.20(13)
C(17)-C(22)-H(22)	93.8	С(10)-С(9)-Н(9)	126.2
C(32)-C(36)-C(35)	108.3(2)	C(8)-C(9)-H(9)	126.2
C(32)-C(36)-Fe(2)	69.71(14)	Fe(1)-C(9)-H(9)	125.6
C(35)-C(36)-Fe(2)	69.73(14)	C(8)-C(7)-H(7)	120.2
C(32)-C(36)-H(36)	125.8	C(4)-C(3)-C(2)	119.1(2)
C(35)-C(36)-H(36)	125.8	C(4)-C(3)-H(3)	120.5
Fe(2)-C(36)-H(36)	126.3	C(2)-C(3)-H(3)	120.5
C(34)-C(33)-C(32)	108.1(2)	N(1)-C(2)-C(3)	124.0(3)
C(34)-C(33)-Fe(2)	70.04(14)	N(1)-C(2)-H(2)	118.0
H(34)-C(17)-C(22)	90.2	C(3)-C(2)-H(2)	118.0
C(34)-C(17)-C(22)	91.46(8)	C(16)-C(17)-C(18)	108.2(2)
C(16)-C(17)-H(17)	125.9	C(16)-C(17)-Fe(1)	69.44(14)
C(18)-C(17)-H(17)	125.9	C(18)-C(17)-Fe(1)	70.10(14)
Fe(1)-C(17)-H(17)	126.1	C(16)-C(17)-H(34)	104.2
H(34)-C(17)-H(17)	86.8	C(18)-C(17)-H(34)	79.7
C(34)-C(17)-H(17)	93.5	Fe(1)-C(17)-H(34)	144.4
С(22)-С(17)-Н(17)	29.3	C(16)-C(17)-C(34)	92.55(16)
C(28)-C(29)-C(30)	107.1(2)	C(18)-C(17)-C(34)	83.29(15)
C(28)-C(29)-Fe(2)	69.52(14)	Fe(1)-C(17)-C(34)	140.03(12)
C(30)-C(29)-Fe(2)	70.05(14)	H(34)-C(17)-C(34)	11.6
C(28)-C(29)-H(29)	126.4	C(16)-C(17)-C(22)	96.88(17)
C(30)-C(29)-H(29)	126.4	C(18)-C(17)-C(22)	154.55(19)

Fe(2)-C(29)-H(29)	125.6	Fe(1)-C(17)-C(22)	124.96(11)
C(22)-C(21)-C(20)	119.2(3)	C(36)-C(35)-Fe(2)	69.52(14)
C(22)-C(21)-H(21)	120.4	C(34)-C(35)-Fe(2)	69.39(14)
C(20)-C(21)-H(21)	120.4	C(36)-C(35)-H(35)	126.2
C(14)-C(15)-C(16)	107.7(2)	C(34)-C(35)-H(35)	126.2
C(14)-C(15)-Fe(1)	69.92(14)	Fe(2)-C(35)-H(35)	126.4
C(16)-C(15)-Fe(1)	69.24(14)	N(19)-C(20)-C(21)	123.9(3)
C(14)-C(15)-H(15)	126.2	N(19)-C(20)-H(20)	118.1
C(16)-C(15)-H(15)	126.2	C(21)-C(20)-H(20)	118.1
Fe(1)-C(15)-H(15)	126.2	C(36)-C(35)-C(34)	107.6(2)

La transformation de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents: #1 x+1,y,z

<b>Tableau 109 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>161a</b> et écart-types						
	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	<b>U</b> <sup>12</sup>
Fe(1)	14(1)	17(1)	19(1)	-3(1)	4(1)	-2(1)
Fe(2)	16(1)	17(1)	17(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
N(1)	19(1)	23(1)	28(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
N(19)	25(1)	21(1)	32(1)	1(1)	16(1)	2(1)
C(13)	14(1)	21(1)	24(1)	-4(1)	3(1)	-3(1)
C(31)	19(1)	21(1)	23(1)	-2(1)	9(1)	3(1)
C(14)	16(1)	29(1)	25(1)	-4(1)	5(1)	-4(1)
C(12)	16(1)	20(1)	21(1)	-3(1)	3(1)	-3(1)
C(34)	27(1)	26(1)	25(1)	-8(1)	11(1)	-3(1)
C(11)	21(1)	26(1)	20(1)	-2(1)	4(1)	-3(1)
C(24)	21(1)	31(1)	27(1)	2(1)	2(1)	8(1)
C(25)	27(1)	22(1)	30(1)	4(1)	5(1)	7(1)
C(27)	24(1)	18(1)	28(1)	-5(1)	8(1)	-1(1)
C(5)	17(1)	24(1)	25(1)	-5(1)	5(1)	-3(1)
C(32)	27(1)	28(1)	23(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
C(6)	24(1)	28(1)	23(1)	1(1)	9(1)	-4(1)
C(30)	19(1)	21(1)	21(1)	-1(1)	8(1)	3(1)
C(23)	20(1)	25(1)	24(1)	-4(1)	9(1)	3(1)
C(28)	23(1)	26(1)	21(1)	-5(1)	6(1)	0(1)

C(16)	24(1)	23(1)	26(1)	-9(1)	4(1)	-2(1)
C(8)	17(1)	22(1)	26(1)	-4(1)	7(1)	-3(1)
C(18)	19(1)	27(1)	22(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C(4)	21(1)	32(1)	31(1)	-10(1)	9(1)	-3(1)
C(26)	19(1)	20(1)	26(1)	-1(1)	6(1)	2(1)
C(10)	19(1)	28(1)	24(1)	-10(1)	5(1)	-3(1)
C(22)	21(1)	35(1)	30(1)	-9(1)	8(1)	2(1)
C(36)	17(1)	31(1)	25(1)	-6(1)	7(1)	-2(1)
C(33)	25(1)	34(1)	18(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
C(9)	19(1)	19(1)	31(1)	-7(1)	7(1)	-3(1)
C(7)	23(1)	23(1)	27(1)	3(1)	6(1)	-4(1)
C(3)	22(1)	26(1)	43(2)	-12(1)	7(1)	3(1)
C(2)	24(1)	22(1)	37(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(17)	22(1)	32(1)	19(1)	-4(1)	5(1)	-2(1)
C(29)	22(1)	27(1)	19(1)	0(1)	7(1)	4(1)
C(21)	26(1)	32(2)	40(2)	-11(1)	16(1)	-8(1)
C(15)	20(1)	24(1)	26(1)	-3(1)	3(1)	-7(1)
C(20)	33(1)	24(1)	39(2)	-4(1)	20(1)	-4(1)
C(35)	24(1)	24(1)	26(1)	-1(1)	9(1)	6(1)

**Tableau 110 :** Coordonnées des atomes d'hydrogène (x  $10^4$ ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å<sup>2</sup>x  $10^3$ ) pour la bipyridine **161a**.

	X	У	Z	U(eq)
H(14)	-1492	3770	1409	28
H(34)	-2076	3027	-679	30
H(11)	2524	2964	2619	27
H(24)	2238	750	-440	33
H(25)	411	-381	-802	32
H(27)	-2337	-665	-1790	27
H(32)	-3763	203	-542	30
H(6)	5179	4146	360	29
H(28)	-3795	494	-2706	28
H(16)	1257	1935	684	30
H(18)	-816	4673	410	28

H(4)	6302	2415	503	33
H(10)	1291	4666	2577	28
H(22)	3336	2456	-532	34
H(36)	-5443	1154	-1499	29
H(33)	-1668	1351	-42	31
H(9)	1864	5718	1614	28
H(7)	3716	5332	667	29
H(3)	6670	884	1107	36
H(2)	5567	599	2006	34
H(17)	883	3541	-38	29
H(29)	-2549	2191	-2655	27
H(21)	3181	4045	-1058	38
H(15)	-216	2075	1583	28
H(20)	1188	4460	-1915	36
H(35)	-4417	2906	-1591	29

Tableau 111 : Angles de torsion [°] dans la bipyridine 161a et écart-types associés.			
C2 N1 C13 C5	-0.5(3)	C9 Fe1 C12 C11	82.14(15)
C2 N1 C13 C12	-179.2(2)	C8 Fe1 C12 C11	119.8(2)
C20 N19 C31 C23	-0.9(4)	C16 Fe1 C12 C8	125.02(15)
C20 N19 C31 C30	-179.0(2)	C17 Fe1 C12 C8	83.23(16)
C16 Fe1 C14 C18	-81.70(16)	C11 Fe1 C12 C8	-119.8(2)
C17 Fe1 C14 C18	-37.69(15)	C15 Fe1 C12 C8	166.67(14)
C11 Fe1 C14 C18	167.26(15)	C10 Fe1 C12 C8	-81.40(15)
C15 Fe1 C14 C18	-119.8(2)	C14 Fe1 C12 C8	-162.9(3)
C10 Fe1 C14 C18	125.14(16)	C18 Fe1 C12 C8	51.9(3)
C9 Fe1 C14 C18	82.95(18)	C9 Fe1 C12 C8	-37.66(14)
C12 Fe1 C14 C18	-160.5(3)	C16 Fe1 C12 C13	11.8(2)
C8 Fe1 C14 C18	49.9(3)	C17 Fe1 C12 C13	-30.0(3)
C16 Fe1 C14 C15	38.05(15)	C11 Fe1 C12 C13	126.9(3)
C17 Fe1 C14 C15	82.06(17)	C15 Fe1 C12 C13	53.4(2)
C11 Fe1 C14 C15	-72.99(18)	C10 Fe1 C12 C13	165.3(2)
C10 Fe1 C14 C15	-115.11(16)	C14 Fe1 C12 C13	83.8(4)

C18 Fe1 C14 C15	119.8(2)	C18 Fe1 C12 C13	-61.4(4)
C9 Fe1 C14 C15	-157.30(15)	C9 Fe1 C12 C13	-150.9(2)
C12 Fe1 C14 C15 -	40.7(4)	C8 Fe1 C12 C13	-113.3(3)
C8 Fe1 C14 C15	169.7(2)	C32 Fe2 C34 C33	37.97(15)
N1 C13 C12 C11	-2.8(4)	C28 Fe2 C34 C33	166.9(2)
C5 C13 C12 C11	178.5(2)	C36 Fe2 C34 C33	81.54(16)
N1 C13 C12 C8	178.5(2)	C27 Fe2 C34 C33	-42.7(4)
C5 C13 C12 C8	-0.2(3)	C35 Fe2 C34 C33	119.4(2)
N1 C13 C12 Fe1	-95.6(2)	C29 Fe2 C34 C33	-160.07(15)
C5 C13 C12 Fe1	85.7(3)	C30 Fe2 C34 C33	-117.11(16)
C16 Fe1 C12 C11	-115.18(15)	C26 Fe2 C34 C33	-75.92(18)
C17 Fe1 C12 C11	-156.98(15)	C33 Fe2 C34 C35	-119.4(2)
C15 Fe1 C12 C11	-73.54(17)	C32 Fe2 C34 C35	-81.38(16)
C10 Fe1 C12 C11	38.40(15)	C28 Fe2 C34 C35	47.5(3)
C14 Fe1 C12 C11	-43.1(3)	C36 Fe2 C34 C35	-37.82(15)
C18 Fe1 C12 C11	171.7(2)	C27 Fe2 C34 C35	-162.0(3)
C29 Fe2 C34 C35	80.57(17)	C23 C24 C25 C26	1.0(4)
C30 Fe2 C34 C35	123.53(15)	C33 Fe2 C27 C28	166.04(15)
C26 Fe2 C34 C35	164.72(15)	C32 Fe2 C27 C28	124.48(15)
C33 Fe2 C34 C17	76.14(17)	C34 Fe2 C27 C28	-160.5(3)
C32 Fe2 C34 C17	114.11(15)	C36 Fe2 C27 C28	81.83(17)
C28 Fe2 C34 C17	-117.0(2)	C35 Fe2 C27 C28	46.7(3)
C36 Fe2 C34 C17	157.68(16)	C29 Fe2 C27 C28	-36.72(15)
C27 Fe2 C34 C17	33.5(4)	C30 Fe2 C27 C28	-80.57(16)
C35 Fe2 C34 C17	-164.5(2)	C26 Fe2 C27 C28	-118.2(2)
C29 Fe2 C34 C17	-83.94(15)	C33 Fe2 C27 C26	-75.80(18)
C30 Fe2 C34 C17	-40.97(15)	C32 Fe2 C27 C26	-117.37(15)
C26 Fe2 C34 C17	0.22(19)	C34 Fe2 C27 C26	-42.3(4)
C8 C12 C11 C10	-1.1(3)	C28 Fe2 C27 C26	118.2(2)
C13 C12 C11 C10	-179.9(2)	C36 Fe2 C27 C26	-160.02(15)
Fe1 C12 C11 C10	-60.28(16)	C35 Fe2 C27 C26	164.9(2)
C8 C12 C11 Fe1	59.18(16)	C29 Fe2 C27 C26	81.44(16)
C13 C12 C11 Fe1	-119.6(3)	C30 Fe2 C27 C26	37.58(14)

C16 Fe1 C11 C10	-160.21(15)	N1 C13 C5 C4	1.1(3)
C17 Fe1 C11 C10	170.7(2)	C12 C13 C5 C4	179.8(2)
C15 Fe1 C11 C10	-118.46(15)	N1 C13 C5 C6	-178.0(2)
C14 Fe1 C11 C10	-78.28(17)	C12 C13 C5 C6	0.7(3)
C18 Fe1 C11 C10	-52.2(4)	C33 Fe2 C32 C36	119.5(2)
C9 Fe1 C11 C10	36.64(15)	C34 Fe2 C32 C36	81.79(16)
C12 Fe1 C11 C10	118.0(2)	C28 Fe2 C32 C36	-73.10(18)
C8 Fe1 C11 C10	80.47(16)	C27 Fe2 C32 C36	-114.71(16)
C16 Fe1 C11 C12	81.78(16)	C35 Fe2 C32 C36	37.62(15)
C17 Fe1 C11 C12	52.7(3)	C29 Fe2 C32 C36	-36.5(4)
C15 Fe1 C11 C12	123.54(15)	C30 Fe2 C32 C36	166.9(2)
C10 Fe1 C11 C12	-118.0(2)	C26 Fe2 C32 C36	-157.56(15)
C14 Fe1 C11 C12	163.71(14)	C34 Fe2 C32 C33	-37.74(16)
C18 Fe1 C11 C12	-170.3(3)	C28 Fe2 C32 C33	167.37(15)
C9 Fe1 C11 C12	-81.37(15)	C36 Fe2 C32 C33	-119.5(2)
C8 Fe1 C11 C12	-37.54(14)	C27 Fe2 C32 C33	125.75(16)
C29 Fe2 C32 C33	-156.0(3)	C35 Fe2 C32 C33	-81.91(17)
C30 Fe2 C32 C33	47.3(3)	C35 Fe2 C30 C31	54.7(2)
C26 Fe2 C32 C33	82.91(18)	C29 Fe2 C30 C31	127.0(3)
C4 C5 C6 C7	180.0(2)	C26 Fe2 C30 C31	-113.2(3)
C13 C5 C6 C7	-0.9(4)	N19 C31 C23 C22	0.4(4)
N19 C31 C30 C29	-1.4(4)	C30 C31 C23 C22	178.5(2)
C23 C31 C30 C29	-179.6(2)	N19 C31 C23 C24	-178.9(2)
N19 C31 C30 C26	177.9(2)	C30 C31 C23 C24	-0.8(3)
C23 C31 C30 C26	-0.3(3)	C25 C24 C23 C22	-178.8(3)
N19 C31 C30 Fe2	-95.6(3)	C25 C24 C23 C31	0.5(4)
C23 C31 C30 Fe2	86.2(3)	C26 C27 C28 C29	-1.9(3)
C33 Fe2 C30 C29	-156.63(15)	Fe2 C27 C28 C29	58.55(17)
C32 Fe2 C30 C29	169.2(2)	C26 C27 C28 Fe2	-60.44(17)
C34 Fe2 C30 C29	-114.14(16)	C33 Fe2 C28 C29	-165.2(3)
C28 Fe2 C30 C29	38.35(15)	C32 Fe2 C28 C29	163.64(15)
C36 Fe2 C30 C29	-39.3(4)	C34 Fe2 C28 C29	47.0(3)
C27 Fe2 C30 C29	82.29(16)	C36 Fe2 C28 C29	123.18(15)

C35 Fe2 C30 C29	-72.30(18)	C27 Fe2 C28 C29	-121.0(2)
C26 Fe2 C30 C29	119.8(2)	C35 Fe2 C28 C29	80.52(17)
C33 Fe2 C30 C26	83.53(17)	C30 Fe2 C28 C29	-38.45(14)
C32 Fe2 C30 C26	49.4(3)	C26 Fe2 C28 C29	-82.63(15)
C34 Fe2 C30 C26	126.02(15)	C33 Fe2 C28 C27	-44.2(4)
C28 Fe2 C30 C26	-81.49(15)	C32 Fe2 C28 C27	-75.34(18)
C36 Fe2 C30 C26	-159.1(3)	C34 Fe2 C28 C27	168.1(2)
C27 Fe2 C30 C26	-37.55(14)	C36 Fe2 C28 C27	-115.81(15)
C35 Fe2 C30 C26	167.85(14)	C35 Fe2 C28 C27	-158.46(15)
C29 Fe2 C30 C26	-119.8(2)	C29 Fe2 C28 C27	121.0(2)
C33 Fe2 C30 C31	-29.7(3)	C30 Fe2 C28 C27	82.57(16)
C32 Fe2 C30 C31	-63.8(4)	C26 Fe2 C28 C27	38.39(14)
C34 Fe2 C30 C31	12.8(2)	C11 Fe1 C16 C17	-161.81(15)
C28 Fe2 C30 C31	165.3(2)	C15 Fe1 C16 C17	119.0(2)
C36 Fe2 C30 C31	87.7(4)	C10 Fe1 C16 C17	167.4(2)
C27 Fe2 C30 C31	-150.7(2)	C14 Fe1 C16 C17	81.20(16)
C9 Fe1 C16 C17	-48.8(4)	C18 Fe1 C16 C17	37.63(15)
C12 Fe1 C16 C17	-119.38(15)	C13 C12 C8 C9	178.9(2)
C8 Fe1 C16 C17	-78.46(18)	Fe1 C12 C8 C9	58.53(16)
C17 Fe1 C16 C15	-119.0(2)	C11 C12 C8 Fe1	-58.58(16)
C11 Fe1 C16 C15	79.17(17)	C13 C12 C8 Fe1	120.4(2)
C10 Fe1 C16 C15	48.3(3)	C16 Fe1 C8 C7	39.0(3)
C14 Fe1 C16 C15	-37.82(15)	C17 Fe1 C8 C7	-3.6(3)
C18 Fe1 C16 C15	-81.39(16)	C11 Fe1 C8 C7	150.0(2)
C9 Fe1 C16 C15	-167.8(3)	C15 Fe1 C8 C7	76.1(4)
C12 Fe1 C16 C15	121.59(15)	C10 Fe1 C8 C7	-166.1(3)
C8 Fe1 C16 C15	162.52(15)	C14 Fe1 C8 C7	-82.8(3)
C17 Fe1 C16 H33	-74.3	C18 Fe1 C8 C7	-46.6(3)
C11 Fe1 C16 H33	123.9	C9 Fe1 C8 C7	-128.1(3)
C15 Fe1 C16 H33	44.7	C12 Fe1 C8 C7	112.5(3)
C10 Fe1 C16 H33	93.1	C16 Fe1 C8 C9	167.13(16)
C14 Fe1 C16 H33	6.9	C17 Fe1 C8 C9	124.49(16)
C18 Fe1 C16 H33	-36.7	C11 Fe1 C8 C9	-81.88(16)

C9 Fe1 C16 H33	-123.1	C15 Fe1 C8 C9	-155.8(3)
C12 Fe1 C16 H33	166.3	C10 Fe1 C8 C9	-37.95(15)
C8 Fe1 C16 H33	-152.8	C14 Fe1 C8 C9	45.3(3)
C17 Fe1 C16 C33	-60.36(19)	C18 Fe1 C8 C9	81.54(18)
C11 Fe1 C16 C33	137.83(16)	C12 Fe1 C8 C9	-119.3(2)
C15 Fe1 C16 C33	58.67(18)	C16 Fe1 C8 C12	-73.54(17)
C10 Fe1 C16 C33	107.0(3)	C17 Fe1 C8 C12	-116.18(15)
C14 Fe1 C16 C33	20.84(16)	C11 Fe1 C8 C12	37.45(14)
C18 Fe1 C16 C33	-22.73(16)	C15 Fe1 C8 C12	-36.4(4)
C9 Fe1 C16 C33	-109.2(4)	C10 Fe1 C8 C12	81.38(15)
C12 Fe1 C16 C33	-179.74(16)	C14 Fe1 C8 C12	164.6(2)
C8 Fe1 C16 C33	-138.82(16)	C18 Fe1 C8 C12	-159.13(14)
C11 C12 C8 C7	-179.0(2)	C9 Fe1 C8 C12	119.3(2)
C13 C12 C8 C7	0.0(3)	C15 C14 C18 C17	0.0(3)
Fe1 C12 C8 C7	-120.4(2)	Fe1 C14 C18 C17	58.83(17)
C11 C12 C8 C9	-0.1(3)	C15 C14 C18 Fe1	-58.85(17)
C17 Fe1 C18 C14	119.4(2)	C16 Fe1 C18 C14	81.71(16)
C11 Fe1 C18 C14	-34.6(4)	C29 C30 C26 Fe2	-58.60(16)
C15 Fe1 C18 C14	37.52(15)	C31 C30 C26 Fe2	121.9(2)
C10 Fe1 C18 C14	-74.13(18)	C33 Fe2 C26 C27	124.81(16)
C9 Fe1 C18 C14	-116.43(16)	C32 Fe2 C26 C27	81.40(17)
C12 Fe1 C18 C14	162.4(2)	C34 Fe2 C26 C27	166.73(15)
C8 Fe1 C18 C14	-159.66(15)	C28 Fe2 C26 C27	-38.31(15)
C16 Fe1 C18 C17	-37.71(16)	C36 Fe2 C26 C27	45.2(3)
C11 Fe1 C18 C17	-154.0(3)	C35 Fe2 C26 C27	-156.4(3)
C15 Fe1 C18 C17	-81.90(17)	C29 Fe2 C26 C27	-82.19(16)
C10 Fe1 C18 C17	166.45(15)	C30 Fe2 C26 C27	-119.6(2)
C14 Fe1 C18 C17	-119.4(2)	C33 Fe2 C26 C25	-2.9(3)
C9 Fe1 C18 C17	124.16(16)	C32 Fe2 C26 C25	-46.3(3)
C12 Fe1 C18 C17	43.0(3)	C34 Fe2 C26 C25	39.0(3)
C8 Fe1 C18 C17	80.92(18)	C28 Fe2 C26 C25	-166.0(3)
C13 C5 C4 C3	-0.8(4)	C36 Fe2 C26 C25	-82.5(3)
C6 C5 C4 C3	178.2(2)	C27 Fe2 C26 C25	-127.7(3)

C13 C5 C4 C33	163.2(2)	C35 Fe2 C26 C25	75.9(4)
C6 C5 C4 C33	-17.7(4)	C29 Fe2 C26 C25	150.1(3)
C28 C27 C26 C25	179.6(3)	C30 Fe2 C26 C25	112.7(3)
Fe2 C27 C26 C25	119.7(3)	C33 Fe2 C26 C30	-115.59(15)
C28 C27 C26 C30	1.3(3)	C32 Fe2 C26 C30	-158.99(14)
Fe2 C27 C26 C30	-58.65(17)	C34 Fe2 C26 C30	-73.67(18)
C28 C27 C26 Fe2	59.94(17)	C28 Fe2 C26 C30	81.30(15)
C24 C25 C26 C27	179.8(3)	C36 Fe2 C26 C30	164.8(2)
C24 C25 C26 C30	-2.0(4)	C27 Fe2 C26 C30	119.6(2)
C24 C25 C26 Fe2	-87.0(3)	C35 Fe2 C26 C30	-36.8(4)
C29 C30 C26 C27	-0.2(3)	C29 Fe2 C26 C30	37.42(14)
C31 C30 C26 C27	-179.7(2)	C12 C11 C10 C9	1.9(3)
Fe2 C30 C26 C27	58.35(17)	Fe1 C11 C10 C9	-58.55(17)
C29 C30 C26 C25	-178.8(2)	C12 C11 C10 Fe1	60.41(16)
C31 C30 C26 C25	1.7(4)	C16 Fe1 C10 C9	164.5(2)
Fe2 C30 C26 C25	-120.2(2)	C17 Fe1 C10 C9	-45.4(4)
C15 Fe1 C10 C9	-161.21(14)	C11 Fe1 C10 C9	121.0(2)
C14 Fe1 C10 C9	-118.44(15)	C28 Fe2 C36 C35	-114.59(16)
C18 Fe1 C10 C9	-77.56(17)	C27 Fe2 C36 C35	-157.10(15)
C12 Fe1 C10 C9	82.47(15)	C29 Fe2 C36 C35	-73.22(18)
C8 Fe1 C10 C9	38.18(14)	C30 Fe2 C36 C35	-43.2(4)
C16 Fe1 C10 C11	43.5(3)	C26 Fe2 C36 C35	170.7(2)
C17 Fe1 C10 C11	-166.4(3)	C35 C34 C33 C32	-0.5(3)
C15 Fe1 C10 C11	77.82(17)	Fe2 C34 C33 C32	-59.71(18)
C14 Fe1 C10 C11	120.60(15)	C17 C34 C33 C32	177.02(19)
C18 Fe1 C10 C11	161.47(15)	C35 C34 C33 Fe2	59.18(17)
C9 Fe1 C10 C11	-121.0(2)	C17 C34 C33 Fe2	-123.26(9)
C12 Fe1 C10 C11	-38.49(14)	C35 C34 C33 C16	-175.96(18)
C8 Fe1 C10 C11	-82.79(16)	Fe2 C34 C33 C16	124.86(9)
C31 C23 C22 C21	0.1(4)	C17 C34 C33 C16	1.60(8)
C24 C23 C22 C21	179.4(2)	C36 C32 C33 C34	0.6(3)
C31 C23 C22 H17	81.9	Fe2 C32 C33 C34	59.83(18)
C24 C23 C22 H17	-98.8	C36 C32 C33 Fe2	-59.26(18)

C31 C23 C22 C17	90.1(2)	C36 C32 C33 C16	166.7(5)
C24 C23 C22 C17	-90.6(2)	Fe2 C32 C33 C16	-134.1(5)
C33 C32 C36 C35	-0.4(3)	C32 Fe2 C33 C34	-119.0(2)
Fe2 C32 C36 C35	-59.24(17)	C28 Fe2 C33 C34	-158.8(3)
C33 C32 C36 Fe2	58.86(18)	C36 Fe2 C33 C34	-81.74(16)
C33 Fe2 C36 C32	-37.76(16)	C27 Fe2 C33 C34	166.61(15)
C34 Fe2 C36 C32	-81.59(17)	C35 Fe2 C33 C34	-37.82(15)
C28 Fe2 C36 C32	125.83(16)	C29 Fe2 C33 C34	44.0(3)
C27 Fe2 C36 C32	83.32(17)	C30 Fe2 C33 C34	81.14(17)
C35 Fe2 C36 C32	-119.6(2)	C26 Fe2 C33 C34	124.54(16)
C29 Fe2 C36 C32	167.20(15)	C34 Fe2 C33 C32	119.0(2)
C30 Fe2 C36 C32	-162.7(3)	C28 Fe2 C33 C32	-39.7(4)
C26 Fe2 C36 C32	51.1(3)	C36 Fe2 C33 C32	37.31(15)
C33 Fe2 C36 C35	81.82(16)	C27 Fe2 C33 C32	-74.35(19)
C32 Fe2 C36 C35	119.6(2)	C35 Fe2 C33 C32	81.23(17)
C34 Fe2 C36 C35	37.99(15)	C29 Fe2 C33 C32	163.0(2)
C26 Fe2 C33 C32	-116.41(16)	C30 Fe2 C33 C32	-159.81(15)
C32 Fe2 C33 C16	163.5(2)	C15 Fe1 C9 C10	42.5(3)
C34 Fe2 C33 C16	-77.43(18)	C14 Fe1 C9 C10	79.96(17)
C28 Fe2 C33 C16	123.8(3)	C18 Fe1 C9 C10	122.98(15)
C36 Fe2 C33 C16	-159.17(16)	C12 Fe1 C9 C10	-80.77(15)
C27 Fe2 C33 C16	89.18(16)	C8 Fe1 C9 C10	-118.6(2)
C35 Fe2 C33 C16	-115.25(15)	C16 Fe1 C9 C8	-38.4(4)
C29 Fe2 C33 C16	-33.4(3)	C17 Fe1 C9 C8	-76.16(18)
C30 Fe2 C33 C16	3.71(18)	C11 Fe1 C9 C8	81.75(16)
C26 Fe2 C33 C16	47.11(15)	C15 Fe1 C9 C8	161.1(2)
C17 C16 C33 C34	-4.0(2)	C10 Fe1 C9 C8	118.6(2)
C15 C16 C33 C34	104.2(2)	C14 Fe1 C9 C8	-161.46(15)
Fe1 C16 C33 C34	50.7(2)	C18 Fe1 C9 C8	-118.44(15)
H33 C16 C33 C34	-173.6	C12 Fe1 C9 C8	37.82(15)
C17 C16 C33 C32	-170.8(6)	C5 C6 C7 C8	0.7(4)
C15 C16 C33 C32	-62.6(6)	C9 C8 C7 C6	-178.9(3)
Fe1 C16 C33 C32	-116.0(6)	C12 C8 C7 C6	-0.3(4)

H33 C16 C33 C32	19.6	Fe1 C8 C7 C6	-85.0(3)
C17 C16 C33 Fe2	62.6(2)	C5 C4 C3 C2	0.1(4)
C15 C16 C33 Fe2	170.72(18)	C33 C4 C3 C2	-170.8(2)
Fe1 C16 C33 Fe2	117.30(19)	C13 N1 C2 C3	-0.3(4)
H33 C16 C33 Fe2	-107.0	C4 C3 C2 N1	0.6(4)
C11 C10 C9 C8	-1.9(3)	C15 C16 C17 C18	0.0(3)
Fe1 C10 C9 C8	-60.13(16)	Fe1 C16 C17 C18	-59.61(17)
C11 C10 C9 Fe1	58.23(17)	H33 C16 C17 C18	87.4
C7 C8 C9 C10	179.9(3)	C33 C16 C17 C18	85.37(18)
C12 C8 C9 C10	1.2(3)	C15 C16 C17 Fe1	59.58(17)
Fe1 C8 C9 C10	59.74(16)	H33 C16 C17 Fe1	147.0
C7 C8 C9 Fe1	120.2(3)	C33 C16 C17 Fe1	144.98(10)
C12 C8 C9 Fe1	-58.55(16)	C15 C16 C17 H34	-83.6
C16 Fe1 C9 C10	-157.0(3)	Fe1 C16 C17 H34	-143.2
C17 Fe1 C9 C10	165.25(15)	H33 C16 C17 H34	3.8
C11 Fe1 C9 C10	-36.83(14)	C33 C16 C17 H34	1.8
Fe1 C16 C17 C34	-143.38(10)	C15 C16 C17 C34	-83.80(18)
H33 C16 C17 C34	3.6	C11 Fe1 C17 H34	126.5
C33 C16 C17 C34	1.60(8)	C15 Fe1 C17 H34	47.7
C15 C16 C17 C22	-175.58(16)	C10 Fe1 C17 H34	-75.1
Fe1 C16 C17 C22	124.84(10)	C14 Fe1 C17 H34	3.8
H33 C16 C17 C22	-88.2	C18 Fe1 C17 H34	-33.6
C33 C16 C17 C22	-90.18(9)	C9 Fe1 C17 H34	-110.3
C14 C18 C17 C16	0.0(3)	C12 Fe1 C17 H34	164.0
Fe1 C18 C17 C16	59.20(17)	C8 Fe1 C17 H34	-152.5
C14 C18 C17 Fe1	-59.17(17)	C16 Fe1 C17 C34	68.1(2)
C14 C18 C17 H34	101.7	C11 Fe1 C17 C34	108.8(3)
Fe1 C18 C17 H34	160.9	C15 Fe1 C17 C34	30.07(17)
C14 C18 C17 C34	90.52(18)	C10 Fe1 C17 C34	-92.7(4)
Fe1 C18 C17 C34	149.68(10)	C14 Fe1 C17 C34	-13.86(17)
C14 C18 C17 C22	169.7(3)	C18 Fe1 C17 C34	-51.30(18)
Fe1 C18 C17 C22	-131.1(4)	C9 Fe1 C17 C34	-127.95(18)
C11 Fe1 C17 C16	40.7(3)	C12 Fe1 C17 C34	146.35(16)

C15 Fe1 C17 C16	-38.00(15)	C8 Fe1 C17 C34	-170.11(17)
C10 Fe1 C17 C16	-160.8(3)	C16 Fe1 C17 C22	-83.90(18)
C14 Fe1 C17 C16	-81.93(16)	C11 Fe1 C17 C22	-43.2(3)
C18 Fe1 C17 C16	-119.4(2)	C15 Fe1 C17 C22	-121.90(16)
C9 Fe1 C17 C16	163.98(15)	C10 Fe1 C17 C22	115.3(3)
C12 Fe1 C17 C16	78.29(17)	C14 Fe1 C17 C22	-165.82(17)
C8 Fe1 C17 C16	121.82(16)	C18 Fe1 C17 C22	156.7(2)
C16 Fe1 C17 C18	119.4(2)	C9 Fe1 C17 C22	80.08(17)
C11 Fe1 C17 C18	160.1(2)	C12 Fe1 C17 C22	-5.61(18)
C15 Fe1 C17 C18	81.36(16)	C8 Fe1 C17 C22	37.93(16)
C10 Fe1 C17 C18	-41.4(4)	C33 C34 C17 C16	-4.0(2)
C14 Fe1 C17 C18	37.44(15)	C35 C34 C17 C16	168.1(6)
C9 Fe1 C17 C18	-76.66(18)	Fe2 C34 C17 C16	-69.3(2)
C12 Fe1 C17 C18	-162.35(15)	C33 C34 C17 C18	-112.1(2)
C8 Fe1 C17 C18	-118.81(16)	C35 C34 C17 C18	60.1(6)
C16 Fe1 C17 H34	85.7	Fe2 C34 C17 C18	-177.32(18)
C35 C34 C17 Fe1	107.7(6)	C33 C34 C17 Fe1	-64.4(2)
Fe2 C34 C17 Fe1	-129.69(18)	C34 Fe2 C29 C28	-158.32(15)
C33 C34 C17 H34	176.7	C36 Fe2 C29 C28	-75.63(18)
C35 C34 C17 H34	-11.1	C27 Fe2 C29 C28	36.74(15)
Fe2 C34 C17 H34	111.4	C35 Fe2 C29 C28	-116.13(15)
C33 C34 C17 C22	92.92(16)	C30 Fe2 C29 C28	118.0(2)
C35 C34 C17 C22	-94.9(6)	C26 Fe2 C29 C28	80.59(16)
Fe2 C34 C17 C22	27.65(14)	C33 Fe2 C29 C30	52.5(3)
C21 C22 C17 C16	-172.6(2)	C32 Fe2 C29 C30	-165.9(3)
C23 C22 C17 C16	68.4(2)	C34 Fe2 C29 C30	83.63(16)
H17 C22 C17 C16	-172.6	C28 Fe2 C29 C30	-118.0(2)
C21 C22 C17 C18	17.3(5)	C36 Fe2 C29 C30	166.32(14)
C23 C22 C17 C18	-101.8(4)	C27 Fe2 C29 C30	-81.30(15)
H17 C22 C17 C18	17.3	C35 Fe2 C29 C30	125.83(15)
C21 C22 C17 Fe1	-102.9(2)	C26 Fe2 C29 C30	-37.45(14)
C23 C22 C17 Fe1	138.03(19)	C23 C22 C21 C20	0.0(4)
H17 C22 C17 Fe1	-103.0	H17 C22 C21 C20	-83.4

C21 C22 C17 H34	83.1	C17 C22 C21 C20	-83.4(3)
C23 C22 C17 H34	-36.0	C18 C14 C15 C16	0.0(3)
H17 C22 C17 H34	83.1	Fe1 C14 C15 C16	-59.17(16)
C21 C22 C17 C34	94.67(18)	C18 C14 C15 Fe1	59.16(17)
C23 C22 C17 C34	-24.39(17)	C17 C16 C15 C14	0.0(3)
H17 C22 C17 C34	94.6	Fe1 C16 C15 C14	59.60(17)
C27 C28 C29 C30	1.7(3)	H33 C16 C15 C14	-97.1
Fe2 C28 C29 C30	60.25(16)	C33 C16 C15 C14	-86.04(18)
C27 C28 C29 Fe2	-58.52(18)	C17 C16 C15 Fe1	-59.57(17)
C26 C30 C29 C28	-0.9(3)	H33 C16 C15 Fe1	-156.7
C31 C30 C29 C28	178.5(2)	C33 C16 C15 Fe1	-145.64(10)
Fe2 C30 C29 C28	-59.91(17)	C16 Fe1 C15 C14	-119.0(2)
C26 C30 C29 Fe2	59.01(17)	C17 Fe1 C15 C14	-81.12(16)
C31 C30 C29 Fe2	-121.6(3)	C11 Fe1 C15 C14	124.07(16)
C33 Fe2 C29 C28	170.5(2)	C10 Fe1 C15 C14	82.78(17)
C32 Fe2 C29 C28	-47.8(4)	C18 Fe1 C15 C14	-37.24(15)
C12 Fe1 C15 C14	164.51(14)	C9 Fe1 C15 C14	52.4(3)
C8 Fe1 C15 C14	-167.9(3)	C32 Fe2 C35 C36	-37.33(15)
C17 Fe1 C15 C16	37.83(15)	C34 Fe2 C35 C36	-119.0(2)
C11 Fe1 C15 C16	-116.97(16)	C28 Fe2 C35 C36	82.82(17)
C10 Fe1 C15 C16	-158.26(15)	C27 Fe2 C35 C36	50.0(3)
C14 Fe1 C15 C16	119.0(2)	C29 Fe2 C35 C36	124.76(15)
C18 Fe1 C15 C16	81.71(16)	C30 Fe2 C35 C36	165.07(14)
C9 Fe1 C15 C16	171.4(2)	C26 Fe2 C35 C36	-166.4(3)
C12 Fe1 C15 C16	-76.53(18)	C33 Fe2 C35 C34	37.56(16)
C8 Fe1 C15 C16	-48.9(4)	C32 Fe2 C35 C34	81.68(16)
C31 N19 C20 C21	1.0(4)	C28 Fe2 C35 C34	-158.17(15)
C22 C21 C20 N19	-0.6(4)	C36 Fe2 C35 C34	119.0(2)
C32 C36 C35 C34	0.1(3)	C27 Fe2 C35 C34	169.0(2)
Fe2 C36 C35 C34	-59.17(17)	C29 Fe2 C35 C34	-116.23(16)
C32 C36 C35 Fe2	59.23(18)	C30 Fe2 C35 C34	-75.92(18)
C33 C34 C35 C36	0.3(3)	C26 Fe2 C35 C34	-47.3(4)
Fe2 C34 C35 C36	59.25(17)	C17 C34 C35 Fe2	129.3(6)

C17 C34 C35 C36	-171.5(5)	C33 Fe2 C35 C36	-81.44(16)
C33 C34 C35 Fe2	-58.95(18)		

## Composé 161d : Ferrocéno[f]quinoléine

**Tableau 112:** Coordonnées atomiques (x  $10^4$ ) et paramètres isotropes équivalents du tenseur de déplacements atomiques (Å<sup>2</sup>x  $10^3$ ) dans la bipyridine **161d**. U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U<sup>ij</sup>.

	X	У	Z	U(eq)
Fe(1)	859(1)	-1365(1)	15517(1)	16(1)
Fe(2)	3773(1)	1488(1)	13342(1)	17(1)
N(19)	2206(1)	735(1)	8745(2)	22(1)
N(1)	2939(1)	-1206(1)	11288(2)	26(1)
C(4)	789(1)	-753(1)	11721(2)	18(1)
C(3)	1409(2)	-478(1)	10757(2)	24(1)
C(23)	3553(1)	1269(1)	10251(2)	16(1)
C(31)	2449(1)	1121(1)	9805(2)	17(1)
C(21)	4172(2)	610(1)	8488(2)	26(1)
C(20)	3056(2)	491(1)	8116(2)	24(1)
C(5)	1258(1)	-1257(1)	12500(2)	16(1)
C(13)	2339(1)	-1472(1)	12251(2)	20(1)
C(12)	2858(1)	-1996(1)	13021(2)	24(1)
C(11)	2332(2)	-2303(1)	13992(2)	24(1)
C(24)	3721(1)	1712(1)	11351(2)	18(1)
C(30)	1522(1)	1398(1)	10465(2)	21(1)
C(2)	2473(2)	-724(1)	10579(2)	28(1)
C(6)	687(1)	-1586(1)	13529(2)	16(1)
C(22)	4422(1)	1005(1)	9563(2)	22(1)
C(27)	3195(2)	2416(1)	13003(2)	24(1)
C(9)	469(2)	-2323(1)	15235(2)	22(1)
C(34)	2785(2)	846(1)	14271(2)	26(1)
C(28)	2778(1)	1994(1)	11961(2)	19(1)
C(25)	4708(1)	1964(1)	12018(2)	23(1)
C(14)	1129(2)	-402(1)	15965(2)	28(1)
C(35)	3384(2)	1240(1)	15215(2)	31(1)

C(29)	1671(1)	1816(1)	11496(2)	21(1)
C(32)	4655(2)	687(1)	14010(2)	29(1)
C(16)	1296(2)	-1233(1)	17484(2)	30(1)
C(8)	-513(1)	-1938(1)	15079(2)	21(1)
C(17)	2250(2)	-1237(1)	16729(2)	27(1)
C(10)	1214(1)	-2112(1)	14263(2)	19(1)
C(33)	3570(2)	505(1)	13526(2)	25(1)
C(26)	4379(2)	2402(1)	13016(2)	27(1)
C(15)	595(2)	-715(1)	17012(2)	30(1)
C(7)	-381(1)	-1476(1)	14042(2)	18(1)
C(18)	2146(2)	-727(1)	15785(2)	26(1)
C(36)	4537(2)	1142(1)	15055(2)	34(1)

Tableau 113: Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine 161d et écart-types associés.				
Longueurs des liaisons [Å	<b>k</b> ]			
Fe(1)-C(18)	2.0375(18)	Fe(2)-C(24)	2.0654(19)	
Fe(1)-C(17)	2.0378(19)	Fe(2)-C(28)	2.0700(18)	
Fe(1)-C(9)	2.0409(17)	N(19)-C(20)	1.333(2)	
Fe(1)-C(16)	2.049(2)	N(19)-C(31)	1.354(2)	
Fe(1)-C(14)	2.0517(18)	N(19)-C(3)	3.391(2)	
Fe(1)-C(10)	2.0521(17)	N(1)-C(2)	1.329(3)	
Fe(1)-C(15)	2.056(2)	N(1)-C(13)	1.361(2)	
Fe(1)-C(8)	2.0576(17)	N(1)-C(22)#1	3.366(3)	
Fe(1)-C(6)	2.0626(18)	C(4)-C(3)	1.382(2)	
Fe(1)-C(7)	2.0659(17)	C(4)-C(5)	1.402(2)	
Fe(2)-C(34)	2.0422(19)	C(4)-H(4)	0.9500	
Fe(2)-C(35)	2.044(2)	C(3)-C(2)	1.400(3)	
Fe(2)-C(33)	2.0452(19)	C(3)-H(3)	0.9500	
Fe(2)-C(36)	2.046(2)	C(23)-C(22)	1.399(2)	
Fe(2)-C(25)	2.0462(18)	C(23)-C(31)	1.414(2)	
Fe(2)-C(26)	2.0477(19)	C(23)-C(24)	1.444(2)	
Fe(2)-C(27)	2.0502(19)	C(2)-H(2)	0.9500	

Fe(2)-C(32)	2.052(2)	C(6)-C(7)	1.433(2)
C(31)-C(30)	1.449(2)	C(6)-C(10)	1.439(2)
C(21)-C(22)	1.378(3)	C(22)-H(22)	0.9500
C(21)-C(20)	1.397(3)	C(27)-C(26)	1.427(3)
C(21)-H(21)	0.9500	C(27)-C(28)	1.434(2)
C(20)-H(2)	2.7941	C(27)-H(27)	0.9500
C(20)-C(35)#2	3.359(3)	C(9)-C(8)	1.426(2)
C(20)-C(2)	3.624(3)	C(9)-C(10)	1.436(2)
C(20)-H(20)	0.9500	C(9)-H(9)	0.9500
C(5)-C(13)	1.411(2)	C(34)-C(35)	1.420(3)
C(5)-C(6)	1.447(2)	C(34)-C(33)	1.426(3)
C(13)-C(12)	1.450(2)	C(34)-H(34)	0.9500
C(12)-C(11)	1.356(3)	C(28)-C(29)	1.438(2)
C(12)-H(12)	0.9500	C(25)-C(26)	1.427(3)
C(11)-C(10)	1.445(2)	C(25)-H(25)	0.9500
С(11)-Н(11)	0.9500	C(14)-C(18)	1.417(3)
C(24)-C(25)	1.431(2)	C(8)-H(8)	0.9500
C(24)-C(28)	1.445(2)	C(17)-C(18)	1.419(3)
C(30)-C(29)	1.355(2)	С(17)-Н(17)	0.9500
С(30)-Н(30)	0.9500	C(33)-H(33)	0.9500
C(14)-C(15)	1.424(3)	C(26)-H(26)	0.9500
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-H(15)	0.9500
C(35)-C(36)	1.422(3)	C(7)-H(7)	0.9500
C(35)-H(35)	0.9500	C(18)-H(20)#4	2.6464
C(29)-C(8)#3	3.286(2)	C(18)-C(20)#4	3.569(3)
C(29)-H(29)	0.9500	C(18)-H(18)	0.9500
C(32)-C(33)	1.421(3)	C(36)-H(36)	0.9500
C(32)-C(36)	1.424(3)	C(16)-H(16)	0.9500
C(32)-H(32)	0.9500	C(8)-C(7)	1.429(2)
C(16)-C(17)	1.415(3)	C(8)-H(8)	0.9500
C(16)-C(15)	1.424(3)		
Angles [°]			
C(18)-Fe(1)-C(17)	40.75(8)	C(15)-Fe(1)-C(8)	111.98(8)

C(18)-Fe(1)-C(9)	143.84(8)	C(18)-Fe(1)-C(6)	107.80(7)
C(17)-Fe(1)-C(9)	112.62(8)	C(17)-Fe(1)-C(6)	130.57(8)
C(18)-Fe(1)-C(16)	68.49(8)	C(9)-Fe(1)-C(6)	68.97(7)
C(17)-Fe(1)-C(16)	40.51(9)	C(16)-Fe(1)-C(6)	169.68(8)
C(9)-Fe(1)-C(16)	107.96(8)	C(14)-Fe(1)-C(6)	115.71(7)
C(18)-Fe(1)-C(14)	40.54(8)	C(10)-Fe(1)-C(6)	40.93(6)
C(17)-Fe(1)-C(14)	68.13(8)	C(15)-Fe(1)-C(6)	148.22(8)
C(9)-Fe(1)-C(14)	173.62(8)	C(8)-Fe(1)-C(6)	68.15(6)
C(16)-Fe(1)-C(14)	68.23(8)	C(18)-Fe(1)-C(7)	133.01(7)
C(18)-Fe(1)-C(10)	112.36(8)	C(17)-Fe(1)-C(7)	170.74(8)
C(17)-Fe(1)-C(10)	106.07(8)	C(9)-Fe(1)-C(7)	68.90(7)
C(9)-Fe(1)-C(10)	41.07(7)	C(16)-Fe(1)-C(7)	148.60(8)
C(16)-Fe(1)-C(10)	130.47(8)	C(14)-Fe(1)-C(7)	111.45(7)
C(14)-Fe(1)-C(10)	145.29(8)	C(10)-Fe(1)-C(7)	68.71(7)
C(18)-Fe(1)-C(15)	68.43(8)	C(15)-Fe(1)-C(7)	117.94(8)
C(17)-Fe(1)-C(15)	68.20(8)	C(8)-Fe(1)-C(7)	40.56(7)
C(9)-Fe(1)-C(15)	133.27(8)	C(6)-Fe(1)-C(7)	40.62(6)
C(16)-Fe(1)-C(15)	40.61(9)	C(34)-Fe(2)-C(35)	40.66(8)
C(14)-Fe(1)-C(15)	40.59(9)	C(34)-Fe(2)-C(33)	40.83(8)
C(10)-Fe(1)-C(15)	170.81(8)	C(25)-Fe(2)-C(27)	68.98(8)
C(18)-Fe(1)-C(8)	173.36(8)	C(26)-Fe(2)-C(27)	40.74(8)
C(17)-Fe(1)-C(8)	145.88(8)	C(34)-Fe(2)-C(32)	68.54(9)
C(9)-Fe(1)-C(8)	40.71(7)	C(35)-Fe(2)-C(32)	68.62(9)
C(16)-Fe(1)-C(8)	116.43(8)	C(33)-Fe(2)-C(32)	40.59(8)
C(14)-Fe(1)-C(8)	135.60(8)	C(36)-Fe(2)-C(32)	40.65(9)
C(10)-Fe(1)-C(8)	68.37(7)	C(25)-Fe(2)-C(32)	107.76(8)
C(35)-Fe(2)-C(33)	68.55(8)	C(26)-Fe(2)-C(32)	127.24(9)
C(34)-Fe(2)-C(36)	68.33(9)	C(27)-Fe(2)-C(32)	164.69(8)
C(35)-Fe(2)-C(36)	40.71(9)	C(34)-Fe(2)-C(24)	127.36(7)
C(33)-Fe(2)-C(36)	68.25(9)	C(35)-Fe(2)-C(24)	164.89(8)
C(34)-Fe(2)-C(25)	165.14(8)	C(33)-Fe(2)-C(24)	108.16(7)
C(35)-Fe(2)-C(25)	152.90(8)	C(36)-Fe(2)-C(24)	153.24(8)
C(33)-Fe(2)-C(25)	127.18(8)	C(25)-Fe(2)-C(24)	40.72(7)

C(36)-Fe(2)-C(25)	118.92(9)	C(26)-Fe(2)-C(24)	68.31(7)
C(34)-Fe(2)-C(26)	152.77(8)	C(27)-Fe(2)-C(24)	68.79(7)
C(35)-Fe(2)-C(26)	118.70(8)	C(32)-Fe(2)-C(24)	119.17(8)
C(33)-Fe(2)-C(26)	165.04(8)	C(34)-Fe(2)-C(28)	107.76(8)
C(36)-Fe(2)-C(26)	107.93(9)	C(35)-Fe(2)-C(28)	126.70(8)
C(25)-Fe(2)-C(26)	40.78(7)	C(4)-C(3)-C(2)	118.58(16)
C(34)-Fe(2)-C(27)	118.44(8)	C(4)-C(3)-N(19)	155.10(13)
C(35)-Fe(2)-C(27)	107.06(8)	C(2)-C(3)-N(19)	83.98(11)
C(33)-Fe(2)-C(27)	153.08(8)	C(4)-C(3)-H(3)	120.7
C(36)-Fe(2)-C(27)	126.71(8)	C(2)-C(3)-H(3)	120.7
C(33)-Fe(2)-C(28)	119.31(7)	N(19)-C(3)-H(3)	38.2
C(36)-Fe(2)-C(28)	164.50(8)	C(22)-C(23)-C(31)	118.37(15)
C(25)-Fe(2)-C(28)	68.72(8)	C(22)-C(23)-C(24)	123.45(15)
C(26)-Fe(2)-C(28)	68.25(8)	C(31)-C(23)-C(24)	118.10(14)
C(27)-Fe(2)-C(28)	40.72(7)	N(19)-C(31)-C(23)	122.49(15)
C(32)-Fe(2)-C(28)	153.47(8)	N(19)-C(31)-C(30)	117.23(15)
C(24)-Fe(2)-C(28)	40.89(6)	C(23)-C(31)-C(30)	120.26(15)
C(20)-N(19)-C(31)	117.44(15)	C(22)-C(21)-C(20)	118.71(16)
C(20)-N(19)-C(3)	105.19(12)	C(22)-C(21)-H(21)	120.6
C(31)-N(19)-C(3)	90.55(10)	C(20)-C(21)-H(21)	120.6
C(2)-N(1)-C(13)	117.42(16)	N(19)-C(20)-C(21)	124.00(16)
C(2)-N(1)-C(22)#1	98.46(12)	N(19)-C(20)-H(2)	83.6
C(13)-N(1)-C(22)#1	141.31(12)	C(21)-C(20)-H(2)	93.4
C(3)-C(4)-C(5)	118.86(15)	N(19)-C(20)-C(35)#2	112.11(12)
C(3)-C(4)-H(4)	120.6	C(21)-C(20)-C(35)#2	89.84(12)
C(5)-C(4)-H(4)	120.6	C(35)#2-C(20)-H(20)	66.6
H(2)-C(20)-C(35)#2	158.3	C(2)-C(20)-H(20)	96.0
N(19)-C(20)-C(2)	75.32(11)	C(4)-C(5)-C(13)	118.52(15)
C(21)-C(20)-C(2)	98.93(12)	C(4)-C(5)-C(6)	123.83(14)
H(2)-C(20)-C(2)	8.3	C(13)-C(5)-C(6)	117.63(14)
C(35)#2-C(20)-C(2)	162.55(8)	N(1)-C(13)-C(5)	122.41(16)
N(19)-C(20)-H(20)	118.0	N(1)-C(13)-C(12)	116.86(15)
C(21)-C(20)-H(20)	118.0	C(5)-C(13)-C(12)	120.73(15)

H(2)-C(20)-H(20)	93.2	C(11)-C(12)-C(13)	121.99(15)
C(25)-C(24)-C(23)	131.99(15)	C(11)-C(12)-H(12)	119.0
C(25)-C(24)-C(28)	107.81(14)	C(13)-C(12)-H(12)	119.0
C(23)-C(24)-C(28)	120.19(14)	C(12)-C(11)-C(10)	119.38(16)
C(25)-C(24)-Fe(2)	68.92(10)	С(12)-С(11)-Н(11)	120.3
C(23)-C(24)-Fe(2)	127.41(11)	C(10)-C(11)-H(11)	120.3
C(28)-C(24)-Fe(2)	69.72(9)	C(20)-C(2)-H(2)	25.2
C(29)-C(30)-C(31)	122.10(15)	C(7)-C(6)-C(10)	108.06(14)
C(29)-C(30)-H(30)	119.0	C(7)-C(6)-C(5)	131.36(14)
C(31)-C(30)-H(30)	119.0	C(10)-C(6)-C(5)	120.55(14)
N(1)-C(2)-C(3)	124.19(17)	C(7)-C(6)-Fe(1)	69.81(9)
N(1)-C(2)-C(20)	142.41(13)	C(10)-C(6)-Fe(1)	69.14(9)
C(3)-C(2)-C(20)	93.12(12)	C(5)-C(6)-Fe(1)	125.06(11)
N(1)-C(2)-H(2)	117.9	C(21)-C(22)-C(23)	118.99(16)
C(3)-C(2)-H(2)	117.9	C(21)-C(22)-H(22)	120.5
C(8)-C(9)-C(10)	107.61(15)	C(23)-C(22)-H(22)	120.5
C(8)-C(9)-Fe(1)	70.27(9)	C(26)-C(27)-C(28)	107.74(15)
C(10)-C(9)-Fe(1)	69.88(9)	C(26)-C(27)-Fe(2)	69.53(11)
C(8)-C(9)-H(9)	126.2	C(28)-C(27)-Fe(2)	70.38(10)
C(10)-C(9)-H(9)	126.2	C(26)-C(27)-H(27)	126.1
Fe(1)-C(9)-H(9)	125.2	C(28)-C(27)-H(27)	126.1
C(35)-C(34)-C(33)	108.05(18)	Fe(2)-C(27)-H(27)	125.5
C(35)-C(34)-Fe(2)	69.72(11)	C(26)-C(25)-Fe(2)	69.66(10)
C(33)-C(34)-Fe(2)	69.70(10)	C(24)-C(25)-Fe(2)	70.36(10)
C(35)-C(34)-H(34)	126.0	C(26)-C(25)-H(25)	126.1
C(33)-C(34)-H(34)	126.0	C(24)-C(25)-H(25)	126.1
Fe(2)-C(34)-H(34)	126.2	Fe(2)-C(25)-H(25)	125.5
C(27)-C(28)-C(29)	132.52(16)	C(18)-C(14)-C(15)	108.21(17)
C(27)-C(28)-C(24)	107.77(15)	C(18)-C(14)-Fe(1)	69.19(10)
C(29)-C(28)-C(24)	119.70(15)	C(15)-C(14)-Fe(1)	69.85(10)
C(27)-C(28)-Fe(2)	68.90(10)	C(18)-C(14)-H(14)	125.9
C(29)-C(28)-Fe(2)	125.82(12)	C(15)-C(14)-H(14)	125.9
C(24)-C(28)-Fe(2)	69.38(10)	Fe(1)-C(14)-H(14)	126.6

C(26)-C(25)-C(24)	107.86(15)	C(34)-C(35)-C(36)	107.77(18)
C(28)-C(29)-H(29)	120.2	C(34)-C(35)-Fe(2)	69.62(11)
C(8)#3-C(29)-H(29)	66.1	C(36)-C(35)-Fe(2)	69.74(12)
C(33)-C(32)-C(36)	107.57(18)	C(34)-C(35)-H(35)	126.1
C(33)-C(32)-Fe(2)	69.43(11)	C(36)-C(35)-H(35)	126.1
C(36)-C(32)-Fe(2)	69.44(12)	Fe(2)-C(35)-H(35)	126.1
C(33)-C(32)-H(32)	126.2	C(30)-C(29)-C(28)	119.61(15)
C(36)-C(32)-H(32)	126.2	C(30)-C(29)-C(8)#3	94.91(11)
Fe(2)-C(32)-H(32)	126.5	C(28)-C(29)-C(8)#3	108.76(11)
C(17)-C(16)-C(15)	107.87(18)	C(30)-C(29)-H(29)	120.2
C(17)-C(16)-Fe(1)	69.33(11)	C(32)-C(33)-Fe(2)	69.98(11)
C(15)-C(16)-Fe(1)	69.95(11)	C(34)-C(33)-Fe(2)	69.47(10)
C(17)-C(16)-H(16)	126.1	C(32)-C(33)-H(33)	125.9
C(15)-C(16)-H(16)	126.1	C(34)-C(33)-H(33)	125.9
Fe(1)-C(16)-H(16)	126.2	Fe(2)-C(33)-H(33)	126.2
C(9)-C(8)-C(7)	108.93(14)	C(25)-C(26)-C(27)	108.79(15)
C(9)-C(8)-Fe(1)	69.02(10)	C(25)-C(26)-Fe(2)	69.55(10)
C(7)-C(8)-Fe(1)	70.03(9)	C(27)-C(26)-Fe(2)	69.72(10)
C(9)-C(8)-H(8)	125.5	C(25)-C(26)-H(26)	125.6
C(7)-C(8)-H(8)	125.5	C(27)-C(26)-H(26)	125.6
Fe(1)-C(8)-H(8)	127.0	Fe(2)-C(26)-H(26)	126.7
C(16)-C(17)-C(18)	108.48(17)	C(16)-C(15)-C(14)	107.66(18)
C(16)-C(17)-Fe(1)	70.16(11)	C(16)-C(15)-Fe(1)	69.44(11)
C(18)-C(17)-Fe(1)	69.62(10)	C(14)-C(15)-Fe(1)	69.57(11)
C(16)-C(17)-H(17)	125.8	C(16)-C(15)-H(15)	126.2
С(18)-С(17)-Н(17)	125.8	C(14)-C(15)-H(15)	126.2
Fe(1)-C(17)-H(17)	126.0	Fe(1)-C(15)-H(15)	126.4
C(9)-C(10)-C(6)	107.87(14)	C(8)-C(7)-C(6)	107.51(14)
C(9)-C(10)-C(11)	132.33(16)	C(8)-C(7)-Fe(1)	69.41(10)
C(6)-C(10)-C(11)	119.68(15)	Fe(1)-C(18)-H(20)#4	141.6
C(9)-C(10)-Fe(1)	69.05(10)	C(14)-C(18)-C(20)#4	79.69(11)
C(6)-C(10)-Fe(1)	69.93(9)	C(17)-C(18)-C(20)#4	93.43(12)
C(11)-C(10)-Fe(1)	123.29(12)	Fe(1)-C(18)-C(20)#4	137.94(9)

C(32)-C(33)-C(34)	108.18(17)	H(20)#4-C(18)-C(20)#4	4.2
C(6)-C(7)-Fe(1)	69.57(9)	C(14)-C(18)-H(18)	126.1
C(8)-C(7)-H(7)	126.2	C(17)-C(18)-H(18)	126.1
C(6)-C(7)-H(7)	126.2	Fe(1)-C(18)-H(18)	125.6
Fe(1)-C(7)-H(7)	126.3	H(20)#4-C(18)-H(18)	91.8
C(14)-C(18)-C(17)	107.77(18)	C(20)#4-C(18)-H(18)	95.8
C(14)-C(18)-Fe(1)	70.27(10)	C(35)-C(36)-C(32)	108.43(18)
C(17)-C(18)-Fe(1)	69.64(11)	C(35)-C(36)-Fe(2)	69.55(11)
C(14)-C(18)-H(20)#4	81.0	C(32)-C(36)-Fe(2)	69.91(11)
C(17)-C(18)-H(20)#4	96.9	C(35)-C(36)-H(36)	125.8
C(32)-C(36)-H(36)	125.8	Fe(2)-C(36)-H(36)	126.3

Les transformation de symétrie utilises pour générer les atoms equivalents:

#1 -x+1,-y,-z+2 #2 x,y,z-1 #3 -x,y+1/2,-z+5/2

#4 x,y,z+1

<b>Tableau 114 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>161d</b> et écart-types associés.						
	<b>U</b> <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	<b>U</b> <sup>12</sup>
Fe(1)	16(1)	15(1)	18(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
Fe(2)	16(1)	19(1)	17(1)	-3(1)	1(1)	-2(1)
N(19)	23(1)	23(1)	19(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
N(1)	20(1)	31(1)	28(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)
C(4)	16(1)	20(1)	19(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
C(3)	22(1)	27(1)	22(1)	5(1)	1(1)	-2(1)
C(23)	16(1)	17(1)	16(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C(31)	17(1)	17(1)	16(1)	2(1)	0(1)	0(1)
C(21)	26(1)	29(1)	22(1)	-5(1)	7(1)	1(1)
C(20)	29(1)	25(1)	18(1)	-4(1)	2(1)	-2(1)
C(5)	14(1)	16(1)	17(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(13)	15(1)	21(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(12)	18(1)	23(1)	33(1)	-3(1)	2(1)	5(1)
C(11)	22(1)	18(1)	31(1)	-1(1)	0(1)	6(1)
C(24)	18(1)	17(1)	18(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
C(30)	16(1)	25(1)	23(1)	1(1)	-1(1)	2(1)

C(2)	23(1)	34(1)	27(1)	3(1)	7(1)	-4(1)
C(6)	14(1)	16(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(22)	19(1)	24(1)	22(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C(27)	29(1)	18(1)	25(1)	-5(1)	6(1)	-3(1)
C(9)	26(1)	14(1)	25(1)	1(1)	1(1)	-4(1)
C(34)	26(1)	26(1)	26(1)	7(1)	7(1)	0(1)
C(28)	20(1)	15(1)	21(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(25)	19(1)	26(1)	26(1)	-4(1)	5(1)	-8(1)
C(14)	31(1)	14(1)	37(1)	-2(1)	-11(1)	-2(1)
C(35)	43(1)	33(1)	17(1)	0(1)	5(1)	5(1)
C(29)	17(1)	23(1)	23(1)	2(1)	2(1)	5(1)
C(32)	25(1)	31(1)	31(1)	3(1)	-2(1)	8(1)
C(16)	41(1)	28(1)	20(1)	-2(1)	-3(1)	-7(1)
C(8)	19(1)	20(1)	23(1)	0(1)	4(1)	-5(1)
C(17)	25(1)	26(1)	30(1)	-4(1)	-11(1)	3(1)
C(10)	20(1)	14(1)	24(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(33)	30(1)	20(1)	25(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(26)	28(1)	25(1)	28(1)	-7(1)	5(1)	-10(1)
C(15)	27(1)	30(1)	33(1)	-16(1)	0(1)	0(1)
C(7)	14(1)	19(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(18)	23(1)	26(1)	29(1)	-2(1)	-3(1)	-8(1)
C(36)	34(1)	39(1)	26(1)	1(1)	-11(1)	2(1)

<b>Tableau 115 :</b> Coo isotrope $(Å^2x \ 10^3)$ p	rdonnées des atomes oour la bipyridine <b>16</b> 1	d'hydrogène (x 10 <sup>4</sup> ) ld.	et des paramètres de	déplacement

	x	У	Z	U(eq)
H(4)	58	-603	11854	22
H(3)	1118	-129	10227	28
H(21)	4747	422	8009	31
H(20)	2893	220	7370	29
H(12)	3590	-2127	12838	29
H(11)	2696	-2640	14491	28
H(30)	787	1283	10165	25
H(2)	2889	-534	9908	33

H(22)	5173	1097	9834	26
H(27)	2761	2660	13581	29
H(9)	606	-2660	15867	26
H(34)	2000	814	14155	31
H(25)	5449	1858	11829	28
H(14)	851	-37	15473	33
H(35)	3071	1520	15841	37
H(29)	1047	1990	11908	25
H(32)	5335	534	13694	35
H(16)	1150	-1525	18181	36
H(8)	-1151	-1980	15582	25
H(17)	2856	-1530	16836	33
H(33)	3397	207	12826	30
H(26)	4869	2645	13595	32
H(15)	-103	-600	17337	36
H(7)	-906	-1155	13748	21
H(18)	2666	-622	15147	32
H(36)	5129	1344	15560	40

Tableau 116 : Angles de torsion [°] dans la bipyridine 161d et écart-types associés.				
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	1.3(3)	C(4)-C(5)-C(13)-C(12)	-179.48(15)	
C(5)-C(4)-C(3)-N(19)	-151.6(2)	C(6)-C(5)-C(13)-C(12)	-1.0(2)	
C(20)-N(19)-C(3)-C(4)	175.9(3)	N(1)-C(13)-C(12)-C(11)	-179.06(17)	
C(31)-N(19)-C(3)-C(4)	57.2(3)	C(5)-C(13)-C(12)-C(11)	0.6(3)	
C(20)-N(19)-C(3)-C(2)	19.68(16)	C(13)-C(12)-C(11)-C(10)	0.9(3)	
C(31)-N(19)-C(3)-C(2)	-99.00(15)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-2.5(3)	
C(20)-N(19)-C(31)-C(23)	0.1(2)	C(31)-C(23)-C(24)-C(25)	-179.19(17)	
C(3)-N(19)-C(31)-C(23)	107.54(14)	C(22)-C(23)-C(24)-C(28)	176.35(15)	
C(20)-N(19)-C(31)-C(30)	178.50(15)	C(31)-C(23)-C(24)-C(28)	-0.3(2)	
C(3)-N(19)-C(31)-C(30)	-74.02(14)	C(22)-C(23)-C(24)-Fe(2)	-97.08(18)	
C(22)-C(23)-C(31)-N(19)	0.1(2)	C(31)-C(23)-C(24)-Fe(2)	86.27(18)	
C(24)-C(23)-C(31)-N(19)	176.91(15)	C(34)-Fe(2)-C(24)-C(25)	-167.72(11)	
C(22)-C(23)-C(31)-C(30)	-178.31(15)	C(35)-Fe(2)-C(24)-C(25)	158.7(3)	

C(24)-C(23)-C(31)-C(30)	-1.5(2)	C(33)-Fe(2)-C(24)-C(25)	-126.44(11)
C(31)-N(19)-C(20)-C(21)	0.1(3)	C(36)-Fe(2)-C(24)-C(25)	-48.9(2)
C(3)-N(19)-C(20)-C(21)	-98.66(19)	C(26)-Fe(2)-C(24)-C(25)	38.09(11)
C(31)-N(19)-C(20)-H(2)	89.9	C(27)-Fe(2)-C(24)-C(25)	82.01(11)
C(3)-N(19)-C(20)-H(2)	-8.9	C(32)-Fe(2)-C(24)-C(25)	-83.51(12)
C(31)-N(19)-C(20)-C(35)#2	-105.59(15)	C(28)-Fe(2)-C(24)-C(25)	119.47(14)
C(3)-N(19)-C(20)-C(35)#2	155.66(7)	C(34)-Fe(2)-C(24)-C(23)	-40.28(18)
C(31)-N(19)-C(20)-C(2)	91.06(14)	C(35)-Fe(2)-C(24)-C(23)	-73.8(3)
C(3)-N(19)-C(20)-C(2)	-7.69(6)	C(33)-Fe(2)-C(24)-C(23)	1.00(16)
C(22)-C(21)-C(20)-N(19)	-0.4(3)	C(36)-Fe(2)-C(24)-C(23)	78.6(2)
C(22)-C(21)-C(20)-H(2)	-84.9	C(25)-Fe(2)-C(24)-C(23)	127.44(19)
C(22)-C(21)-C(20)-C(35)#2	116.48(17)	C(26)-Fe(2)-C(24)-C(23)	165.53(17)
C(22)-C(21)-C(20)-C(2)	-78.66(18)	C(27)-Fe(2)-C(24)-C(23)	-150.55(16)
C(3)-C(4)-C(5)-C(13)	-1.1(2)	C(32)-Fe(2)-C(24)-C(23)	43.93(17)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.46(15)	C(28)-Fe(2)-C(24)-C(23)	-113.10(18)
C(2)-N(1)-C(13)-C(5)	0.6(3)	C(34)-Fe(2)-C(24)-C(28)	72.82(12)
C(22)#1-N(1)-C(13)-C(5)	156.47(14)	C(35)-Fe(2)-C(24)-C(28)	39.3(3)
C(2)-N(1)-C(13)-C(12)	-179.77(17)	C(33)-Fe(2)-C(24)-C(28)	114.10(10)
C(22)#1-N(1)-C(13)-C(12)	-23.9(3)	C(36)-Fe(2)-C(24)-C(28)	-168.35(17)
C(4)-C(5)-C(13)-N(1)	0.2(2)	C(25)-Fe(2)-C(24)-C(28)	-119.47(14)
C(6)-C(5)-C(13)-N(1)	178.62(15)	C(26)-Fe(2)-C(24)-C(28)	-81.38(11)
N(19)-C(31)-C(30)-C(29)	-176.77(16)	C(27)-Fe(2)-C(24)-C(28)	-37.45(10)
C(23)-C(31)-C(30)-C(29)	1.7(2)	C(32)-Fe(2)-C(24)-C(28)	157.03(10)
C(13)-N(1)-C(2)-C(3)	-0.4(3)	C(14)-Fe(1)-C(6)-C(10)	146.87(10)
C(22)#1-N(1)-C(2)-C(3)	-165.41(18)	C(15)-Fe(1)-C(6)-C(10)	-178.55(13)
C(13)-N(1)-C(2)-C(20)	171.70(16)	C(8)-Fe(1)-C(6)-C(10)	-81.74(10)
C(22)#1-N(1)-C(2)-C(20)	6.6(2)	C(7)-Fe(1)-C(6)-C(10)	-119.58(13)
C(4)-C(3)-C(2)-N(1)	-0.6(3)	C(18)-Fe(1)-C(6)-C(5)	-9.54(15)
N(19)-C(3)-C(2)-N(1)	168.3(2)	C(17)-Fe(1)-C(6)-C(5)	-48.94(17)
C(4)-C(3)-C(2)-C(20)	-175.75(15)	C(9)-Fe(1)-C(6)-C(5)	-151.26(15)
N(19)-C(3)-C(2)-C(20)	-6.88(5)	C(16)-Fe(1)-C(6)-C(5)	-76.8(4)
N(19)-C(20)-C(2)-N(1)	-155.2(2)	C(14)-Fe(1)-C(6)-C(5)	33.47(15)
C(21)-C(20)-C(2)-N(1)	-32.2(3)	C(10)-Fe(1)-C(6)-C(5)	-113.40(17)

H(2)-C(20)-C(2)-N(1)	16.7	C(15)-Fe(1)-C(6)-C(5)	68.1(2)
C(35)#2-C(20)-C(2)-N(1)	87.2(3)	C(8)-Fe(1)-C(6)-C(5)	164.86(15)
N(19)-C(20)-C(2)-C(3)	18.25(15)	C(7)-Fe(1)-C(6)-C(5)	127.02(17)
C(21)-C(20)-C(2)-C(3)	141.21(16)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.5(3)
H(2)-C(20)-C(2)-C(3)	-169.9	C(31)-C(23)-C(22)-C(21)	-0.4(2)
C(35)#2-C(20)-C(2)-C(3)	-99.4(3)	C(24)-C(23)-C(22)-C(21)	-177.02(16)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-3.7(3)	C(34)-Fe(2)-C(27)-C(26)	157.02(11)
C(13)-C(5)-C(6)-C(7)	177.94(16)	C(35)-Fe(2)-C(27)-C(26)	114.42(12)
C(4)-C(5)-C(6)-C(10)	178.28(15)	C(33)-Fe(2)-C(27)-C(26)	-169.50(15)
C(13)-C(5)-C(6)-C(10)	-0.1(2)	C(36)-Fe(2)-C(27)-C(26)	73.91(14)
C(4)-C(5)-C(6)-Fe(1)	-96.93(17)	C(25)-Fe(2)-C(27)-C(26)	-37.18(11)
C(13)-C(5)-C(6)-Fe(1)	84.71(17)	C(32)-Fe(2)-C(27)-C(26)	43.3(3)
C(18)-Fe(1)-C(6)-C(7)	-136.56(10)	C(24)-Fe(2)-C(27)-C(26)	-80.97(11)
C(17)-Fe(1)-C(6)-C(7)	-175.97(10)	C(28)-Fe(2)-C(27)-C(26)	-118.58(15)
C(9)-Fe(1)-C(6)-C(7)	81.72(10)	C(34)-Fe(2)-C(27)-C(28)	-84.41(12)
C(16)-Fe(1)-C(6)-C(7)	156.2(4)	C(35)-Fe(2)-C(27)-C(28)	-127.00(11)
C(14)-Fe(1)-C(6)-C(7)	-93.56(11)	C(33)-Fe(2)-C(27)-C(28)	-50.9(2)
C(10)-Fe(1)-C(6)-C(7)	119.58(13)	C(36)-Fe(2)-C(27)-C(28)	-167.51(11)
C(15)-Fe(1)-C(6)-C(7)	-58.97(17)	C(25)-Fe(2)-C(27)-C(28)	81.40(11)
C(8)-Fe(1)-C(6)-C(7)	37.84(9)	C(26)-Fe(2)-C(27)-C(28)	118.58(15)
C(18)-Fe(1)-C(6)-C(10)	103.86(11)	C(32)-Fe(2)-C(27)-C(28)	161.8(3)
C(17)-Fe(1)-C(6)-C(10)	64.46(12)	C(24)-Fe(2)-C(27)-C(28)	37.61(10)
C(9)-Fe(1)-C(6)-C(10)	-37.86(10)	C(18)-Fe(1)-C(9)-C(8)	-172.19(12)
C(16)-Fe(1)-C(6)-C(10)	36.6(4)	C(17)-Fe(1)-C(9)-C(8)	152.97(11)
C(10)-Fe(1)-C(9)-C(8)	-118.26(15)	C(16)-Fe(1)-C(9)-C(8)	109.92(11)
C(15)-Fe(1)-C(9)-C(8)	72.19(14)	C(14)-Fe(1)-C(9)-C(8)	57.6(7)
C(6)-Fe(1)-C(9)-C(8)	-80.53(10)	C(25)-C(24)-C(28)-C(29)	-178.92(15)
C(7)-Fe(1)-C(9)-C(8)	-36.86(10)	C(23)-C(24)-C(28)-C(29)	2.0(2)
C(18)-Fe(1)-C(9)-C(10)	-53.93(17)	Fe(2)-C(24)-C(28)-C(29)	-120.35(15)
C(17)-Fe(1)-C(9)-C(10)	-88.76(12)	C(25)-C(24)-C(28)-Fe(2)	-58.57(12)
C(16)-Fe(1)-C(9)-C(10)	-131.81(11)	C(23)-C(24)-C(28)-Fe(2)	122.30(15)
C(14)-Fe(1)-C(9)-C(10)	175.8(6)	C(34)-Fe(2)-C(28)-C(27)	113.23(11)
C(15)-Fe(1)-C(9)-C(10)	-169.54(11)	C(35)-Fe(2)-C(28)-C(27)	72.24(13)

C(8)-Fe(1)-C(9)-C(10)	118.26(15)	C(33)-Fe(2)-C(28)-C(27)	156.23(11)
C(6)-Fe(1)-C(9)-C(10)	37.73(10)	C(36)-Fe(2)-C(28)-C(27)	40.5(3)
C(7)-Fe(1)-C(9)-C(10)	81.40(11)	C(25)-Fe(2)-C(28)-C(27)	-82.09(11)
C(33)-Fe(2)-C(34)-C(35)	119.27(17)	C(26)-Fe(2)-C(28)-C(27)	-38.10(11)
C(36)-Fe(2)-C(34)-C(35)	37.89(13)	C(32)-Fe(2)-C(28)-C(27)	-169.38(16)
C(25)-Fe(2)-C(34)-C(35)	160.0(3)	C(24)-Fe(2)-C(28)-C(27)	-119.65(14)
C(26)-Fe(2)-C(34)-C(35)	-49.4(2)	C(34)-Fe(2)-C(28)-C(29)	-14.71(16)
C(27)-Fe(2)-C(34)-C(35)	-83.20(13)	C(35)-Fe(2)-C(28)-C(29)	-55.70(18)
C(32)-Fe(2)-C(34)-C(35)	81.75(13)	C(33)-Fe(2)-C(28)-C(29)	28.29(17)
C(24)-Fe(2)-C(34)-C(35)	-167.23(11)	C(36)-Fe(2)-C(28)-C(29)	-87.5(3)
C(28)-Fe(2)-C(34)-C(35)	-126.18(12)	C(25)-Fe(2)-C(28)-C(29)	149.97(16)
C(35)-Fe(2)-C(34)-C(33)	-119.27(17)	C(26)-Fe(2)-C(28)-C(29)	-166.04(16)
C(36)-Fe(2)-C(34)-C(33)	-81.38(13)	C(27)-Fe(2)-C(28)-C(29)	-127.94(19)
C(25)-Fe(2)-C(34)-C(33)	40.7(3)	C(32)-Fe(2)-C(28)-C(29)	62.7(2)
C(26)-Fe(2)-C(34)-C(33)	-168.62(16)	C(24)-Fe(2)-C(28)-C(29)	112.42(18)
C(27)-Fe(2)-C(34)-C(33)	157.54(11)	C(34)-Fe(2)-C(28)-C(24)	-127.12(10)
C(32)-Fe(2)-C(34)-C(33)	-37.52(11)	C(35)-Fe(2)-C(28)-C(24)	-168.12(10)
C(24)-Fe(2)-C(34)-C(33)	73.51(13)	C(33)-Fe(2)-C(28)-C(24)	-84.13(11)
C(28)-Fe(2)-C(34)-C(33)	114.56(11)	C(36)-Fe(2)-C(28)-C(24)	160.1(3)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	179.57(18)	C(25)-Fe(2)-C(28)-C(24)	37.55(9)
Fe(2)-C(27)-C(28)-C(29)	119.82(19)	C(26)-Fe(2)-C(28)-C(24)	81.54(10)
C(26)-C(27)-C(28)-C(24)	1.1(2)	C(27)-Fe(2)-C(28)-C(24)	119.65(14)
Fe(2)-C(27)-C(28)-C(24)	-58.67(11)	C(32)-Fe(2)-C(28)-C(24)	-49.7(2)
C(26)-C(27)-C(28)-Fe(2)	59.75(13)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	178.23(17)
C(25)-C(24)-C(28)-C(27)	-0.20(19)	C(28)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.8(2)
C(23)-C(24)-C(28)-C(27)	-179.33(15)	Fe(2)-C(24)-C(25)-C(26)	-59.83(13)
Fe(2)-C(24)-C(28)-C(27)	58.37(12)	C(23)-C(24)-C(25)-Fe(2)	-121.94(19)
C(35)-Fe(2)-C(25)-C(26)	-49.4(2)	C(28)-C(24)-C(25)-Fe(2)	59.07(11)
C(33)-Fe(2)-C(25)-C(26)	-167.71(12)	C(34)-Fe(2)-C(25)-C(26)	159.9(3)
C(36)-Fe(2)-C(25)-C(26)	-84.15(14)	C(25)-Fe(2)-C(35)-C(34)	-168.90(16)
C(27)-Fe(2)-C(25)-C(26)	37.14(12)	C(26)-Fe(2)-C(35)-C(34)	156.68(11)
C(32)-Fe(2)-C(25)-C(26)	-126.99(12)	C(27)-Fe(2)-C(35)-C(34)	114.03(12)
C(24)-Fe(2)-C(25)-C(26)	118.66(16)	C(32)-Fe(2)-C(35)-C(34)	-81.54(13)

C(28)-Fe(2)-C(25)-C(26)	80.95(12)	C(24)-Fe(2)-C(35)-C(34)	42.4(3)
C(34)-Fe(2)-C(25)-C(24)	41.3(3)	C(28)-Fe(2)-C(35)-C(34)	73.50(14)
C(35)-Fe(2)-C(25)-C(24)	-168.02(16)	C(34)-Fe(2)-C(35)-C(36)	118.95(18)
C(33)-Fe(2)-C(25)-C(24)	73.64(13)	C(33)-Fe(2)-C(35)-C(36)	81.16(13)
C(36)-Fe(2)-C(25)-C(24)	157.20(11)	C(25)-Fe(2)-C(35)-C(36)	-49.9(2)
C(26)-Fe(2)-C(25)-C(24)	-118.66(16)	C(26)-Fe(2)-C(35)-C(36)	-84.36(14)
C(27)-Fe(2)-C(25)-C(24)	-81.51(11)	C(27)-Fe(2)-C(35)-C(36)	-127.01(13)
C(32)-Fe(2)-C(25)-C(24)	114.36(11)	C(32)-Fe(2)-C(35)-C(36)	37.42(13)
C(28)-Fe(2)-C(25)-C(24)	-37.71(10)	C(24)-Fe(2)-C(35)-C(36)	161.3(3)
C(17)-Fe(1)-C(14)-C(18)	38.13(12)	C(28)-Fe(2)-C(35)-C(36)	-167.54(12)
C(9)-Fe(1)-C(14)-C(18)	136.1(6)	C(31)-C(30)-C(29)-C(28)	0.0(3)
C(16)-Fe(1)-C(14)-C(18)	81.92(13)	C(31)-C(30)-C(29)-C(8)#3	114.81(15)
C(10)-Fe(1)-C(14)-C(18)	-48.68(18)	C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	179.87(18)
C(15)-Fe(1)-C(14)-C(18)	119.71(17)	C(24)-C(28)-C(29)-C(30)	-1.8(2)
C(8)-Fe(1)-C(14)-C(18)	-171.98(11)	Fe(2)-C(28)-C(29)-C(30)	-86.7(2)
C(6)-Fe(1)-C(14)-C(18)	-87.65(12)	C(27)-C(28)-C(29)-C(8)#3	72.6(2)
C(7)-Fe(1)-C(14)-C(18)	-131.92(11)	C(24)-C(28)-C(29)-C(8)#3	-109.05(14)
C(18)-Fe(1)-C(14)-C(15)	-119.71(17)	Fe(2)-C(28)-C(29)-C(8)#3	166.01(9)
C(17)-Fe(1)-C(14)-C(15)	-81.58(13)	C(34)-Fe(2)-C(32)-C(33)	37.73(12)
C(9)-Fe(1)-C(14)-C(15)	16.4(7)	C(35)-Fe(2)-C(32)-C(33)	81.56(13)
C(16)-Fe(1)-C(14)-C(15)	-37.79(12)	C(36)-Fe(2)-C(32)-C(33)	119.02(18)
C(10)-Fe(1)-C(14)-C(15)	-168.39(13)	C(25)-Fe(2)-C(32)-C(33)	-126.98(12)
C(8)-Fe(1)-C(14)-C(15)	68.31(15)	C(26)-Fe(2)-C(32)-C(33)	-167.94(11)
C(6)-Fe(1)-C(14)-C(15)	152.64(11)	C(27)-Fe(2)-C(32)-C(33)	157.9(3)
C(7)-Fe(1)-C(14)-C(15)	108.37(12)	C(24)-Fe(2)-C(32)-C(33)	-84.10(13)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-0.2(2)	C(28)-Fe(2)-C(32)-C(33)	-49.2(2)
Fe(2)-C(34)-C(35)-C(36)	-59.54(15)	C(34)-Fe(2)-C(32)-C(36)	-81.29(14)
C(33)-C(34)-C(35)-Fe(2)	59.37(13)	C(35)-Fe(2)-C(32)-C(36)	-37.47(14)
C(33)-Fe(2)-C(35)-C(34)	-37.79(11)	C(33)-Fe(2)-C(32)-C(36)	-119.02(18)
C(36)-Fe(2)-C(35)-C(34)	-118.95(18)	C(25)-Fe(2)-C(32)-C(36)	113.99(13)
C(24)-Fe(2)-C(32)-C(36)	156.88(12)	C(26)-Fe(2)-C(32)-C(36)	73.04(16)
C(28)-Fe(2)-C(32)-C(36)	-168.22(16)	C(27)-Fe(2)-C(32)-C(36)	38.9(4)
C(18)-Fe(1)-C(16)-C(17)	-37.60(11)	C(6)-Fe(1)-C(8)-C(7)	-37.89(9)

C(9)-Fe(1)-C(16)-C(17)	104.07(12)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.3(2)
C(14)-Fe(1)-C(16)-C(17)	-81.37(12)	Fe(1)-C(16)-C(17)-C(18)	59.27(13)
C(10)-Fe(1)-C(16)-C(17)	64.00(14)	C(15)-C(16)-C(17)-Fe(1)	-59.56(13)
C(15)-Fe(1)-C(16)-C(17)	-119.13(17)	C(18)-Fe(1)-C(17)-C(16)	119.57(17)
C(8)-Fe(1)-C(16)-C(17)	147.29(11)	C(9)-Fe(1)-C(17)-C(16)	-91.52(12)
C(6)-Fe(1)-C(16)-C(17)	33.1(5)	C(14)-Fe(1)-C(17)-C(16)	81.64(13)
C(7)-Fe(1)-C(16)-C(17)	-177.19(12)	C(10)-Fe(1)-C(17)-C(16)	-134.64(12)
C(18)-Fe(1)-C(16)-C(15)	81.53(13)	C(15)-Fe(1)-C(17)-C(16)	37.76(12)
C(17)-Fe(1)-C(16)-C(15)	119.13(17)	C(8)-Fe(1)-C(17)-C(16)	-59.63(18)
C(9)-Fe(1)-C(16)-C(15)	-136.80(12)	C(6)-Fe(1)-C(17)-C(16)	-172.60(11)
C(14)-Fe(1)-C(16)-C(15)	37.77(12)	C(7)-Fe(1)-C(17)-C(16)	170.9(4)
C(10)-Fe(1)-C(16)-C(15)	-176.87(11)	C(9)-Fe(1)-C(17)-C(18)	148.91(11)
C(8)-Fe(1)-C(16)-C(15)	-93.58(13)	C(16)-Fe(1)-C(17)-C(18)	-119.57(17)
C(6)-Fe(1)-C(16)-C(15)	152.2(4)	C(14)-Fe(1)-C(17)-C(18)	-37.94(12)
C(7)-Fe(1)-C(16)-C(15)	-58.06(19)	C(10)-Fe(1)-C(17)-C(18)	105.79(12)
C(10)-C(9)-C(8)-C(7)	-1.41(19)	C(15)-Fe(1)-C(17)-C(18)	-81.82(13)
Fe(1)-C(9)-C(8)-C(7)	58.79(12)	C(8)-Fe(1)-C(17)-C(18)	-179.20(13)
C(10)-C(9)-C(8)-Fe(1)	-60.19(11)	C(6)-Fe(1)-C(17)-C(18)	67.83(14)
C(18)-Fe(1)-C(8)-C(9)	136.1(6)	C(7)-Fe(1)-C(17)-C(18)	51.3(5)
C(17)-Fe(1)-C(8)-C(9)	-48.40(17)	C(8)-C(9)-C(10)-C(6)	1.07(19)
C(16)-Fe(1)-C(8)-C(9)	-87.14(12)	Fe(1)-C(9)-C(10)-C(6)	-59.37(11)
C(14)-Fe(1)-C(8)-C(9)	-172.30(12)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	176.93(18)
C(10)-Fe(1)-C(8)-C(9)	38.50(10)	Fe(1)-C(9)-C(10)-C(11)	116.5(2)
C(15)-Fe(1)-C(8)-C(9)	-131.62(11)	C(8)-C(9)-C(10)-Fe(1)	60.44(12)
C(6)-Fe(1)-C(8)-C(9)	82.71(11)	C(7)-C(6)-C(10)-C(9)	-0.34(18)
C(7)-Fe(1)-C(8)-C(9)	120.60(14)	C(5)-C(6)-C(10)-C(9)	178.09(14)
C(18)-Fe(1)-C(8)-C(7)	15.5(7)	Fe(1)-C(6)-C(10)-C(9)	58.82(11)
C(17)-Fe(1)-C(8)-C(7)	-169.00(13)	C(7)-C(6)-C(10)-C(11)	-176.82(15)
C(9)-Fe(1)-C(8)-C(7)	-120.60(14)	C(5)-C(6)-C(10)-C(11)	1.6(2)
C(16)-Fe(1)-C(8)-C(7)	152.25(10)	Fe(1)-C(6)-C(10)-C(11)	-117.66(15)
C(14)-Fe(1)-C(8)-C(7)	67.09(14)	C(7)-C(6)-C(10)-Fe(1)	-59.16(11)
C(10)-Fe(1)-C(8)-C(7)	-82.11(11)	C(5)-C(6)-C(10)-Fe(1)	119.27(14)
C(15)-Fe(1)-C(8)-C(7)	107.78(11)	C(12)-C(11)-C(10)-C(9)	-177.50(18)
C(18)-Fe(1)-C(10)-C(9)	148.95(11)	C(12)-C(11)-C(10)-C(6)	-2.0(3)
-------------------------	-------------	-------------------------	-------------
C(17)-Fe(1)-C(10)-C(9)	106.18(12)	C(12)-C(11)-C(10)-Fe(1)	-86.4(2)
C(16)-Fe(1)-C(10)-C(9)	68.76(14)	C(27)-Fe(2)-C(33)-C(32)	-167.31(16)
C(14)-Fe(1)-C(10)-C(9)	-179.19(12)	C(24)-Fe(2)-C(33)-C(32)	113.92(12)
C(15)-Fe(1)-C(10)-C(9)	55.9(5)	C(28)-Fe(2)-C(33)-C(32)	157.19(11)
C(8)-Fe(1)-C(10)-C(9)	-38.17(10)	C(35)-Fe(2)-C(33)-C(34)	37.64(12)
C(6)-Fe(1)-C(10)-C(9)	-119.32(14)	C(36)-Fe(2)-C(33)-C(34)	81.58(13)
C(7)-Fe(1)-C(10)-C(9)	-81.90(11)	C(25)-Fe(2)-C(33)-C(34)	-167.88(11)
C(18)-Fe(1)-C(10)-C(6)	-91.73(11)	C(26)-Fe(2)-C(33)-C(34)	159.5(3)
C(17)-Fe(1)-C(10)-C(6)	-134.50(10)	C(27)-Fe(2)-C(33)-C(34)	-47.9(2)
C(9)-Fe(1)-C(10)-C(6)	119.32(14)	C(32)-Fe(2)-C(33)-C(34)	119.40(17)
C(16)-Fe(1)-C(10)-C(6)	-171.92(10)	C(24)-Fe(2)-C(33)-C(34)	-126.67(11)
C(14)-Fe(1)-C(10)-C(6)	-59.87(16)	C(28)-Fe(2)-C(33)-C(34)	-83.41(13)
C(15)-Fe(1)-C(10)-C(6)	175.2(4)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	1.4(2)
C(8)-Fe(1)-C(10)-C(6)	81.15(10)	Fe(2)-C(25)-C(26)-C(27)	-58.83(13)
C(7)-Fe(1)-C(10)-C(6)	37.42(9)	C(24)-C(25)-C(26)-Fe(2)	60.27(12)
C(18)-Fe(1)-C(10)-C(11)	21.28(17)	C(28)-C(27)-C(26)-C(25)	-1.6(2)
C(17)-Fe(1)-C(10)-C(11)	-21.50(17)	Fe(2)-C(27)-C(26)-C(25)	58.72(14)
C(9)-Fe(1)-C(10)-C(11)	-127.68(19)	C(28)-C(27)-C(26)-Fe(2)	-60.28(12)
C(16)-Fe(1)-C(10)-C(11)	-58.92(18)	C(34)-Fe(2)-C(26)-C(25)	-168.90(16)
C(14)-Fe(1)-C(10)-C(11)	53.1(2)	C(35)-Fe(2)-C(26)-C(25)	156.79(12)
C(15)-Fe(1)-C(10)-C(11)	-71.8(5)	C(33)-Fe(2)-C(26)-C(25)	41.1(3)
C(8)-Fe(1)-C(10)-C(11)	-165.84(16)	C(36)-Fe(2)-C(26)-C(25)	113.77(13)
C(6)-Fe(1)-C(10)-C(11)	113.00(18)	C(27)-Fe(2)-C(26)-C(25)	-120.28(16)
C(7)-Fe(1)-C(10)-C(11)	150.42(16)	C(32)-Fe(2)-C(26)-C(25)	72.86(14)
C(36)-C(32)-C(33)-C(34)	0.0(2)	C(24)-Fe(2)-C(26)-C(25)	-38.03(11)
Fe(2)-C(32)-C(33)-C(34)	-59.17(13)	C(28)-Fe(2)-C(26)-C(25)	-82.20(12)
C(36)-C(32)-C(33)-Fe(2)	59.18(15)	C(34)-Fe(2)-C(26)-C(27)	-48.6(2)
C(35)-C(34)-C(33)-C(32)	0.1(2)	C(35)-Fe(2)-C(26)-C(27)	-82.93(13)
Fe(2)-C(34)-C(33)-C(32)	59.49(13)	C(33)-Fe(2)-C(26)-C(27)	161.4(3)
C(35)-C(34)-C(33)-Fe(2)	-59.39(13)	C(36)-Fe(2)-C(26)-C(27)	-125.94(12)
C(34)-Fe(2)-C(33)-C(32)	-119.40(17)	C(25)-Fe(2)-C(26)-C(27)	120.28(16)
C(35)-Fe(2)-C(33)-C(32)	-81.76(13)	C(32)-Fe(2)-C(26)-C(27)	-166.86(11)

C(36)-Fe(2)-C(33)-C(32)	-37.83(13)	C(24)-Fe(2)-C(26)-C(27)	82.26(11)
C(25)-Fe(2)-C(33)-C(32)	72.72(14)	C(28)-Fe(2)-C(26)-C(27)	38.08(11)
C(26)-Fe(2)-C(33)-C(32)	40.1(3)	C(17)-C(16)-C(15)-C(14)	-0.1(2)
C(18)-C(14)-C(15)-C(16)	0.5(2)	Fe(1)-C(16)-C(15)-C(14)	-59.29(13)
Fe(1)-C(14)-C(15)-C(16)	59.21(13)	C(17)-C(16)-C(15)-Fe(1)	59.17(13)
C(18)-C(14)-C(15)-Fe(1)	-58.73(13)	C(17)-Fe(1)-C(7)-C(6)	19.4(5)
C(18)-Fe(1)-C(15)-C(16)	-81.67(13)	C(9)-Fe(1)-C(7)-C(6)	-81.89(10)
C(17)-Fe(1)-C(15)-C(16)	-37.67(12)	C(16)-Fe(1)-C(7)-C(6)	-172.02(13)
C(9)-Fe(1)-C(15)-C(16)	63.42(16)	C(14)-Fe(1)-C(7)-C(6)	104.94(11)
C(14)-Fe(1)-C(15)-C(16)	-119.05(17)	C(10)-Fe(1)-C(7)-C(6)	-37.69(9)
C(10)-Fe(1)-C(15)-C(16)	15.1(5)	C(15)-Fe(1)-C(7)-C(6)	149.28(10)
C(8)-Fe(1)-C(15)-C(16)	105.47(13)	C(8)-Fe(1)-C(7)-C(6)	-118.88(13)
C(6)-Fe(1)-C(15)-C(16)	-170.88(13)	C(15)-C(14)-C(18)-C(17)	-0.7(2)
C(7)-Fe(1)-C(15)-C(16)	149.97(11)	Fe(1)-C(14)-C(18)-C(17)	-59.79(13)
C(18)-Fe(1)-C(15)-C(14)	37.37(11)	C(15)-C(14)-C(18)-Fe(1)	59.14(13)
C(17)-Fe(1)-C(15)-C(14)	81.38(12)	C(15)-C(14)-C(18)-H(20)#4	-95.1
C(9)-Fe(1)-C(15)-C(14)	-177.53(11)	Fe(1)-C(14)-C(18)-H(20)#4	-154.2
C(16)-Fe(1)-C(15)-C(14)	119.05(17)	C(15)-C(14)-C(18)-C(20)#4	-90.98(14)
C(10)-Fe(1)-C(15)-C(14)	134.1(4)	Fe(1)-C(14)-C(18)-C(20)#4	-150.11(7)
C(8)-Fe(1)-C(15)-C(14)	-135.49(11)	C(16)-C(17)-C(18)-C(14)	0.6(2)
C(6)-Fe(1)-C(15)-C(14)	-51.83(18)	Fe(1)-C(17)-C(18)-C(14)	60.19(13)
C(7)-Fe(1)-C(15)-C(14)	-90.99(12)	C(16)-C(17)-C(18)-Fe(1)	-59.61(13)
C(9)-C(8)-C(7)-C(6)	1.19(18)	C(16)-C(17)-C(18)-H(20)#4	83.3
Fe(1)-C(8)-C(7)-C(6)	59.36(11)	Fe(1)-C(17)-C(18)-H(20)#4	142.9
C(9)-C(8)-C(7)-Fe(1)	-58.17(12)	C(16)-C(17)-C(18)-C(20)#4	80.85(14)
C(10)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.52(18)	Fe(1)-C(17)-C(18)-C(20)#4	140.46(8)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-178.71(16)	C(17)-Fe(1)-C(18)-C(14)	-118.62(17)
Fe(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-59.26(11)	C(9)-Fe(1)-C(18)-C(14)	-172.51(13)
C(10)-C(6)-C(7)-Fe(1)	58.74(11)	C(16)-Fe(1)-C(18)-C(14)	-81.23(13)
C(5)-C(6)-C(7)-Fe(1)	-119.46(17)	C(10)-Fe(1)-C(18)-C(14)	152.45(12)
C(18)-Fe(1)-C(7)-C(8)	-177.57(11)	C(15)-Fe(1)-C(18)-C(14)	-37.42(12)
C(17)-Fe(1)-C(7)-C(8)	138.3(4)	C(8)-Fe(1)-C(18)-C(14)	57.5(7)
C(9)-Fe(1)-C(7)-C(8)	36.99(10)	C(6)-Fe(1)-C(18)-C(14)	109.01(12)

O(16) = (1) O(7) O(9)	52 14(17)	C(7) = (1) C(10) C(14)	71.26(15)
C(16)-Fe(1)-C(7)-C(8)	-53.14(17)	C(7)-Fe(1)-C(18)-C(14)	/1.26(15)
C(14)-Fe(1)-C(7)-C(8)	-136.18(11)	C(9)-Fe(1)-C(18)-C(17)	-53.89(18)
C(10)-Fe(1)-C(7)-C(8)	81.19(11)	C(16)-Fe(1)-C(18)-C(17)	37.39(12)
C(15)-Fe(1)-C(7)-C(8)	-91.84(12)	C(14)-Fe(1)-C(18)-C(17)	118.62(17)
C(6)-Fe(1)-C(7)-C(8)	118.88(13)	C(10)-Fe(1)-C(18)-C(17)	-88.93(13)
C(18)-Fe(1)-C(7)-C(6)	63.54(13)	C(15)-Fe(1)-C(18)-C(17)	81.20(13)
C(7)-Fe(1)-C(18)-C(17)	-170.12(11)	C(8)-Fe(1)-C(18)-C(17)	176.1(6)
C(17)-Fe(1)-C(18)-H(20)#4	-74.8	C(6)-Fe(1)-C(18)-C(17)	-132.37(12)
C(9)-Fe(1)-C(18)-H(20)#4	-128.7	C(25)-Fe(2)-C(36)-C(32)	-83.76(14)
C(16)-Fe(1)-C(18)-H(20)#4	-37.4	C(26)-Fe(2)-C(36)-C(32)	-126.84(13)
C(14)-Fe(1)-C(18)-H(20)#4	43.8	C(27)-Fe(2)-C(36)-C(32)	-168.07(12)
C(10)-Fe(1)-C(18)-H(20)#4	-163.7	C(24)-Fe(2)-C(36)-C(32)	-49.6(2)
C(15)-Fe(1)-C(18)-H(20)#4	6.4	C(28)-Fe(2)-C(36)-C(32)	160.1(3)
C(8)-Fe(1)-C(18)-H(20)#4	101.3	C(34)-Fe(2)-C(36)-C(35)	-37.84(12)
C(6)-Fe(1)-C(18)-H(20)#4	152.9	C(33)-Fe(2)-C(36)-C(35)	-81.94(14)
C(7)-Fe(1)-C(18)-H(20)#4	115.1	C(25)-Fe(2)-C(36)-C(35)	156.52(12)
C(17)-Fe(1)-C(18)-C(20)#4	-71.58(15)	C(26)-Fe(2)-C(36)-C(35)	113.45(13)
C(9)-Fe(1)-C(18)-C(20)#4	-125.46(13)	C(27)-Fe(2)-C(36)-C(35)	72.21(15)
C(16)-Fe(1)-C(18)-C(20)#4	-34.18(12)	C(32)-Fe(2)-C(36)-C(35)	-119.72(19)
C(14)-Fe(1)-C(18)-C(20)#4	47.04(13)	C(24)-Fe(2)-C(36)-C(35)	-169.32(15)
C(10)-Fe(1)-C(18)-C(20)#4	-160.50(11)	C(28)-Fe(2)-C(36)-C(35)	40.3(4)
C(15)-Fe(1)-C(18)-C(20)#4	9.63(12)	C(34)-Fe(2)-C(36)-C(32)	81.87(14)
C(8)-Fe(1)-C(18)-C(20)#4	104.5(6)	C(35)-Fe(2)-C(36)-C(32)	119.72(19)
C(6)-Fe(1)-C(18)-C(20)#4	156.05(11)	C(33)-Fe(2)-C(36)-C(32)	37.77(13)
C(7)-Fe(1)-C(18)-C(20)#4	118.31(13)	C(33)-C(32)-C(36)-C(35)	-0.1(2)
C(34)-C(35)-C(36)-C(32)	0.2(2)	Fe(2)-C(32)-C(36)-C(35)	59.07(15)
Fe(2)-C(35)-C(36)-C(32)	-59.29(15)	C(33)-C(32)-C(36)-Fe(2)	-59.18(14)
C(34)-C(35)-C(36)-Fe(2)	59.46(14)		

Les transformations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

#1 -x+1,-y,-z+2 #2 x,y,z-1 #3 -x,y+1/2,-z+5/2

#4 x,y,z+1

Tableau 117: Condéplacements atories	pordonnées atomique pmiques ( $Å^2x \ 10^3$ ) da	es (x 10 <sup>4</sup> ) et paramèt ans la bipyridine <b>162</b>	tres isotropes équiva 2ab. U(eq) est défini	lents du tenseur de i comme le tiers de
la trace du tenseu	ir orthogonalisé U <sup>4</sup> .			
	X	У	Z	U(eq)
Fe(1)	6055(1)	6056(1)	7134(1)	13(1)
Cl(2)	5878(1)	305(1)	5786(1)	32(1)
N(1)	5698(1)	2818(1)	5954(1)	18(1)
C(3)	6490(1)	2145(1)	4787(1)	25(1)
C(13)	5825(1)	4074(1)	5735(1)	15(1)
C(2)	6031(1)	1922(1)	5487(1)	21(1)
C(6)	6415(1)	5792(1)	4846(1)	21(1)
C(5)	6294(1)	4435(1)	5044(1)	18(1)
C(4)	6624(1)	3422(1)	4569(1)	24(1)
C(12)	5448(1)	5099(1)	6209(1)	15(1)
C(8)	5594(1)	6443(1)	5999(1)	16(1)
C(18)	6728(1)	4938(1)	7930(1)	22(1)
C(17)	7290(1)	5294(1)	7293(1)	20(1)
C(7)	6101(1)	6766(1)	5306(1)	21(1)
C(15)	6795(1)	7186(1)	7877(1)	21(1)
C(11)	4913(1)	5066(1)	6905(1)	17(1)
C(9)	5155(1)	7229(1)	6575(1)	19(1)
C(14)	6418(1)	6110(1)	8292(1)	22(1)
C(16)	7334(1)	6682(1)	7259(1)	20(1)
C(10)	4723(1)	6385(1)	7120(1)	19(1)

# Composé 162ab: 2-Chloro-ferrocéno[h]quinoléine

 Tableau 118: Longueurs des liaisons [Å] et angles [°] dans la bipyridine 162ab et écart-types associés.

Longueurs des liaisons [Å]					
Fe(1)-C(14)	2.0333(11)	C(8)-C(7)	1.4391(15)		
Fe(1)-C(18)	2.0408(11)	C(18)-C(17)	1.4224(17)		
Fe(1)-C(15)	2.0437(11)	C(18)-C(14)	1.4282(18)		
Fe(1)-C(11)	2.0459(10)	C(18)-H(18)	0.9500		

	1		
Fe(1)-C(17)	2.0485(11)	C(17)-C(16)	1.4266(16)
Fe(1)-C(10)	2.0490(11)	С(17)-Н(17)	0.9500
Fe(1)-C(9)	2.0514(11)	C(7)-H(7)	0.9500
Fe(1)-C(16)	2.0550(11)	C(15)-C(16)	1.4236(16)
Fe(1)-C(12)	2.0624(10)	C(15)-C(14)	1.4283(17)
Fe(1)-C(8)	2.0803(10)	C(15)-H(15)	0.9500
Cl(2)-C(2)	1.7491(13)	C(11)-C(10)	1.4297(15)
Cl(2)-H(9)#1	2.8170	С(11)-Н(11)	0.9500
N(1)-C(2)	1.3126(14)	C(9)-C(10)	1.4239(16)
N(1)-C(13)	1.3548(14)	C(9)-H(9)	0.9500
C(3)-C(4)	1.376(2)	C(14)-H(14)	0.9500
C(3)-C(2)	1.3912(18)	C(16)-H(16)	0.9500
C(3)-H(3)	0.9500	С(10)-Н(10)	0.9500
C(13)-C(5)	1.4170(14)	C(5)-C(4)	1.4055(16)
C(13)-C(12)	1.4400(14)	C(4)-H(4)	0.9500
C(6)-C(7)	1.3531(18)	C(12)-C(11)	1.4296(14)
C(6)-C(5)	1.4428(17)	C(12)-C(8)	1.4409(14)
C(6)-H(6)	0.9500	C(8)-C(9)	1.4293(15)
Angles [°]			
C(14)-Fe(1)-C(18)	41.04(5)	C(18)-Fe(1)-C(12)	117.06(4)
C(14)-Fe(1)-C(15)	41.01(5)	C(15)-Fe(1)-C(12)	168.58(4)
C(18)-Fe(1)-C(15)	68.89(5)	C(11)-Fe(1)-C(12)	40.73(4)
C(14)-Fe(1)-C(11)	115.13(4)	C(17)-Fe(1)-C(12)	109.01(4)
C(18)-Fe(1)-C(11)	105.62(5)	C(10)-Fe(1)-C(12)	68.23(4)
C(15)-Fe(1)-C(11)	149.64(4)	C(9)-Fe(1)-C(12)	68.45(4)
C(14)-Fe(1)-C(17)	68.72(5)	C(16)-Fe(1)-C(12)	130.39(4)
C(18)-Fe(1)-C(17)	40.71(5)	C(14)-Fe(1)-C(8)	166.74(5)
C(15)-Fe(1)-C(17)	68.53(5)	C(18)-Fe(1)-C(8)	152.01(5)
C(11)-Fe(1)-C(17)	127.62(4)	C(15)-Fe(1)-C(8)	129.97(5)
C(14)-Fe(1)-C(10)	105.89(5)	C(11)-Fe(1)-C(8)	68.62(4)
C(18)-Fe(1)-C(10)	126.39(5)	C(17)-Fe(1)-C(8)	120.05(4)
C(15)-Fe(1)-C(10)	117.09(5)	C(10)-Fe(1)-C(8)	68.06(4)
C(11)-Fe(1)-C(10)	40.87(4)	C(9)-Fe(1)-C(8)	40.47(4)

C(17)-Fe(1)-C(10)	165.19(5)	C(16)-Fe(1)-C(8)	110.64(4)
C(14)-Fe(1)-C(9)	127.44(5)	C(12)-Fe(1)-C(8)	40.70(4)
C(18)-Fe(1)-C(9)	165.08(5)	C(2)-Cl(2)-H(9)#1	159.1
C(15)-Fe(1)-C(9)	108.41(5)	C(2)-N(1)-C(13)	116.57(10)
C(11)-Fe(1)-C(9)	68.88(4)	C(4)-C(3)-C(2)	117.26(11)
C(17)-Fe(1)-C(9)	153.32(5)	C(4)-C(3)-H(3)	121.4
C(10)-Fe(1)-C(9)	40.64(5)	C(2)-C(3)-H(3)	121.4
C(14)-Fe(1)-C(16)	68.73(5)	N(1)-C(13)-C(5)	123.03(9)
C(18)-Fe(1)-C(16)	68.64(5)	N(1)-C(13)-C(12)	119.12(9)
C(15)-Fe(1)-C(16)	40.65(5)	C(5)-C(13)-C(12)	117.82(9)
C(11)-Fe(1)-C(16)	167.06(4)	N(1)-C(2)-C(3)	126.06(12)
C(17)-Fe(1)-C(16)	40.69(5)	N(1)-C(2)-Cl(2)	116.02(10)
C(10)-Fe(1)-C(16)	151.80(5)	C(3)-C(2)-Cl(2)	117.91(9)
C(9)-Fe(1)-C(16)	119.55(5)	C(7)-C(6)-C(5)	122.25(10)
C(14)-Fe(1)-C(12)	149.64(5)	C(7)-C(8)-C(12)	120.21(10)
C(7)-C(6)-H(6)	118.9	C(9)-C(8)-Fe(1)	68.68(6)
C(5)-C(6)-H(6)	118.9	C(7)-C(8)-Fe(1)	127.95(8)
C(4)-C(5)-C(13)	117.13(11)	C(12)-C(8)-Fe(1)	68.98(5)
C(4)-C(5)-C(6)	122.35(10)	C(17)-C(18)-C(14)	107.83(10)
C(13)-C(5)-C(6)	120.52(10)	C(17)-C(18)-Fe(1)	69.94(6)
C(3)-C(4)-C(5)	119.93(11)	C(14)-C(18)-Fe(1)	69.20(6)
C(3)-C(4)-H(4)	120.0	C(17)-C(18)-H(18)	126.1
C(5)-C(4)-H(4)	120.0	C(14)-C(18)-H(18)	126.1
C(11)-C(12)-C(13)	131.73(9)	Fe(1)-C(18)-H(18)	126.4
C(11)-C(12)-C(8)	108.26(9)	C(18)-C(17)-C(16)	108.30(10)
C(13)-C(12)-C(8)	120.02(9)	C(18)-C(17)-Fe(1)	69.36(6)
C(11)-C(12)-Fe(1)	69.02(6)	Fe(1)-C(15)-H(15)	126.4
C(13)-C(12)-Fe(1)	126.29(7)	C(12)-C(11)-C(10)	107.50(9)
C(8)-C(12)-Fe(1)	70.32(6)	C(12)-C(11)-Fe(1)	70.26(6)
C(9)-C(8)-C(7)	132.35(10)	C(10)-C(11)-Fe(1)	69.68(6)
C(9)-C(8)-C(12)	107.44(9)	C(12)-C(11)-H(11)	126.2
C(16)-C(17)-Fe(1)	69.90(6)	C(10)-C(11)-H(11)	126.2
C(18)-C(17)-H(17)	125.8	Fe(1)-C(11)-H(11)	125.4

С(16)-С(17)-Н(17)	125.8	C(10)-C(9)-C(8)	108.19(9)
Fe(1)-C(17)-H(17)	126.5	C(10)-C(9)-Fe(1)	69.59(6)
C(6)-C(7)-C(8)	119.07(10)	C(8)-C(9)-Fe(1)	70.86(6)
C(6)-C(7)-H(7)	120.5	C(10)-C(9)-H(9)	125.9
C(8)-C(7)-H(7)	120.5	C(8)-C(9)-H(9)	125.9
C(16)-C(15)-C(14)	108.03(10)	Fe(1)-C(9)-H(9)	125.2
C(16)-C(15)-Fe(1)	70.10(6)	C(18)-C(14)-C(15)	107.96(10)
C(14)-C(15)-Fe(1)	69.10(6)	C(18)-C(14)-Fe(1)	69.76(6)
C(16)-C(15)-H(15)	126.0	C(15)-C(14)-Fe(1)	69.88(6)
C(14)-C(15)-H(15)	126.0	C(18)-C(14)-H(14)	126.0
C(15)-C(16)-Fe(1)	69.25(6)	C(15)-C(14)-H(14)	126.0
C(17)-C(16)-Fe(1)	69.41(6)	Fe(1)-C(14)-H(14)	125.9
C(15)-C(16)-H(16)	126.1	C(15)-C(16)-C(17)	107.88(10)
C(17)-C(16)-H(16)	126.1	C(11)-C(10)-Fe(1)	69.45(6)
Fe(1)-C(16)-H(16)	126.8	C(9)-C(10)-H(10)	125.7
C(9)-C(10)-C(11)	108.58(9)	С(11)-С(10)-Н(10)	125.7
C(9)-C(10)-Fe(1)	69.77(6)	Fe(1)-C(10)-H(10)	126.7

La transformation de symétrie utilise pour générer les atoms equivalents: #1 x,y-1,z

<b>Tableau 119 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2x \ 10^3$ ) dans la bipyridine <b>162ab</b> et écart-							
types associé	types associés.						
	<b>U</b> <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	<b>U</b> <sup>12</sup>	
Fe(1)	14(1)	13(1)	13(1)	0(1)	0(1)	0(1)	
Cl(2)	44(1)	17(1)	37(1)	-6(1)	-7(1)	5(1)	
N(1)	20(1)	16(1)	18(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)	
C(3)	22(1)	31(1)	22(1)	-11(1)	-3(1)	7(1)	
C(13)	14(1)	18(1)	13(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)	
C(2)	22(1)	19(1)	22(1)	-6(1)	-7(1)	4(1)	
C(6)	20(1)	29(1)	15(1)	2(1)	1(1)	-6(1)	
C(5)	15(1)	26(1)	13(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)	
C(4)	19(1)	37(1)	17(1)	-6(1)	1(1)	2(1)	
C(12)	15(1)	16(1)	14(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)	
C(8)	18(1)	17(1)	15(1)	2(1)	-2(1)	-1(1)	
C(18)	22(1)	22(1)	21(1)	6(1)	-5(1)	-1(1)	

**Tableau 119** • Paramètres de déplacement anisotrope ( $Å^2 \times 10^3$ ) dans la binyridine 1

C(17)	18(1)	19(1)	23(1)	0(1)	-1(1)	3(1)
C(7)	23(1)	23(1)	17(1)	5(1)	-2(1)	-5(1)
C(15)	19(1)	21(1)	23(1)	-7(1)	-4(1)	-1(1)
C(11)	15(1)	19(1)	15(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(9)	20(1)	16(1)	21(1)	0(1)	-3(1)	3(1)
C(14)	20(1)	33(1)	15(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
C(16)	16(1)	19(1)	24(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
C(10)	15(1)	23(1)	19(1)	-3(1)	0(1)	3(1)

**Tableau 120 :** Coordonnées des atomes d'hydrogène (x  $10^4$ ) et des paramètres de déplacement isotrope (Å<sup>2</sup>x  $10^3$ ) pour la bipyridine **162ab**.

······							
	X	У	Z	U(eq)			
H(3)	6703	1444	4473	30			
H(6)	6726	6008	4376	26			
H(4)	6938	3618	4098	29			
H(18)	6583	4075	8087	26			
H(17)	7586	4707	6948	24			
H(7)	6213	7650	5173	25			
H(15)	6702	8082	7992	25			
H(11)	4718	4306	7175	20			
H(9)	5151	8155	6591	23			
H(14)	6030	6163	8732	27			
H(16)	7665	7181	6890	24			
H(10)	4369	6652	7554	23			

Tableau 121 : Angles de torsion [°] dans la bipyridine 162ab et écart-types associés.					
C(2)-N(1)-C(13)-C(5)	-0.38(15)	C(11)-Fe(1)-C(12)-C(13)	-127.07(11)		
C(2)-N(1)-C(13)-C(12)	177.85(9)	C(17)-Fe(1)-C(12)-C(13)	-0.96(10)		
C(13)-N(1)-C(2)-C(3)	-0.84(17)	C(10)-Fe(1)-C(12)-C(13)	-165.43(10)		
C(13)-N(1)-C(2)-Cl(2)	178.99(8)	C(9)-Fe(1)-C(12)-C(13)	150.69(10)		
C(4)-C(3)-C(2)-N(1)	1.29(18)	C(16)-Fe(1)-C(12)-C(13)	39.59(11)		
C(4)-C(3)-C(2)-Cl(2)	-178.54(9)	C(8)-Fe(1)-C(12)-C(13)	113.36(11)		

H(9)#1-Cl(2)-C(2)-N(1)	19.1	C(14)-Fe(1)-C(12)-C(8)	165.56(8)
H(9)#1-Cl(2)-C(2)-C(3)	-161.0	C(18)-Fe(1)-C(12)-C(8)	-157.90(6)
N(1)-C(13)-C(5)-C(4)	1.04(15)	C(15)-Fe(1)-C(12)-C(8)	-38.8(2)
C(12)-C(13)-C(5)-C(4)	-177.21(9)	C(11)-Fe(1)-C(12)-C(8)	119.57(9)
N(1)-C(13)-C(5)-C(6)	-179.42(10)	C(17)-Fe(1)-C(12)-C(8)	-114.31(6)
C(12)-C(13)-C(5)-C(6)	2.33(15)	C(10)-Fe(1)-C(12)-C(8)	81.22(7)
C(7)-C(6)-C(5)-C(4)	-179.72(11)	C(9)-Fe(1)-C(12)-C(8)	37.34(6)
C(7)-C(6)-C(5)-C(13)	0.77(17)	C(16)-Fe(1)-C(12)-C(8)	-73.77(8)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.51(17)	C(11)-C(12)-C(8)-C(9)	0.71(11)
C(13)-C(5)-C(4)-C(3)	-0.54(16)	C(13)-C(12)-C(8)-C(9)	-179.35(9)
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	179.93(11)	Fe(1)-C(12)-C(8)-C(9)	-58.06(7)
N(1)-C(13)-C(12)-C(11)	-1.67(17)	C(11)-C(12)-C(8)-C(7)	-178.65(9)
C(5)-C(13)-C(12)-C(11)	176.65(10)	C(13)-C(12)-C(8)-C(7)	1.30(15)
N(1)-C(13)-C(12)-C(8)	178.40(9)	Fe(1)-C(12)-C(8)-C(7)	122.58(10)
C(5)-C(13)-C(12)-C(8)	-3.28(14)	C(11)-C(12)-C(8)-Fe(1)	58.77(7)
N(1)-C(13)-C(12)-Fe(1)	91.75(11)	C(13)-C(12)-C(8)-Fe(1)	-121.29(9)
C(5)-C(13)-C(12)-Fe(1)	-89.93(11)	C(14)-Fe(1)-C(8)-C(9)	-27.0(2)
C(14)-Fe(1)-C(12)-C(11)	45.99(11)	C(18)-Fe(1)-C(8)-C(9)	165.19(9)
C(18)-Fe(1)-C(12)-C(11)	82.52(7)	C(15)-Fe(1)-C(8)-C(9)	-69.66(8)
C(15)-Fe(1)-C(12)-C(11)	-158.3(2)	C(11)-Fe(1)-C(8)-C(9)	82.10(7)
C(17)-Fe(1)-C(12)-C(11)	126.11(6)	C(17)-Fe(1)-C(8)-C(9)	-155.84(6)
C(10)-Fe(1)-C(12)-C(11)	-38.36(6)	C(10)-Fe(1)-C(8)-C(9)	37.98(7)
C(9)-Fe(1)-C(12)-C(11)	-82.24(7)	C(16)-Fe(1)-C(8)-C(9)	-111.74(7)
C(16)-Fe(1)-C(12)-C(11)	166.65(6)	C(12)-Fe(1)-C(8)-C(9)	119.65(9)
C(8)-Fe(1)-C(12)-C(11)	-119.57(9)	C(14)-Fe(1)-C(8)-C(7)	100.8(2)
C(14)-Fe(1)-C(12)-C(13)	-81.08(12)	C(18)-Fe(1)-C(8)-C(7)	-67.03(14)
C(18)-Fe(1)-C(12)-C(13)	-44.54(10)	C(15)-Fe(1)-C(8)-C(7)	58.12(12)
C(15)-Fe(1)-C(12)-C(13)	74.6(2)	C(11)-Fe(1)-C(8)-C(7)	-150.12(11)
C(17)-Fe(1)-C(8)-C(7)	-28.06(12)	C(12)-Fe(1)-C(17)-C(18)	-109.72(7)
C(10)-Fe(1)-C(8)-C(7)	165.75(11)	C(8)-Fe(1)-C(17)-C(18)	-153.08(7)
C(9)-Fe(1)-C(8)-C(7)	127.78(13)	C(14)-Fe(1)-C(17)-C(16)	-81.71(7)
C(16)-Fe(1)-C(8)-C(7)	16.04(11)	C(18)-Fe(1)-C(17)-C(16)	-119.69(10)
C(12)-Fe(1)-C(8)-C(7)	-112.57(12)	C(15)-Fe(1)-C(17)-C(16)	-37.52(7)

C(14)-Fe(1)-C(8)-C(12)	-146.66(18)	C(11)-Fe(1)-C(17)-C(16)	172.31(6)
C(18)-Fe(1)-C(8)-C(12)	45.54(12)	C(10)-Fe(1)-C(17)-C(16)	-152.81(16)
C(15)-Fe(1)-C(8)-C(12)	170.69(6)	C(9)-Fe(1)-C(17)-C(16)	50.95(13)
C(11)-Fe(1)-C(8)-C(12)	-37.54(6)	C(12)-Fe(1)-C(17)-C(16)	130.59(7)
C(17)-Fe(1)-C(8)-C(12)	84.52(7)	C(8)-Fe(1)-C(17)-C(16)	87.23(7)
C(10)-Fe(1)-C(8)-C(12)	-81.67(6)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-2.83(17)
C(9)-Fe(1)-C(8)-C(12)	-119.65(9)	C(9)-C(8)-C(7)-C(6)	-177.38(11)
C(16)-Fe(1)-C(8)-C(12)	128.61(6)	C(12)-C(8)-C(7)-C(6)	1.79(16)
C(14)-Fe(1)-C(18)-C(17)	-119.17(10)	Fe(1)-C(8)-C(7)-C(6)	87.64(13)
C(15)-Fe(1)-C(18)-C(17)	-81.21(7)	C(14)-Fe(1)-C(15)-C(16)	119.38(10)
C(11)-Fe(1)-C(18)-C(17)	130.30(7)	C(18)-Fe(1)-C(15)-C(16)	81.39(7)
C(10)-Fe(1)-C(18)-C(17)	170.01(7)	C(11)-Fe(1)-C(15)-C(16)	166.34(8)
C(9)-Fe(1)-C(18)-C(17)	-163.52(16)	C(17)-Fe(1)-C(15)-C(16)	37.55(7)
C(16)-Fe(1)-C(18)-C(17)	-37.46(7)	C(10)-Fe(1)-C(15)-C(16)	-157.49(7)
C(12)-Fe(1)-C(18)-C(17)	88.11(7)	C(9)-Fe(1)-C(15)-C(16)	-114.21(7)
C(8)-Fe(1)-C(18)-C(17)	56.59(12)	C(12)-Fe(1)-C(15)-C(16)	-42.1(2)
C(15)-Fe(1)-C(18)-C(14)	37.96(7)	C(8)-Fe(1)-C(15)-C(16)	-74.32(8)
C(11)-Fe(1)-C(18)-C(14)	-110.52(7)	C(18)-Fe(1)-C(15)-C(14)	-37.99(7)
C(17)-Fe(1)-C(18)-C(14)	119.17(10)	C(11)-Fe(1)-C(15)-C(14)	46.96(12)
C(10)-Fe(1)-C(18)-C(14)	-70.82(8)	C(17)-Fe(1)-C(15)-C(14)	-81.82(7)
C(9)-Fe(1)-C(18)-C(14)	-44.3(2)	C(10)-Fe(1)-C(15)-C(14)	83.13(8)
C(16)-Fe(1)-C(18)-C(14)	81.72(7)	C(9)-Fe(1)-C(15)-C(14)	126.41(7)
C(12)-Fe(1)-C(18)-C(14)	-152.72(7)	C(16)-Fe(1)-C(15)-C(14)	-119.38(10)
C(8)-Fe(1)-C(18)-C(14)	175.77(8)	C(12)-Fe(1)-C(15)-C(14)	-161.5(2)
C(14)-C(18)-C(17)-C(16)	0.21(13)	C(8)-Fe(1)-C(15)-C(14)	166.30(7)
Fe(1)-C(18)-C(17)-C(16)	59.24(8)	C(13)-C(12)-C(11)-C(10)	-179.51(10)
C(14)-C(18)-C(17)-Fe(1)	-59.03(8)	C(8)-C(12)-C(11)-C(10)	0.43(11)
C(14)-Fe(1)-C(17)-C(18)	37.97(7)	Fe(1)-C(12)-C(11)-C(10)	60.00(7)
C(15)-Fe(1)-C(17)-C(18)	82.17(7)	C(13)-C(12)-C(11)-Fe(1)	120.49(11)
C(11)-Fe(1)-C(17)-C(18)	-68.01(8)	C(8)-C(12)-C(11)-Fe(1)	-59.57(7)
C(10)-Fe(1)-C(17)-C(18)	-33.1(2)	C(14)-Fe(1)-C(11)-C(12)	-156.33(6)
C(9)-Fe(1)-C(17)-C(18)	170.64(9)	C(17)-C(18)-C(14)-C(15)	-0.19(13)
C(16)-Fe(1)-C(17)-C(18)	119.69(10)	Fe(1)-C(18)-C(14)-C(15)	-59.68(8)

C(18)-Fe(1)-C(11)-C(12)	-113.54(7)	C(17)-C(18)-C(14)-Fe(1)	59.49(8)
C(15)-Fe(1)-C(11)-C(12)	171.68(8)	C(16)-C(15)-C(14)-C(18)	0.09(13)
C(17)-Fe(1)-C(11)-C(12)	-74.64(7)	Fe(1)-C(15)-C(14)-C(18)	59.60(8)
C(10)-Fe(1)-C(11)-C(12)	118.27(9)	C(16)-C(15)-C(14)-Fe(1)	-59.51(8)
C(9)-Fe(1)-C(11)-C(12)	81.09(6)	C(15)-Fe(1)-C(14)-C(18)	-119.01(10)
C(16)-Fe(1)-C(11)-C(12)	-51.7(2)	C(11)-Fe(1)-C(14)-C(18)	85.06(7)
C(8)-Fe(1)-C(11)-C(12)	37.52(6)	C(17)-Fe(1)-C(14)-C(18)	-37.67(7)
C(14)-Fe(1)-C(11)-C(10)	85.41(7)	C(10)-Fe(1)-C(14)-C(18)	127.76(7)
C(18)-Fe(1)-C(11)-C(10)	128.19(7)	C(9)-Fe(1)-C(14)-C(18)	166.90(7)
C(15)-Fe(1)-C(11)-C(10)	53.42(11)	C(16)-Fe(1)-C(14)-C(18)	-81.49(7)
C(17)-Fe(1)-C(11)-C(10)	167.09(6)	C(12)-Fe(1)-C(14)-C(18)	53.85(11)
C(9)-Fe(1)-C(11)-C(10)	-37.18(6)	C(8)-Fe(1)-C(14)-C(18)	-171.31(17)
C(16)-Fe(1)-C(11)-C(10)	-169.98(18)	C(18)-Fe(1)-C(14)-C(15)	119.01(10)
C(12)-Fe(1)-C(11)-C(10)	-118.27(9)	C(11)-Fe(1)-C(14)-C(15)	-155.92(6)
C(8)-Fe(1)-C(11)-C(10)	-80.74(7)	C(17)-Fe(1)-C(14)-C(15)	81.34(7)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	177.67(11)	C(10)-Fe(1)-C(14)-C(15)	-113.22(7)
C(12)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.58(12)	C(9)-Fe(1)-C(14)-C(15)	-74.09(8)
Fe(1)-C(8)-C(9)-C(10)	-59.83(7)	C(16)-Fe(1)-C(14)-C(15)	37.53(7)
C(7)-C(8)-C(9)-Fe(1)	-122.50(12)	C(12)-Fe(1)-C(14)-C(15)	172.86(8)
C(12)-C(8)-C(9)-Fe(1)	58.25(7)	C(8)-Fe(1)-C(14)-C(15)	-52.3(2)
C(14)-Fe(1)-C(9)-C(10)	-68.74(8)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.04(13)
C(18)-Fe(1)-C(9)-C(10)	-33.4(2)	Fe(1)-C(15)-C(16)-C(17)	-58.85(8)
C(15)-Fe(1)-C(9)-C(10)	-110.44(7)	C(14)-C(15)-C(16)-Fe(1)	58.89(8)
C(11)-Fe(1)-C(9)-C(10)	37.38(6)	C(18)-C(17)-C(16)-C(15)	-0.16(13)
C(17)-Fe(1)-C(9)-C(10)	170.90(9)	Fe(1)-C(17)-C(16)-C(15)	58.75(8)
C(16)-Fe(1)-C(9)-C(10)	-153.51(6)	C(18)-C(17)-C(16)-Fe(1)	-58.90(8)
C(12)-Fe(1)-C(9)-C(10)	81.25(7)	C(14)-Fe(1)-C(16)-C(15)	-37.86(7)
C(8)-Fe(1)-C(9)-C(10)	118.80(9)	C(18)-Fe(1)-C(16)-C(15)	-82.06(8)
C(14)-Fe(1)-C(9)-C(8)	172.46(6)	C(11)-Fe(1)-C(16)-C(15)	-147.79(18)
C(18)-Fe(1)-C(9)-C(8)	-152.23(16)	C(17)-Fe(1)-C(16)-C(15)	-119.54(10)
C(15)-Fe(1)-C(9)-C(8)	130.77(6)	C(10)-Fe(1)-C(16)-C(15)	46.15(12)
C(11)-Fe(1)-C(9)-C(8)	-81.42(6)	C(9)-Fe(1)-C(16)-C(15)	84.09(8)
C(17)-Fe(1)-C(9)-C(8)	52.11(12)	C(12)-Fe(1)-C(16)-C(15)	169.96(7)

C(10)-Fe(1)-C(9)-C(8)	-118.80(9)	C(8)-Fe(1)-C(16)-C(15)	127.96(7)
C(16)-Fe(1)-C(9)-C(8)	87.70(7)	C(14)-Fe(1)-C(10)-C(9)	129.70(7)
C(12)-Fe(1)-C(9)-C(8)	-37.55(6)	C(18)-Fe(1)-C(10)-C(9)	169.85(7)
C(14)-Fe(1)-C(16)-C(17)	81.68(7)	C(15)-Fe(1)-C(10)-C(9)	87.06(7)
C(18)-Fe(1)-C(16)-C(17)	37.47(7)	C(11)-Fe(1)-C(10)-C(9)	-120.06(9)
C(15)-Fe(1)-C(16)-C(17)	119.54(10)	C(17)-Fe(1)-C(10)-C(9)	-163.88(16)
C(11)-Fe(1)-C(16)-C(17)	-28.3(2)	C(16)-Fe(1)-C(10)-C(9)	55.21(12)
C(10)-Fe(1)-C(16)-C(17)	165.69(9)	C(12)-Fe(1)-C(10)-C(9)	-81.83(7)
C(9)-Fe(1)-C(16)-C(17)	-156.37(7)	C(8)-Fe(1)-C(10)-C(9)	-37.82(6)
C(12)-Fe(1)-C(16)-C(17)	-70.51(8)	C(14)-Fe(1)-C(10)-C(11)	-110.24(7)
C(8)-Fe(1)-C(16)-C(17)	-112.51(7)	C(18)-Fe(1)-C(10)-C(11)	-70.09(8)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	1.86(12)	C(15)-Fe(1)-C(10)-C(11)	-152.88(6)
Fe(1)-C(9)-C(10)-C(11)	-58.76(7)	C(17)-Fe(1)-C(10)-C(11)	-43.8(2)
C(8)-C(9)-C(10)-Fe(1)	60.62(7)	C(9)-Fe(1)-C(10)-C(11)	120.06(9)
C(12)-C(11)-C(10)-C(9)	-1.41(12)	C(16)-Fe(1)-C(10)-C(11)	175.27(9)
Fe(1)-C(11)-C(10)-C(9)	58.96(8)	C(12)-Fe(1)-C(10)-C(11)	38.23(6)
C(12)-C(11)-C(10)-Fe(1)	-60.37(7)	C(8)-Fe(1)-C(10)-C(11)	82.24(6)

La transformation de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents : #1 x,y-1,z

Tableau 122 :	: Longueurs des liaise dans la	ons [Å] et angles [°] et écart-ty 1 molécule 188.	pes associés
Longueurs de	es liaisons [Å]	Angle	<b>s</b> [°]
	Noyau be	nzènique externe	
C(1)-C(2)	1.397(3)	C(1)-C(2)-C(3)	119.5(2)
C(2)-C(3)	1.417(3)	C(2)-C(3)-C(4)	118.2(2)
C(3)-C(4)	1.391(3)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.4(2)
C(4)-C(4A)	1.407(3)	C(4)-C(4A)-C(9B)	118.9(2)
C(4A)-C(9B)	1.417(3)	C(4A)-C(9B)-C(1)	118.3(2)
C(9B)-C(1)	1.404(3)	C(9B)-C(1)-C(2)	121.8(2)
Noyau benzènique central			
C(4A)-C(5)	1.453(3)	C(4A)-C(5)-C(6)	122.0(3)
<u>C(5)-C(6)</u>	<u>1.345(3)</u>	C(5)-C(6)-C(6A)	120.1(2)
C(6)-C(6A)	1.423(3)	C(6)-C(6A)-C(9A)	120.4(2)
C(6A)-C(9A)	1.449(3)	C(6A)-C(9A)-C(9B)	119.3(2)

C(9A)-C(9B)	1.458(3)	C(9A)-C(9B)-C(4A)	117.8(2)
		C(9B)-C(4A)-C(5)	120.4(2)
	N	oyau Cp2	
C(6A)-C(7)	1.422(3)	C(6A)-C(7)-C(8)	108.1(2)
C(7)-C(8)	1.418(3)	C(7)-C(8)-C(9)	108.5(2)
C(8)-C(9)	1.421(3)	C(8)-C(9)-C(9A)	108.4(2)
C(9)-C(9A)	1.430(3)	C(9)-C(9A)-C(6A)	106.8(2)
		C(9A)-C(6A)-C(7)	108.1(2)
Noyau Cp1			
C(1')-C(2')	1.403(4)	C(1')-C(2')-C(3')	108.6(3)
C(2')-C(3')	1.391(4)	C(2')-C(3')-C(4')	107.8(3)
C(3')-C(4')	1.401(4)	C(3')-C(4')-C(5')	108.4(3)
C(4')-C(5')	1.395(4)	C(4')-C(5')-C(1')	107.8(3)
C(5')-C(1')	1.409(4)	C(5')-C(1')-C(2')	107.4(3)

Tableau 123 : Longueurs des liaisons [Å], angles [°] et écart-types associés dans la molécule 189			
Longueurs des liaisons [Å]		Angles [°]	
N(1)-C(2)	1.332(6)	N(1)-C(2)-C(3)	123.0(5)
C(2)-C(3)	1.380(6)	C(2)-C(3)-C(4)	119.7(5)
C(3)-C(4)	1.365(6)	C(3)-C(4)-C(4a)	119.1(5)
C(4)-C(4a)	1.403(6)	C(4)-C(4a)-C(10b)	118.5(4)
C(4a)-C(10b)	1.400(5)	C(4a)-C(10b)-N(1)	121.3(4)
C(10b)-N(1)	1.368(5)	C(10b)-N(1)-C(2)	118.5(4)

### Les voltampérogrammes cycliques obtenus à l'issue de l'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique des isomères ferrocéno-(iso)quinoléines 161a-d et 161dH<sup>+</sup>, avec le ferrocène comme référence.

## **Ferrocène**



# Isomère 161a

#### 1).Isomère 161a neutre



3) Dégradation en milieu basique (2éq de TBAOH) du reste de 161 après protonation.



# Isomère 161b

## 1) 161b neutre











3

# Isomère 161c









3) Dégradation après déprotonation en milieu basique (2éq de TBAOH)



2

# Isomère 161d

### Protonation-déprotonation réversible presque sans dégradation

#### 1) 161 neutre

### 2) 1 éq de TFA



# Isomère 161dH<sup>+</sup>

### Protonation-déprotonation réversible sans dégradation

# 1) <u>161dH</u><sup>+</sup> préparé et isolé.



Epa = 785 mV	E1/2 = 709  mV
Epc = 633  mV	ipa = 79 μA
$\Delta Ep = 152 \text{ mV}$	$ipc = 91 \mu A$

### 2) 1 éq de TBAOH : déprotonation



E1/2(/ferrocène) = 243 mV

#### 3) 2 éq de TBAOH : déprotonation



Spectres RMN du proton de l'isomère **161d** (spectre A) et celui de sa forme protonée **161dH**+ (spectre B)









**ANNEXE 10** 





### Résumé

Le squelette 4,4'-bipyridine représente une excellente plate-forme en chimie supramoléculaire et en biologie et est un intermédiaire important dans la synthèse de viologènes. Dans ce travail, nous avons développé une procédure simple pour la synthèse de dérivés 4,4'-bipyridines polyhalogénées basée sur la lithiation de dihalogénopyridines. Le mécanisme de la réaction a été étudié par l'isolement et la caractérisation de plusieurs produits secondaires obtenus à l'issue de cette réaction. La méthodologie adoptée a été ensuite appliquée à la synthèse d'une panoplie de 4,4'-bipyridines comportant des atomes de chlore, de brome et aussi d'iode. Dans certains cas, nous avons pu isoler également des bipyridines ayant une connectivité 3,4' et 2,4'. La plupart des produits synthétisés ont été caractérisés par DRX. Cette caractérisation nous a permis, d'une part, d'établir la structure des produits synthétisés et déterminer la connectivité des bipyridines polyhalogénées (4,4' ; 3,4' et 2,4'), et d'autre part, de mettre en évidence les différentes interactions intermoléculaires, notamment, des interactions halogènes spécifiques. Connaissant l'importance du motif 4,4'-bipyridine en chimie de coordination et en ingénierie cristalline, de nouveaux complexes métalliques de ces bipyridines polyhalogénées ont été préparés afin d'étudier leurs différents modes de coordination à l'aide de l'analyse DRX. Quelques 4,4'-bipyridines synthétisées ont été fonctionnalisées par couplages organométalliques croisés avec une réactivité régiosélective non évidente. Une méthodologie de double amination cyclisante d'une 4,4'-bipyridine tétrahalogénée nous a permis de synthétiser une série de nouveaux dérivés 2,7-diazacarbazoles fonctionnalisés en position N-9 par différents aryles.

Des dérivés ferrocéno-(iso)quinoléines ont été aussi synthétisés et étudiés par électrochimie dans le but de les utiliser pour la synthèses des interrupteurs moléculaires portant un motif 2,2'-bipyridine complexable.

**Mots-Clés**: Bipyridines Polyhalogénées/ Lithiation/ Interactions Halogènes/ Ferrocéno-(iso)quinoléines.