

---

## Mémoire, Partim A, COLLÉGIALITÉ

**Auteur :** p199587

**Promoteur(s) :** Delaude, Lionel

**Faculté :** Faculté des Sciences

**Diplôme :** Master en sciences chimiques, à finalité didactique

**Année académique :** 2020-2021

**URI/URL :** <http://hdl.handle.net/2268.2/17985>

---

### *Avertissement à l'attention des usagers :*

*Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.*

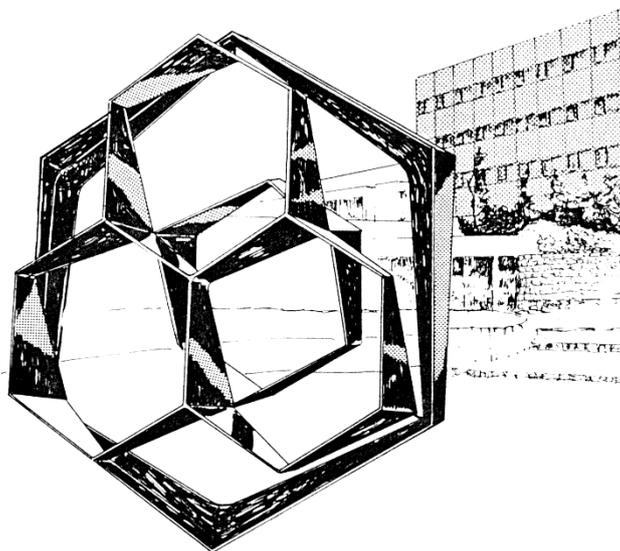
*Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.*

---

FACULTE DES SCIENCES  
Département de Chimie

Laboratoire de chimie organométallique et de catalyse homogène  
Prof. Lionel Delaude

**Synthèse et caractérisation de précurseurs de  
carbènes N-hétérocycliques dérivés de la  
thiamine et du 1,2,4-triazole**



Année académique 2021-2022

Dissertation présentée par  
Rachel Chenoy  
en vue de l'obtention du diplôme de  
Master en Sciences Chimiques

## Remerciements

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à mon promoteur, le Professeur Lionel Delaude, pour m'avoir permis de travailler au sein du Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse Homogène sur un sujet très intéressant et pour m'avoir encadrée tout au long de ce projet. Je lui adresse un grand merci pour ses conseils, son aide, ainsi que pour sa disponibilité tout au long de cette année.

Je tiens à remercier les Professeurs Christian Damblon et Bernard Pirotte ainsi que le Docteur Nedra Touj d'avoir accepté de faire partie de mon jury de mémoire et pour l'attention qu'ils porteront à ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier François Mazars, doctorant au Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse Homogène, pour son aide, ses conseils, son assistance et sa bienveillance tout au long de cette année. Ce fut très agréable de partager son bureau. J'ai vraiment apprécié nos discussions tant d'un point de vue chimique que sur des sujets de la vie quotidienne. Je ne le remercierai jamais assez pour son implication dans ce travail de recherche.

Je remercie également Nedra Touj et Mohammed Zain Aldin, chercheurs au Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse Homogène, ainsi que Jérôme Dupont, mémorant avec moi. Leur compagnie et leur bonne humeur ont largement contribué à l'atmosphère positive qui régnait dans le laboratoire au cours de cette dernière année.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes camarades de classe. Leur écoute, leur aide et leur sens de l'humour ont permis de rendre cette année de mémoire très agréable. Notre cohésion durant ces cinq années nous a permis de nous préparer pour l'avenir.

Enfin, je tiens à remercier tout mon entourage pour son soutien durant toutes ces années. J'adresse un remerciement tout particulier à ma famille et à mes parents pour m'avoir permis de réaliser des études universitaires ainsi qu'à Monsieur Stéphane Chenoy pour la relecture de ce mémoire.

## Table des matières

1. Introduction.....	5
1.1. Les carbènes N-hétérocycliques.....	5
1.1.1. Propriétés.....	5
1.1.2. Exemples et comparaisons de NHCs.....	8
1.1.3. Les adduits zwitterioniques des NHCs.....	12
1.1.4. Les adduits zwitterioniques NHC·CS <sub>2</sub> .....	12
1.2. Le thiazole.....	16
1.3. Le triazole.....	17
2. Objectifs et stratégies.....	22
3. Résultats et discussion.....	24
3.1. Les thiazoles.....	24
3.1.1. La thiamine.....	24
3.1.2. Le benzothiazole.....	25
3.1.3. Autres exemples de dérivés du thiazole.....	28
3.2. Le 1,2,4-triazole.....	31
3.2.1. Alkylation du 1,2,4-triazole sur ses positions N1 et N4.....	31
3.2.2. Méthylation du 1,2,4-triazole sur ses positions N1, N2 et N4.....	33
3.2.3. Arylation du 1,2,4-triazole sur sa position N1.....	34
3.2.4. Synthèse de zwitterions NHC·CS <sub>2</sub> dérivés d'halogénures de 1,4-dialkyl-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-ium.....	35
3.3. Synthèse de complexes de ruthénium porteurs de ligands NHC·CS <sub>2</sub> .....	39
3.4. Analyse structurale.....	44
3.4.1. Les dithiocarboxylates.....	44
3.4.2. Les complexes.....	46
3.5. Structures cristallographiques.....	49
4. Conclusion et perspectives.....	51
5. Partie expérimentale.....	53
5.1. Informations générales.....	53
5.2. Synthèse de sels de thiazolium dérivés du benzothiazole.....	53
5.3. Synthèse de sels de 1,2,4-triazolium dérivés du triazole.....	54
5.4. Synthèse de zwitterions NHC·CS <sub>2</sub> dérivés des halogénures de 1,4-dialkyl-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-ium.....	56
5.5. Synthèse de complexes Ruthénium-arène.....	57
5.5.1. Les complexes [RuCl( <i>p</i> -cymène)(S <sub>2</sub> C·NHC)]PF <sub>6</sub> .....	57
5.5.2. Les complexes [RuCl( <i>p</i> -cymène)(S <sub>2</sub> C·NHC)][RuCl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -cymène)].....	58

5.5.3.	Les complexes $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{C}\cdot\text{NHC})_3](\text{PF}_6)_2$ .....	59
6.	Références.....	61
7.	Annexe.....	65
7.1.	Spectres $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ des sels de thiazolium dérivés du benzothiazole.....	65
7.2.	Spectres $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ des sels de triazolium dérivés du 1,2,4-triazole.....	69
7.3.	Spectres $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ des zwitterions $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$ dérivés des halogénures 1,4-dialkyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium.....	76
7.4.	Spectres $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ des complexes $[\text{RuCl}(p\text{-cymène})(\text{S}_2\text{C}\cdot\text{NHC})]\text{PF}_6$ .....	81
7.5.	Spectres $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ des complexes $[\text{RuCl}(p\text{-cymène})(\text{S}_2\text{C}\cdot\text{NHC})][\text{RuCl}_3(p\text{-cymène})]$ .....	85
7.6.	Spectres $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ des complexes $\text{Ru}((\text{S}_2\text{C}\cdot\text{NHC})_3)(\text{PF}_6)_2$ .....	89
7.7.	Analyse HSQC du complexe 5b.....	93

# 1. Introduction

## 1.1. Les carbènes N-hétérocycliques

### 1.1.1. Propriétés

Les carbènes N-hétérocycliques (en anglais : N-Heterocyclic Carbenes, NHCs) sont des espèces très importantes en chimie organométallique et en catalyse homogène.<sup>1</sup> Ils sont constitués d'un carbone divalent à 6 électrons de valence faisant partie d'un hétérocycle (généralement à cinq chaînons) pouvant contenir un ou plusieurs atomes d'azote.

En 1960, Wanzlick a constaté que les carbènes N-hétérocycliques pouvaient dimériser facilement et rapidement (figure 1).<sup>2</sup> Cette propriété lui a permis de conclure que les NHCs sont trop réactionnels et instables pour être utilisables en synthèse organique. Cependant, ils peuvent être stabilisés par des métaux de transition et donc être utilisés comme ligands. De fait, en 1968, Öfele est parvenu à synthétiser les premiers complexes métalliques avec des ligands carbènes N-hétérocycliques.<sup>3</sup>

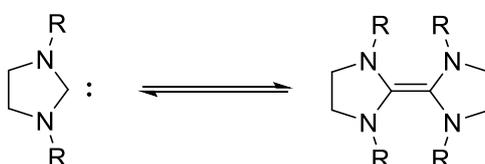


Figure 1: Équilibre de Wanzlick

En 1991, Arduengo réussit à isoler le premier carbène N-hétérocyclique libre et stable à la température ambiante, le 1,3-di(1-adamantyl)imidazol-2-ylidene (IAd). Des cristaux incolores de ce composé ont même été obtenus, ce qui a permis de déterminer leur structure par diffraction des rayons X et de confirmer leur identité. Ce carbène est stable sous atmosphère inerte mais se décompose rapidement en présence d'oxygène et d'humidité. Arduengo et al. l'ont préparé en déprotonant du chlorure de 1,3-di(1-adamantyl)imidazolium avec de l'hydruide de sodium et une quantité catalytique de DMSO dans le THF à la température ambiante (figure 2).<sup>4</sup>

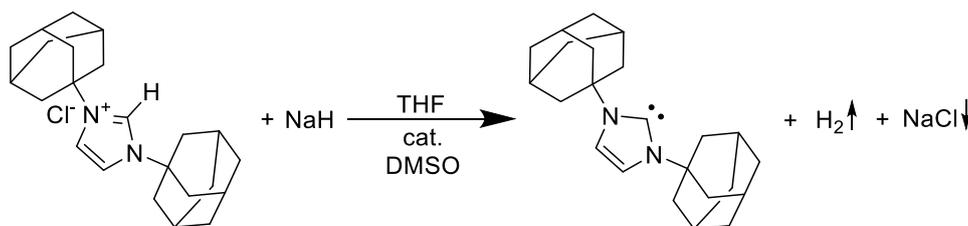


Figure 2: Synthèse du carbène 1,3-di(1-adamantyl)imidazol-2-ylidene

Au cours des trente dernières années, les NHCs se sont imposés comme ligands privilégiés en chimie organométallique et en catalyse homogène car ils se sont révélés supérieurs à de nombreux égards aux phosphines utilisées jusqu'alors. Grâce à leurs propriétés uniques, les NHCs sont de très bons ligands pour les métaux de transition quel que soit leur état d'oxydation, pour les éléments des familles principales tels que le béryllium et le lithium et aussi pour les lanthanides et les actinides.<sup>5</sup> En effet, les atomes d'azote présents sur l'hétérocycle des NHCs et les différents groupements R qui y sont liés assurent une stabilité électronique, stérique et thermodynamique.<sup>6</sup>

### ▪ Stabilité électronique

Les NHCs sont des espèces neutres. Leur stabilité remarquable est essentiellement due à la présence de deux atomes d'azote situés de part et d'autre du carbone carbénique. Ces atomes stabilisent électroniquement l'orbitale vacante  $p\pi$  du carbone carbénique par donation d'électrons de leurs orbitales pleines (figure 3a). Les NHCs sont également de puissants donneurs  $\sigma$  dépassant la capacité des phosphines ( $PR_3$ ) (figure 3b).<sup>7</sup> De plus, le pouvoir donneur des NHCs est relativement homogène contrairement à celui des phosphines. Ceci s'explique par le fait que les groupements R des NHCs se situent aux alentours du centre carbénique et n'influencent donc pas celui-ci. A contrario, les groupements R des phosphines sont directement liés au phosphore.<sup>6</sup> Des études récentes ont également montré qu'une faible rétrodonation pouvait être présente du métal vers le ligand NHC (figure 3c). Elle est principalement due à la saturation en électrons de l'orbitale vacante du ligand NHC. De plus, elle contribue à la stabilité du centre métallique.<sup>6</sup> Ainsi, contrairement aux autres carbènes, les NHCs sont des espèces riches en électrons et nucléophiles.

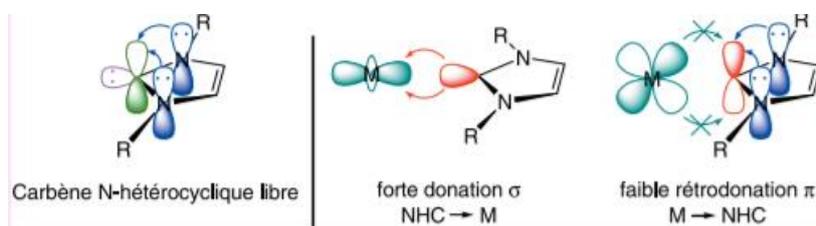


Figure 3: Illustrations de (a) la donation d'électrons des orbitales pleines situées sur les atomes d'azote vers l'orbitale vacante  $p\pi$  du carbone carbénique ; (b) la donation  $\sigma$  du carbène vers le métal ; (c) la rétrodonation du métal vers le ligand NHC

### ▪ Stabilité stérique

L'encombrement stérique induit par les groupements R présents sur les atomes d'azote stabilise cinétiquement le carbène en jouant le rôle de bouclier.<sup>8</sup> En effet, contrairement à ce qui est observé dans les phosphines, ces groupements R sont dirigés vers le métal. La nature du groupement R influence non seulement la forme du ligand mais aussi son encombrement stérique et donc sa coordination au métal. L'orientation des groupements R assure un effet répulsif vis-à-vis des autres ligands présents dans la sphère de coordination du métal. De par leur forme anisotrope, les NHCs ne peuvent pas être caractérisés par l'angle de cône utilisé habituellement pour les phosphines. A la place, un paramètre stérique appelé le pourcentage de volume occupé (%Vocc) a été défini par l'équipe de Nolan pour quantifier l'encombrement des carbènes (figure 4).<sup>9,10</sup>



Figure 4: Illustration de l'angle de cône des phosphines et de la sphère du %Vocc des NHCs

Le %Vocc correspond à la fraction du volume d'une sphère de 3 Å de rayon centrée sur le métal occupé par les atomes du ligand.<sup>11</sup> La liaison M–L est fixée à 2 Å pour tous les ligands. Le tableau 1 reprend les valeurs de %Vocc pour différents ligands. Il montre que les carbènes N-hétérocycles possèdent un encombrement stérique plus important que les phosphines.<sup>6</sup>

Ligand	% Vocc
IMes	26
SIMes	27
IPr	29
SIPr	30
IAd	37
ICy	23
PPh <sub>3</sub>	22
P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub>	30

#### ▪ Stabilité thermodynamique

Les carbènes N-hétérocycliques forment des liaisons très fortes avec les métaux de transition. Ceci explique la résistance des complexes M–NHC vis-à-vis de l'humidité, de l'oxygène et des températures élevées ce qui est de bon augure en vue de leur utilisation en catalyse. Il existe trois représentations formelles de la liaison métal-carbène pour les complexes porteurs de ligands NHC (figure 5). Généralement, ceux-ci sont dessinés avec une liaison simple au métal. Cependant, la première représentation reste la plus correcte puisque le ligand n'est pas un alkyle anionique et ne possède pas d'atome d'hydrogène sur le carbone lié au métal.<sup>1</sup> La représentation avec une liaison double correspond aux alkylidènes de Schrock où la très forte rétrodonation du métal vers le ligand conduit à une force de liaison très grande.

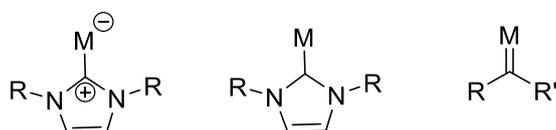
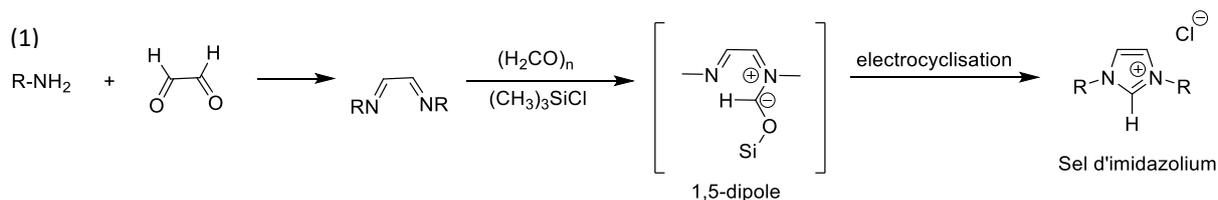


Figure 5: Représentations formelles de la liaison métal-carbène dans les complexes

Généralement, les NHCs sont obtenus par déprotonation de sels d'imidazolium ou d'imidazolinium avec une base forte. La réaction conduit respectivement à la formation d'imidazol-2-ylidènes ou d'imidazolin-2-ylidènes. Afin de synthétiser un sel d'imidazolium aromatique symétrique (figure 6, équation 1), la première étape consiste en une condensation entre le glyoxal et deux équivalents d'une amine (R-NH<sub>2</sub>). La diimine intermédiaire obtenue est cyclisée avec du paraformaldéhyde en présence de chlorure de triméthylsilyle.<sup>12</sup> Pour synthétiser un sel d'imidazolinium symétrique (figure 6, équation 2), la première étape est la même que pour le sel d'imidazolium mais, dans ce cas, la diimine intermédiaire est réduite en un sel de diaminium par NaBH<sub>4</sub> en présence d'un acide (HCl). Ce deuxième intermédiaire est traité avec de l'orthoformiate de triéthyle pour donner un sel d'imidazolinium.<sup>4</sup>



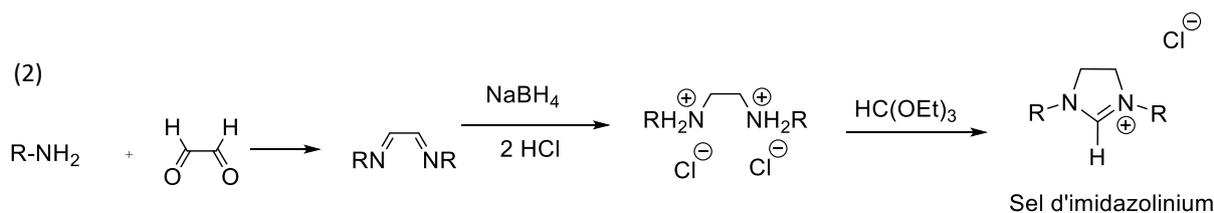


Figure 6: Synthèse d'un sel d'imidazolium (1) et d'un sel d'imidazolium (2)

### 1.1.2. Exemples et comparaisons de NHCs

Par définition, les carbènes N-hétérocycliques sont des composés comportant un centre carbénique faisant partie d'un hétérocycle contenant au moins un atome d'azote. Plusieurs classes de carbènes répondent à ces critères et sont illustrées à la figure 7.<sup>13</sup> La plupart des NHCs étudiés jusqu'à présent sont des dérivés de l'imidazole, du triazole ou du thiazole.<sup>5</sup> Parmi les carbènes N-hétérocycliques à base d'imidazole, les dérivés d'imidazol-2-ylidène ont été les premiers étudiés.<sup>1</sup> Leur centre carbénique se situe entre les deux atomes d'azote d'un hétérocycle aromatique. Ce type de NHC a fait l'objet de nombreuses recherches et est utilisé dans de multiples applications catalytiques, telles que les réactions de couplage. Les dérivés de l'imidazolin-2-ylidène illustrent la deuxième classe des NHCs à base d'imidazole et sont les analogues saturés des imidazol-2-ylidène. Bien que les deux familles soient apparentées, elles diffèrent légèrement par leur réactivité. Les imidazolin-2-ylidènes sont notamment utilisés comme ligands dans des complexes de ruthénium actifs en métathèse des oléfines. Les carbènes stables dérivés du thiazole ou du triazole ont été moins étudiés que leurs homologues à base d'imidazole mais ils se sont avérés des intermédiaires précieux pour divers processus catalytiques organiques ou organométalliques. Les thiazol-2-ylidènes ont été largement utilisés en organocatalyse bien que l'obtention d'un carbène libre ne soit pas toujours chose facile. Les triazol-5-ylidènes sont des hétérocycles aromatiques à cinq chaînons dont trois sont des atomes d'azote.<sup>13</sup>

Du point de vue structurel, pour une classe de NHCs donnée, chaque composé diffère par ses groupements R situés sur les azotes en position 1 et 3. Ces groupements peuvent être identiques ( $R_1 = R_2$ ) ou pas ( $R_1 \neq R_2$ ). De plus, il est possible d'ajouter des substituants sur les positions 4 et 5 de l'hétérocycle.

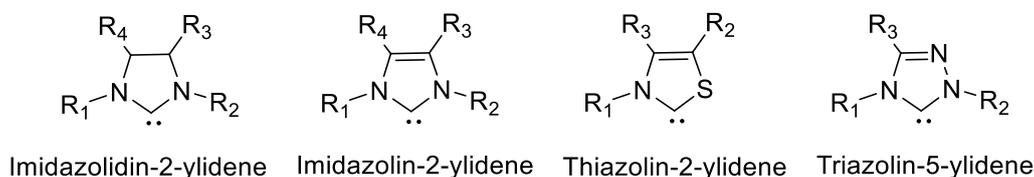


Figure 7: Structure des NHC les plus connus

Trois classes structurelles peuvent être distinguées selon la position du centre carbénique des NHCs: les NHCs normaux (nNHC) tels que les imidazol-2-ylidènes, les NHCs anormaux (aNHC) plus communément appelés les carbènes mésoioniques (MICs) tels que les carbènes dérivés du 1,2,3-triazole, et les espèces appelées NHCs distants où le carbone carbénique n'est pas adjacent à un atome d'azote. Les carbènes anormaux se différencient des carbènes normaux par le fait qu'aucune forme de résonance mésomère ne peut être dessinée sans obtenir un carbène avec une charge additionnelle.<sup>14</sup> En outre, les carbènes anormaux ne dimérisent pas contrairement aux nNHCs classiques qui peuvent

former des dimères de Wanzlick (cf. figure 1). Cette deuxième propriété facilite leur stockage et leur isolement puisqu'elle mène à des répulsions stériques très faibles.<sup>11</sup>

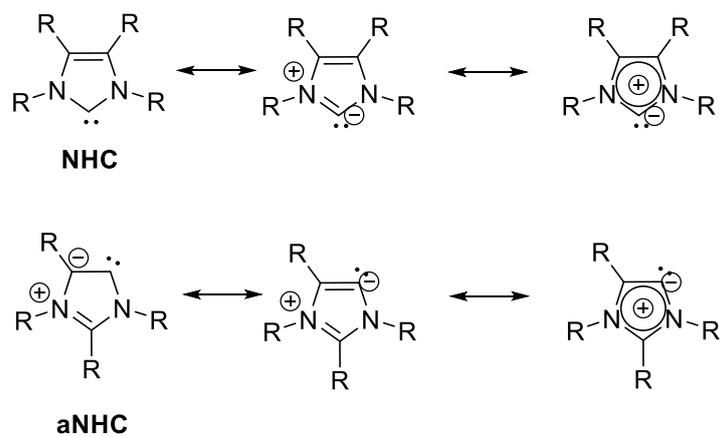


Figure 8: Illustration des différentes formes de résonance des NHCs et aNHCs

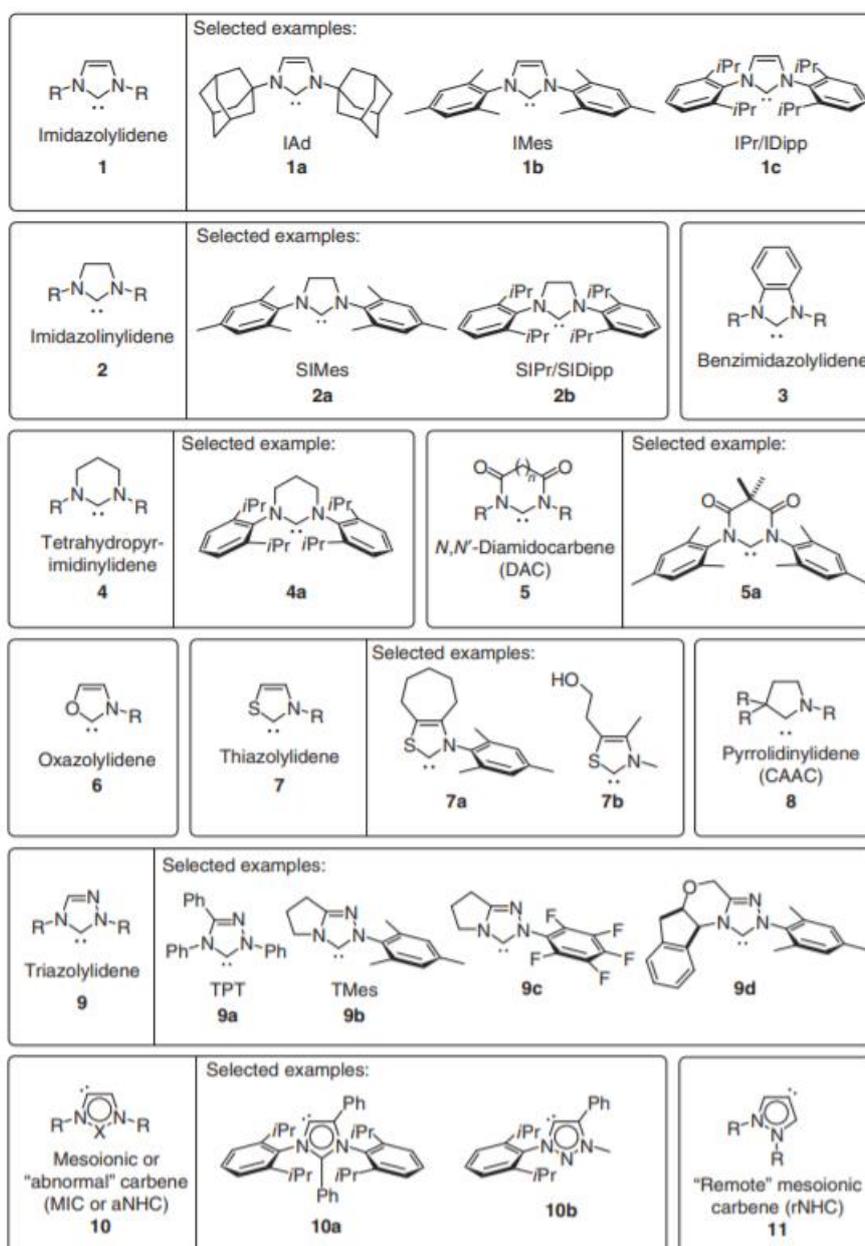


Figure 9: illustration de différentes classes de NHC

Du point de vue électronique, les NHCs peuvent être classés selon les valeurs de leur pKa et de leur paramètre électronique de Tolman (TEP). Les valeurs de pKa correspondant à une classe de sels d'azolium fournissent des informations sur les propriétés électroniques des carbènes correspondants. En effet, le pKa des NHC varie entre 16 et 29. Sachant que l'échelle des pKa est logarithmique, cette plage de pKa est très large. De plus, puisque les carbènes N-hétérocycliques sont majoritairement obtenus en déprotonant un sel d'azolium, il est nécessaire de connaître les différentes gammes de pKa de chaque carbène dans le but de choisir la base la plus appropriée. En comparant les valeurs de pKa des différents carbènes précarbéniques (figure 10),<sup>13</sup> on observe que les sels de thiazolium ont un pKa de 19,5 inférieur à celui des sels d'imidazolium (pKa = 22). De plus, l'ajout d'un troisième atome d'azote électronégatif dans l'hétérocycle provoque une diminution du pKa supplémentaire et rend les sels de triazolium nettement plus acides (pKa = 16,8) que ceux d'imidazolium. Ainsi, l'acidité accrue des sels

dérivés du thiazole et du triazole par rapport aux sels d'imidazolium signifie que la déprotonation pour la formation du carbène peut être réalisée avec des bases plus faibles.<sup>13</sup>

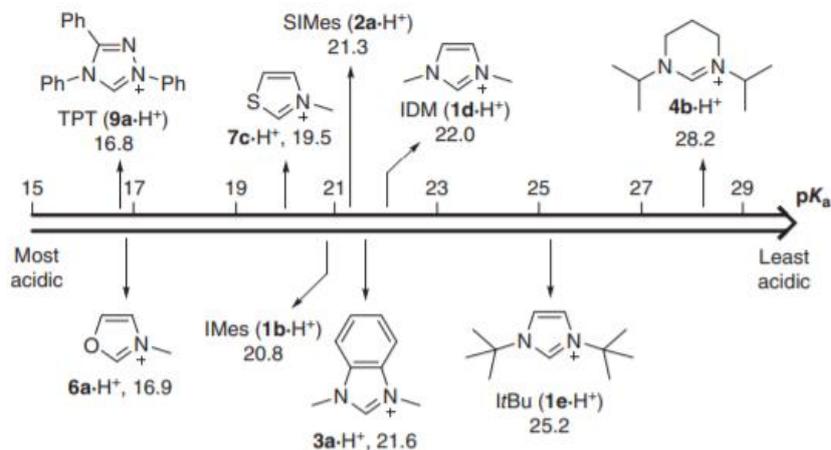


Figure 10: Echelle illustrant les valeurs de pKa pour différentes classes de NHC

Un second paramètre couramment utilisé pour estimer les propriétés électroniques des carbènes est le paramètre électronique de Tolman. Ce paramètre développé en 1977 par Tolman traduit l'aptitude des ligands phosphines ou NHCs à donner des électrons dans des complexes de métaux de transition carbonylés. Un ligand NHC qui donne des électrons augmente la densité électronique autour du métal et permet à ce dernier d'effectuer une rétrodonation électronique vers l'orbitale antiliante  $\pi^*$  d'un ligand C=O. Ce phénomène renforce la liaison métal-carbone et diminue l'ordre de liaison effectif du ligand carbonyle. La force de la liaison C≡O correspond à la constante de force de la liaison  $k$  dans la loi de Hooke : quand cette valeur diminue, la fréquence mesurée diminue également. Ceci est illustré par une plus faible fréquence de vibration de la liaison C≡O (également appelée TEP) dans le spectre infrarouge du complexe. Par conséquent, plus la donation électronique d'un ligand NHC est grande, plus la fréquence de vibration diminue et plus faible est le paramètre TEP. La figure 11 illustre le paramètre TEP exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  de plusieurs classes de NHCs.<sup>13</sup> Concernant les carbènes à cinq chaînons, on observe que le passage d'un atome d'azote électro-négatif sur le cycle à deux pour l'imidazolylidène puis à trois pour les 1,2,4-triazolylidènes augmente le TEP. De plus, les thiazolylidènes ont aussi des TEP plus élevés que les imidazolylidènes correspondants.<sup>13</sup>

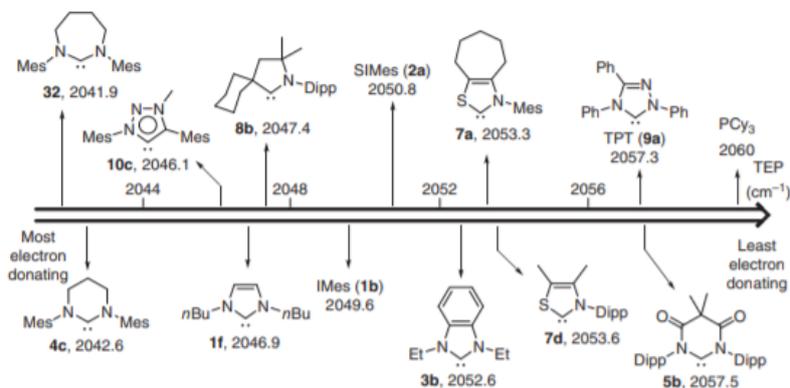


Figure 11: Echelle illustrant les valeurs de TEP pour différentes classes de NHCs

### 1.1.3. Les adduits zwitterioniques des NHCs

Au Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse Homogène, les NHCs sont coordonnés à un métal de transition de deux manières différentes: soit directement par le centre carbénique (figure 13a), soit par des hétéroatomes après leur transformation en adduits zwitterioniques (figure 13b). Un zwitterion est un composé possédant un même nombre de charges de signes opposés, portées sur des atomes non adjacents. C'est donc un composé électriquement neutre. Dans la nature, on trouve de nombreux zwitterions. Par exemple, les acides aminés peuvent exister sous forme zwitterionique car ils possèdent une fonction ammonium et une fonction carboxylate à pH 7.

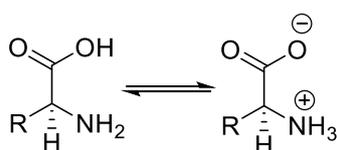


Figure 12: Formation d'acides aminés zwitterioniques

Les adduits zwitterioniques des NHCs peuvent être obtenus par attaque nucléophile d'un électrophile approprié. Les électrophiles de type X–Y tels que les halogènes, boranes, ... conduisent à des ylures (figure 13a) tandis que les électrophiles de type X=C=Y tels que les allènes, les cétènes ou les hétéroallènes donnent des bétaines (figure 13b). Les ylures et les bétaines présentent chacun un cation onium situé sur l'hétérocycle. Ils diffèrent par leur charge négative. L'ylure possède une résonance d'ylène non chargée tandis que la bétaine ne peut être représentée sans charge formelle. Dans le cadre de ce travail, nous nous concentrerons sur la formation des bétaines à partir de NHCs et de disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>).<sup>5</sup>

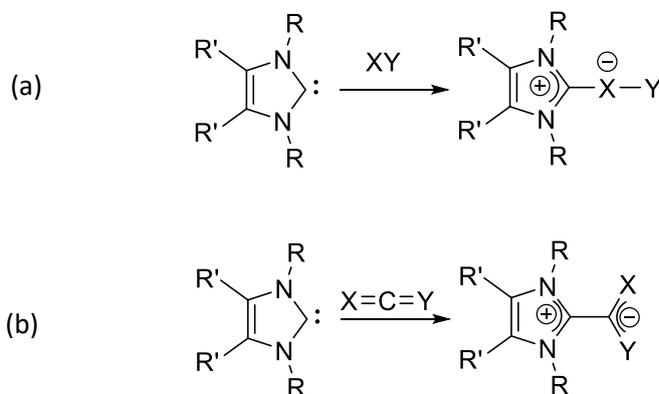


Figure 13: Synthèse d'ylures (a) et de bétaines (b) à partir de NHCs

### 1.1.4. Les adduits zwitterioniques NHC·CS<sub>2</sub>

Les bétaines NHC·CS<sub>2</sub> sont des composés ioniques stables qui cristallisent aisément ce qui permet de déterminer leur structure moléculaire par diffraction des rayons X. Une telle analyse permet d'obtenir des informations précieuses sur les propriétés électroniques et stériques de ces composés.<sup>5</sup>

#### ▪ Propriétés électroniques

L'analyse cristallographique des zwitterions NHC·CS<sub>2</sub> montre que l'hétérocycle central est presque perpendiculaire à l'unité dithiocarboxylate et des angles de torsion variant entre 72° et 115° sont observés pour le dièdre N1–C2–C6–S7 en fonctions des substituants présents sur les atomes d'azote (figure 15). De plus, la longueur des deux liaisons C–S est identique. Cela implique que la charge

négative est répartie de façon égale entre les deux atomes de soufre. La distance entre la partie onium et l'anion, c'est-à-dire la distance C2–C6 (1,5 Å) est plus longue que la distance normale d'une liaison C=C double (1,3 Å) et correspond à une liaison simple. Cette conformation orthogonale entre CS<sub>2</sub><sup>-</sup> et N<sub>2</sub>C<sup>+</sup> explique le mauvais échange électronique entre la fraction onium positive et l'unité dithiocarboxylate négative. Elle serait due à des interactions coulombiennes attractives entre le carbone C2 de l'imidazolium et la paire d'électrons présente sur les atomes de soufre.<sup>15</sup> La charge négative répartie sur les deux atomes de soufre leur confère un pouvoir nucléophile: les zwitterions NHC·CS<sub>2</sub> sont des précurseurs directs de dithioesters puisqu'ils peuvent être impliquée dans des mécanismes de substitution nucléophile (Figure 14).<sup>15</sup>

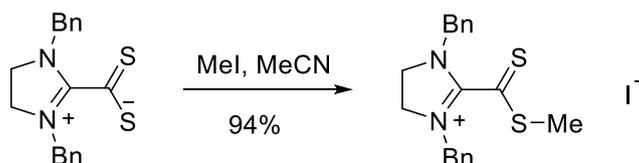


Figure 14: Synthèse de dithioesters à partir d'adduits zwitterioniques NHC·CS<sub>2</sub>

#### ▪ Propriétés stériques

La présence de substituants volumineux comme des groupes 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényle) ou 1,3-bis(2,6-diisopropylphényle), sur les atomes d'azote contribue également à stabiliser par effet stérique la conformation orthogonale de CS<sub>2</sub><sup>-</sup> et N<sub>2</sub>C<sup>+</sup>.<sup>165</sup>

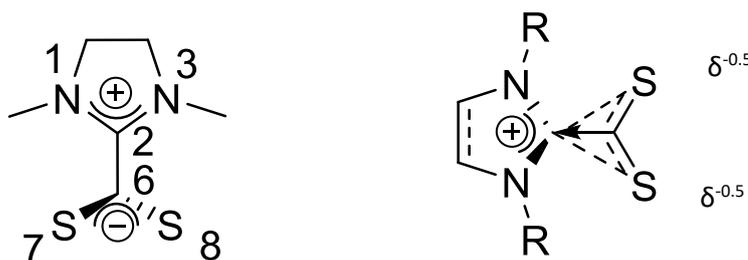


Figure 15: Illustration de l'orthogonalité des zwitterions NHC·CS<sub>2</sub>

Parmi les nombreuses réactions d'adduits NHC·CS<sub>2</sub> qui ont déjà été étudiées, aucune ne comprend la reformation du carbène N-hétérocyclique libre, ce qui prouve bien la stabilité de ces adduits. La réactivité des NHC·CS<sub>2</sub> est guidée par la présence d'une base de Lewis située sur le groupe CS<sub>2</sub> et d'un centre acide de Lewis dans l'hétérocycle.

Plusieurs voies de synthèse sont disponibles pour préparer des zwitterions NHC·CS<sub>2</sub> à partir de divers précurseurs de NHCs. La première à avoir été étudiée fut le clivage d'une ènetétramine avec du disulfure de carbone pour isoler le 1,3 diéthylimidazolium-2-dithiocarboxylate (SI<sub>Et</sub>-CS<sub>2</sub>) (figure 16, voie A).<sup>17</sup> La procédure a ensuite été étendue à d'autres dimères. Malheureusement, cette technique se limite aux NHCs qui dimérisent facilement, ce qui exclut les dérivés aromatiques de type imidazol-2-ylidène et les hétérocycles plus saturés avec des substituants volumineux sur leurs atomes d'azote.<sup>18</sup> La réduction de thiourées cycliques en présence de potassium est une alternative à la déprotonation de sels d'azolium pour former des NHC qui sont par la suite convertis en bétaines NHC·CS<sub>2</sub> (figure 16, route B).<sup>19</sup> Cette procédure peut être appliquée aux dérivés de l'imidazol-2-ylidène avec de petites chaînes alkyle sur leurs atomes d'azote. La stratégie la plus pratique et la plus générale pour obtenir des bétaines NHC·CS<sub>2</sub> consiste à déprotoner des sels d'azolium en présence de base forte, suivie de l'addition de CS<sub>2</sub>, soit en one-pot, soit après l'isolement des NHC libres (figure 16, route C).<sup>19</sup> En effet,

un large choix de sels d'imidazolium, de benzimidazolium ou d'imidazolinium avec différents substituants aliphatiques ou aromatiques sur leur hétérocycle sont disponibles.<sup>20</sup> Cependant, d'autres méthodes ont également été employées pour la synthèse de zwitterions NHC·CS<sub>2</sub>. Par exemple, une pyrolyse sous vide de l'adduit méthanolique du triazolylidène d'Enders ou une thermolyse de deux adduits chloroformiques en présence de CS<sub>2</sub> ont conduit aux sels internes NHC·CS<sub>2</sub> correspondants (Figure 16, voies D et E).<sup>19</sup> De plus, une nouvelle voie de synthèse utilisant du cyclooctasoufre S<sub>8</sub> et de la morpholine C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO comme base peut être utilisée pour synthétiser les zwitterions NHC·CS<sub>2</sub> (figure 16, voie F).<sup>21</sup>

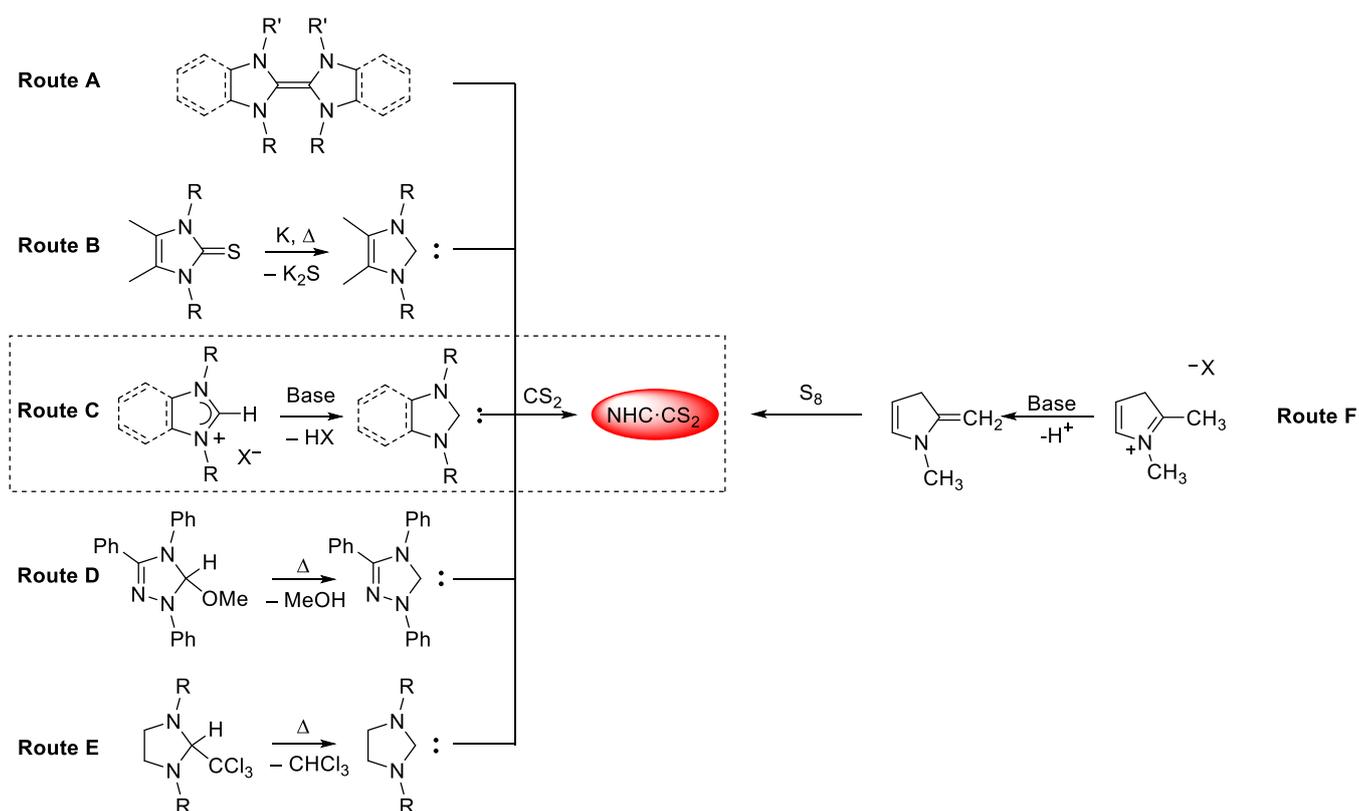


Figure 16: Différentes voies de synthèse des zwitterions NHC·CS<sub>2</sub>

Les différentes méthodes présentées ci-dessus possèdent plusieurs inconvénients. Elles nécessitent l'utilisation de conditions strictement inertes pour préserver les carbènes qui sont sensibles à l'air et à l'humidité. Par conséquent, les réactions sont généralement réalisées selon les techniques de Schlenk dans des solvants séchés et dégazés, ce qui nécessite une instrumentation et un savoir-faire conséquents. De plus, l'utilisation de bases organiques fortes et de solvants secs a un coût non-négligeable. Une méthode expérimentale simple et directe pour pallier ces inconvénients a été mise au point récemment au Laboratoire de Chimie Organométallique et Catalyse Homogène.<sup>22</sup>

Elle permet d'obtenir les composés souhaités avec un minimum de précautions et de complications. Cette procédure implique un mécanisme associatif faisant intervenir le disulfure de carbone et du carbonate de césium comme base inorganique faible et inoffensive. Cette base ne possède pas la force nécessaire pour déprotoner les sels d'azolium utilisés comme substrats.

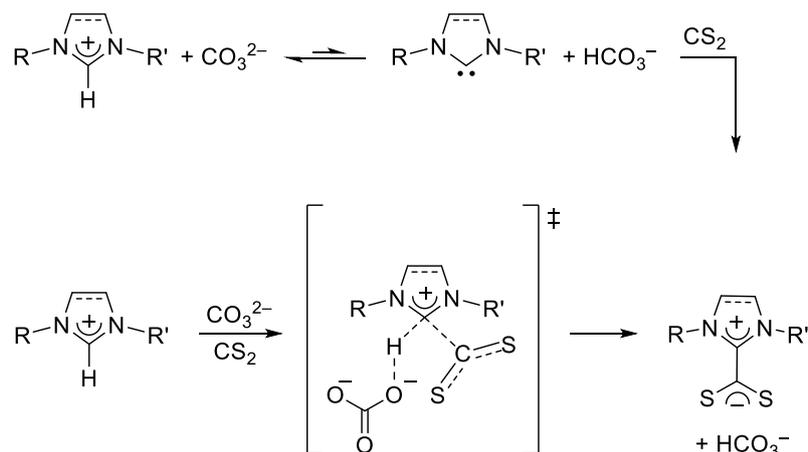


Figure 17: Chemins de réaction dissociatifs (en haut) et associatifs (en bas) pour la synthèse de zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> à partir de sels d'azolium précurseurs Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et CS<sub>2</sub>

De nombreux complexes de métaux de transition présentant des ligands NHC-CS<sub>2</sub> monodentés, bidentés chélateurs, bidentés pontants ou sous forme d'aggrégats bimétalliques ont été décrits dans la littérature.<sup>22</sup> Ces différents modes de coordination sont illustrés à la figure 18. La chélation du groupement dithiocarboxylate est la plus fréquente. Elle permet de stabiliser les complexes tant d'un point de vue cinétique que thermodynamique. En effet, lorsque l'un des atomes de soufre se dissocie, il reste proche du métal et aura une forte probabilité de se recoordonner avant qu'un autre ligand ne prenne sa place. De plus, en liant deux ligands donneurs, la force entropique qui incite à la dissociation du ligand est supprimée.<sup>1</sup>

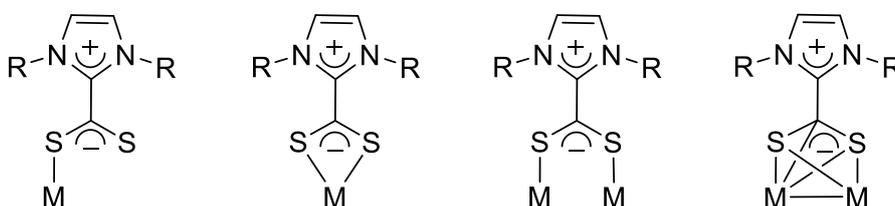


Figure 18: Différents modes de coordination des zwitterions NHC-CS<sub>2</sub>

Bien que les carbènes N-hétérocycliques soient amplement étudiés et utilisés comme ligands pour les complexes métalliques, la chimie organométallique des adduits NHC-CS<sub>2</sub> reste encore peu explorée. Toutefois, plusieurs études ont montré que l'adduit 1,3-diméthylimidazolium-2-dithiocarboxylate peut former des complexes stables à base de métaux de transition (figure 19).<sup>23,5</sup>

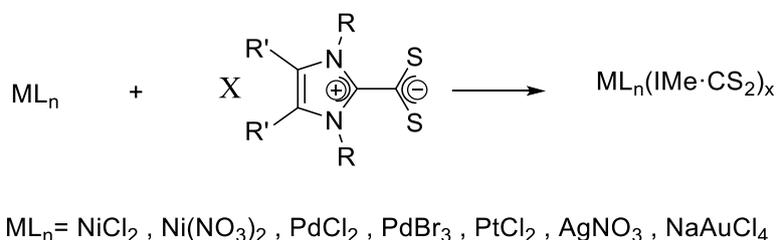


Figure 19: Complexation des adduits NHC-CS<sub>2</sub> à partir de métaux de transitions

De plus, plusieurs études ont pu déterminer un certain nombre de propriétés des adduits NHC-CS<sub>2</sub>. Parmi celles-ci, on retrouve la conductivité électrique, la susceptibilité magnétique, la voltamétrie cyclique. Cependant, la structure du complexe métallique et le mode de liaison du ligand NHC-CS<sub>2</sub>

restent basés sur des hypothèses. En 2009, Monsieur Delaude et ses collaborateurs permettent de répondre à ces hypothèses en étudiant la chimie des imidazol(in)ium-2-dithiocarboxylates. Ainsi, en traitant ces imidazoles par le dimère  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})]$  et l'hexafluorophosphate de potassium, des complexes cationiques  $[\text{RuCl}(p\text{-cymène})(\text{NHC}\cdot\text{CS}_2)]\text{PF}_6$  sont obtenus. La partie dithiocarboxylate joue le rôle de ligand chélatant (figure 20).<sup>24 5</sup>

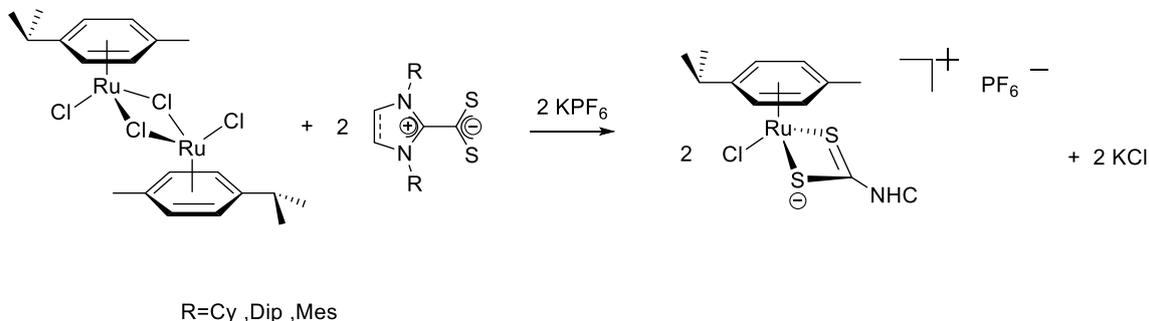


Figure 20: Formation de complexes cationiques  $[\text{RuCl}(p\text{-cymène})(\text{NHC}\cdot\text{CS}_2)]\text{PF}_6$  à partir de zwitterions dérivés de l'imidazole

## 1.2. Le thiazole

Le thiazole est un hétérocycle doublement insaturé à cinq chaînons contenant un atome de soufre et un atome d'azote. De formule brute  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$ , il possède une aromaticité élevée due à la délocalisation d'une paire d'électrons du soufre à travers l'hétérocycle. Selon les règles de l'IUPAC, le numéro des différentes positions de cet hétérocycle est déterminé en attribuant le numéro 1 à l'atome de soufre. Le numéro 2 correspond au carbone entre l'azote et le soufre pour que le numéro 3 soit attribué à l'atome d'azote (figure 21). Le thiazole est un liquide inflammable jaune pâle dont l'odeur est semblable à celle de la pyridine. Il possède un point d'ébullition de 116-118 °C, un pKa de 2,5 et un moment dipolaire de 1,61 D. Il est soluble dans l'éther et l'alcool mais est très peu soluble dans l'eau. Du point de vue de sa réactivité, le thiazole possède trois sites qui favorisent une réaction électrophile: le soufre, l'azote et le carbone en position 5. Le C2, lui, permet de réaliser une attaque nucléophile.<sup>25</sup>

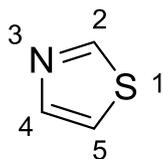


Figure 21: Structure du thiazole

Le motif thiazole est présent dans de nombreux composés d'origine naturelle ou synthétique qui présentent une activité pharmacologique élevée, comme par exemple des agents anticancéreux, anti-leucémiques, anti-inflammatoires, antiviraux, antifongiques, antirhumatismaux, antiparasitaires ou immunomodulateurs. La vitamine B1, aussi connue sous le nom de thiamine, comporte un cycle thiazole lié à la 2-méthylpyrimidine-4-amine. La néobacillamide A ou la bacillamide C possèdent également un cycle de thiazole et ont un pouvoir anti-cancéreux.<sup>25</sup>

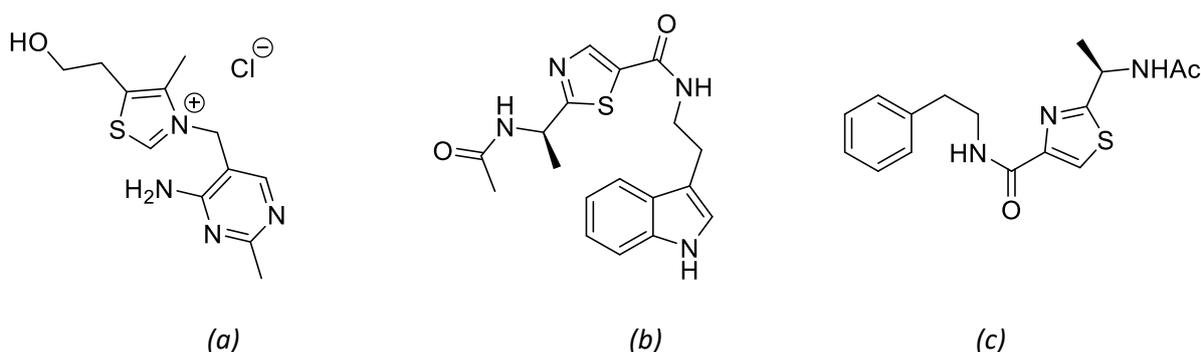


Figure 22: Structure de (a) la thiamine; (b) la bacillamide C ; (c) la néobacillamide A

Diverses méthodes de synthèse du thiazole et de ses dérivés ont été rapportées dans la littérature. La première a été publiée en 1887 par Hantzsch. Cette synthèse vise à faire réagir une  $\alpha$ -halocétone ou un aldéhyde avec un thioamide. Plusieurs dérivés du thiazole ont également pu être synthétisés avec du dithiocarbonate à la place d'un thiamide.<sup>25</sup>

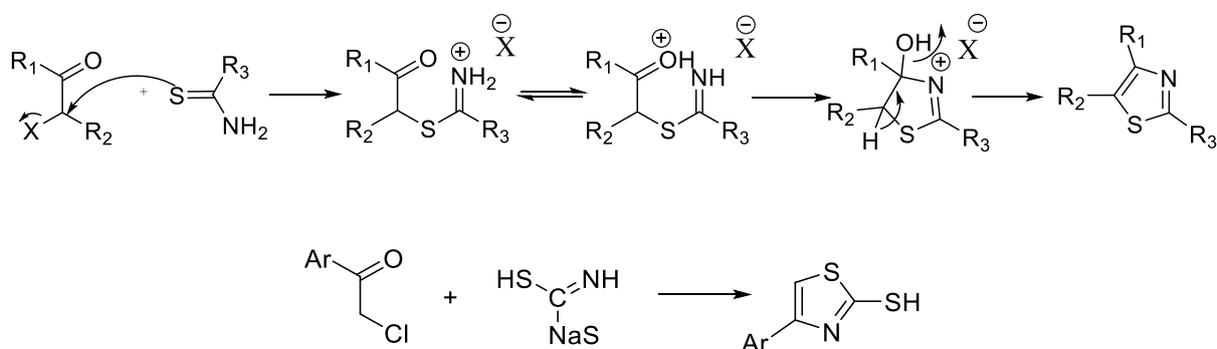


Figure 23: Mécanisme de la synthèse d'Hantzsch

L'utilisation de dérivés du thiazole comme précurseurs de carbènes N-hétérocycliques est intéressante pour plusieurs raisons. Premièrement, bien qu'assez cher (2220 EUR/kg chez Sigma-Aldrich), le thiazole est disponible commercialement en grande quantité. De plus, il possède une large gamme de dérivés exploitables. Deuxièmement, ce composé peut conduire à des NHCs. En effet, la comparaison des structures de l'imidazole et du thiazole montre que ce dernier possède également un hétérocycle comprenant au moins un atome d'azote englobant un centre carbénique. Troisièmement, certains substituants peuvent être ajoutés sur l'azote N3 du thiazole et de ses dérivés pour former une grande diversité de sels de thiazolium.

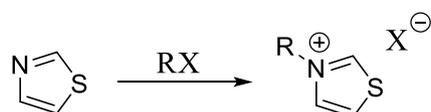


Figure 24: Synthèse de sels de thiazolium

### 1.3. Le triazole

Le triazole est un hétérocycle doublement insaturé à cinq chaînons dont trois sont des atomes d'azote. De formule brute C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, le triazole possède deux isomères: le 1,2,3-triazole et le 1,2,4-triazole. Selon les règles de l'IUPAC, la position numéro 1 est attribuée à l'unique azote possédant un hydrogène. Le numéro 2 est attribué à l'azote adjacente. Les numéros suivants augmentent et sont attribués aux

autres atomes de l'hétérocycle en respectant le sens engagé pour les deux premiers numéros (figure 25). Le 1,2,3-triazole et le 1,2,4-triazole sont des composés aromatiques car chaque atome est hybridé  $sp^2$  et les six électrons sont délocalisés sur l'ensemble du cycle. Les orbitales des atomes d'azote qui sont contenues dans le plan du cycle ne peuvent pas participer à la conjugaison. Le 1,2,4-triazole est un solide cristallin blanc à jaune pâle soluble dans l'alcool et l'eau dont le point de fusion est de 120 °C.

Le triazole possède une large gamme d'activités pharmacologiques.<sup>26</sup> En effets, plusieurs médicaments contiennent du triazole comme composant structurel de base comme par exemple, des anti-convulsivants,<sup>27</sup> des antipaludiques,<sup>28</sup> des antimicrobiens,<sup>29</sup> des antitumoraux, des antiviraux,<sup>30</sup> des antiprolifératifs,<sup>31</sup> des anticancéreux,<sup>32</sup> des antioxydants, des analgésiques,<sup>33</sup> des antifongiques,<sup>34</sup> des antiplasmodiaux,<sup>35</sup> des antibactériens<sup>36</sup> et des antidiabétiques.<sup>37</sup> En raison de ces différentes activités pharmacologiques, le développement de nouveaux dérivés du triazole reste prometteur.

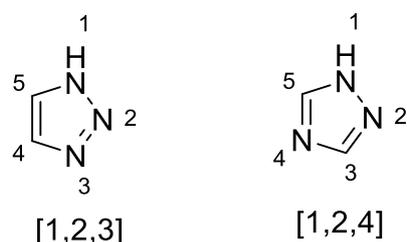


Figure 25: Structure du 1,2,3 triazole et du 1,2,4 triazole

Les dérivés du 1,2,3-triazole peuvent être synthétisés par cycloaddition dipolaire [3+2] d'azotures organiques avec des alcynes terminaux catalysée par du cuivre. Cette transformation est aussi désignée par l'acronyme anglais CuAAC (Cu-Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition). Elle découle de la réaction concertée de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un composé 1,3-dipolaire (l'azoture) et un dipolarophile (un alcène ou un alcyne) conduisant à la formation d'un hétérocycle à cinq atomes (figure 26). Cependant, dans le cadre de ce travail, nous nous sommes focalisée sur l'étude du 1,2,4-triazole.

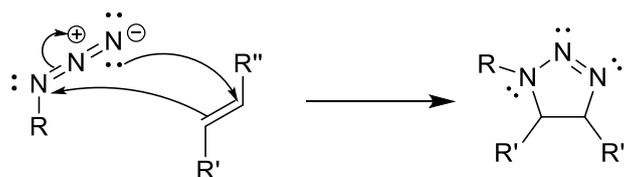


Figure 26.: Mécanisme de la cycloaddition dipolaire-1,3 entre un azoture organique et un alcène

Diverses méthodes ont été mises au point pour effectuer la synthèse du 1,2,4-triazole. La figure 27 illustre dix d'entre elles.<sup>26</sup> La première repose sur le chauffage aux micro-ondes d'hydrazines et de formamides en l'absence de catalyseur. La deuxième procédure permet la formation de liaisons N–C en présence d'un catalyseur cuivré et permet un couplage oxydatif N–N. Huang et al. ont rapporté la troisième méthode qui est peu coûteuse et très régiosélective en faveur du 1,2,4-triazole en partant du dioxygène pour réduire la trialkylamine et l'amidine et en présence d'une base ( $K_3PO_4$ ). La quatrième méthode fait réagir des acides carboxyliques et des amidines primaires en présence de base, de DMF et d'agents de couplage peptidique. Bechara et coll. ont élaboré la cinquième méthode en activant des amides secondaires par l'anhydride triflique. L'addition d'hydrazides a ensuite été effectuée pour engendrer une cyclodéshydratation induite par micro-ondes. Dans la sixième méthode, une cyclisation oxydante d'amidrazones a été réalisée en présence de nitrate d'ammonium et en

utilisant le polyéthylène glycol comme milieu réactionnel. Gogoi et coll. ont réalisé la septième synthèse du triazole substitué en partant d'arylidènearylthiosemicarbazides qui subissent une désulfuration en présence d'un catalyseur cuivré. La huitième méthode utilise la triéthylamine comme base pour réaliser une cycloaddition des nitrilimines d'oximes avec des chlorures d'hydrazonoyle pour former des triazoles. Dans la neuvième méthode, l'hexafluorophosphate de 1,3,4-oxadiazolium réagit avec la cyanamide dans le propan-2-ol et en utilisant la base triéthylamine. La dixième et dernière méthode utilise les N-cyanobenzimidates substitués pour cycliser et former des 1,2,4-triazoles par reflux avec de la phénylhydrazine en présence de méthanol comme solvant.<sup>26</sup>

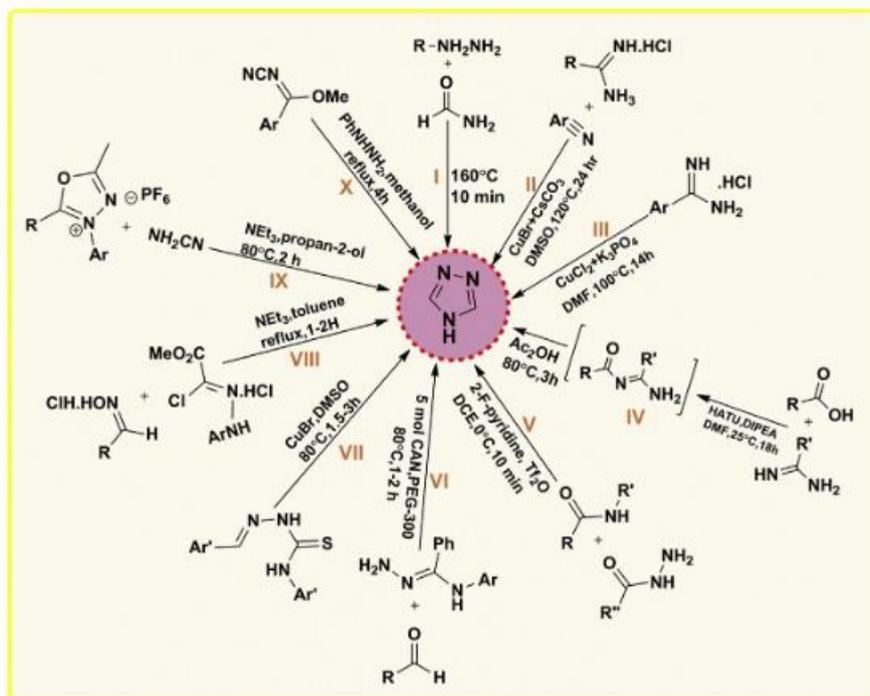


Figure 27: Voies de synthèse pour la formation de 1,2,4-triazoles

Parmi la large gamme de triazolylidènes déjà décrits dans la littérature, le carbène d'Enders reste le plus connu. De son vrai nom « 1,3,4-triphényl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidène », ce carbène a été synthétisé en 1995 par Enders par  $\alpha$ -élimination thermique de méthanol dans le vide (figure 28).

La préparation de la N-phénylbenzamide phénylhydrazone (2) par traitement de (1) avec de l'aniline est appliqué dans un premier temps. La réaction de cyclisation de (2) avec l'anhydride acétique et l'acide formique a donné, après traitement par l'acide perchlorique, le perchlorate de 1,3,4-triphényl-1,2,4-triazol-1-ium (3). Enfin, le triazol-5-ylidène 5 est disponible par décomposition thermique de la méthoxytriazoline (4), qui est facilement formée par addition de méthanolate de sodium au sel de triazolium (3) correspondant.<sup>35</sup>

Ce triazol-5-ylidène a été utilisé comme ligand pour la formation de complexes organométalliques. De plus, il s'est avéré être un catalyseur plus puissant que les sels de thiazolium dans la condensation de la formoïne donnant le glycolaldéhyde. En effet, le carbène d'Enders a une stabilité supérieure par rapport aux sels de thiazolium lorsqu'il est exposé à l'humidité et l'air.<sup>13,35</sup>

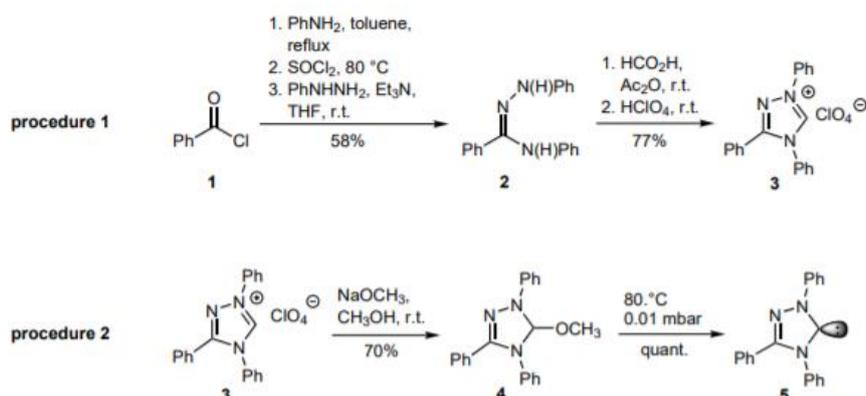


Figure 28: Synthèse du carbène d'Enders

En chimie de coordination, plusieurs dérivés du 1,2,4-triazole ont été utilisés comme ligands pour la formation de complexes organométalliques. Parmi ces dérivés, le 4-amino-1,2,4-triazole-3-thiol et la 4-amino-3-propyl-1,2,4-triazole-5-thione ont la faculté de coordonner différents types de métaux cationiques pour former des complexes octaédriques avec une constante de stabilité élevée. En effet, ces ligands multidentés utilisent leur groupement amine primaire et thiolate pour coordiner des métaux tels que le fer(II), le cobalt(II), le nickel(II), le zinc(II) et le manganèse(II). Certains complexes octaédriques de type ML<sub>2</sub> (où M représente le métal et L le ligand dérivé du 1,2,4-triazole) ainsi obtenus présentent une bioactivité marquée.<sup>38</sup>

L'utilisation du 1,2,4-triazole comme précurseur pour la formation de carbènes N-hétérocycliques peut également être intéressante pour plusieurs raisons. Premièrement, le 1,2,4-triazole est peu coûteux (141 euros/500 g chez TCI). Deuxièmement, ce composé pourrait permettre de remplacer les réactifs de la synthèse des NHCs rencontrés dans la figure 5. En effet, la comparaison des structures des NHCs et du 1,2,4-triazole montre que ce dernier possède également un hétérocycle comprenant au moins deux atomes d'azote englobant un centre carbénique. De plus, il est possible de transformer le 1,2,4-triazole en sel de triazolium. Deux types de carbènes peuvent être formés: les 1,2,4-triazol-5-ylidènes et les 1,2,4-triazol-3-ylidènes. Troisièmement, certains substituants peuvent être ajoutés sur les azotes N1 et N4 ou sur les azotes N2 et N4 du 1,2,4-triazole pour former des sels symétriques ou asymétriques (figure 29, équation 2). Le terme symétrique signifie que le même substituant a été ajouté sur les azotes N1 et N4 et le terme asymétrique fait référence à des substituants différents. En raison de ces diverses alkylations possibles, une large gamme de sels de triazolium peut être synthétisée.<sup>39</sup>

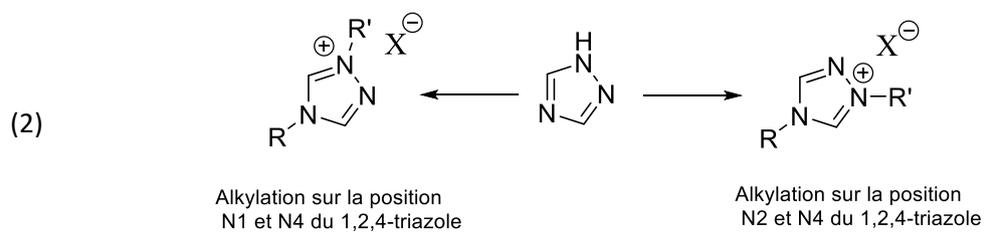
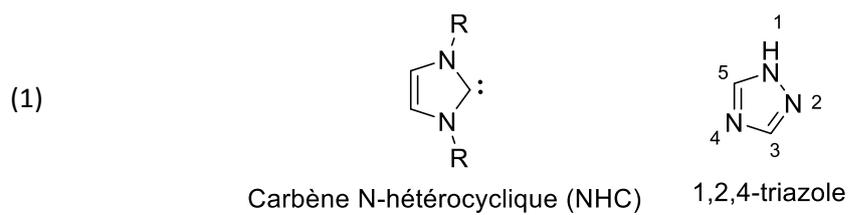


Figure 29: (a) Structure d'un carbène imidazole-2-ylidene et du 1,2,4-triazole; (b) structure de sels de triazolium dérivés du 1,2,4-triazole

## 2. Objectifs et stratégies

Le premier objectif de ce travail est la synthèse de sels symétriques de thiazolium et de 1,2,4-triazolium dérivés respectivement du thiazole et du 1,2,4-triazole. Pour réaliser cela, une variété de substituants alkyles est ajoutée sur la position N3 du thiazole et sur les positions N1 et N4 du 1,2,4-triazole par substitution nucléophile. Le terme symétrique défini précédemment signifie que des substituants identiques sont ajoutés sur les azotes N1 et N4 du triazole.

Pour atteindre ce premier objectif, différents halogénures d'alkyles ont été ajoutés au 1,2,4-triazole ou au thiazole selon une procédure décrite dans la littérature<sup>39</sup> pour constituer un répertoire de sels dialkyltriazolium symétriques et des sels de thiazolium.

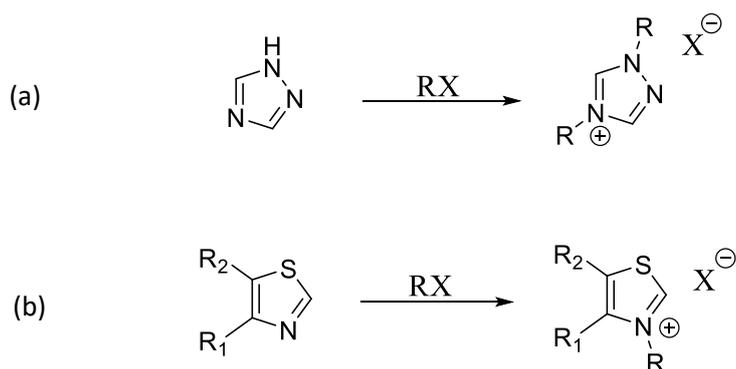


Figure 30: Synthèse de (a) sels 1,4-dialkyl-1,2,4-triazolium; (b) sels de thiazolium où R est un groupement alkyle

Le second objectif de ce travail consiste en la synthèse de zwitterions dithiocarboxylates à partir des différents sels obtenus au terme de la première partie de cette étude. La procédure utilisée se réfère à une synthèse qui a déjà été exécutée dans le Laboratoire de Chimie Organométallique et Catalyse Homogène.<sup>22</sup> Pour préparer des zwitterions dithiocarboxylates ( $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$ ), les sels de thiazolium et de triazolium sont ajoutés à du disulfure de carbone  $\text{CS}_2$  en présence d'une base. Le carbène est généré *in situ* puis piégé par le disulfure de carbone.

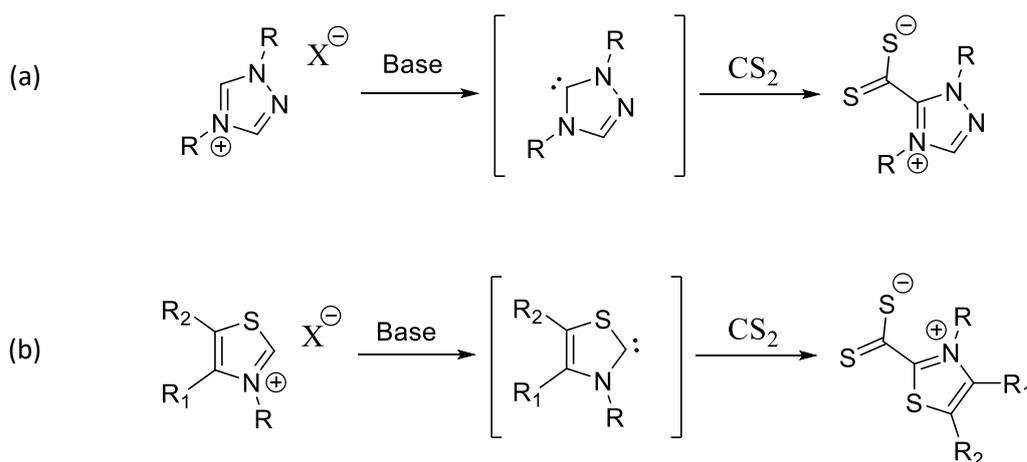


Figure 31: Synthèse de (a) zwitterions dithiocarboxylate de 1,2,4-triazolium à partir de sels 1,4-dialkyl-1,2,4-triazolium ; (b) zwitterions dithiocarboxylate de thiazolium à partir de sels de thiazolium

Le troisième et dernier objectif de ce travail est de synthétiser deux familles de complexes ruthénium-arène porteurs de ligands  $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$  chélatant au départ des dithiocarboxylates de 1,2,4-triazolium obtenus dans la deuxième partie de ce travail. Tout d'abord, une série de complexes cationiques

monométalliques de formule générale  $[\text{RuCl}(\text{p-cymène})(\text{S}_2\text{C-NHC})]\text{PF}_6$  sera préparée par clivage du dimère  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymène})]_2$  avec *deux équivalents* d'un zwitterion  $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$  en présence d'un excès d'hexafluorophosphate de potassium. Le deuxième type de complexes sera quant à lui synthétisé par clivage du dimère  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymène})]_2$  avec *un équivalent* de zwitterion. Cette réaction conduit à des composés bimétalliques de formule générale  $[\text{RuCl}(\text{p-cymène})(\text{S}_2\text{C-NHC})][\text{RuCl}_3(\text{p-cymène})]$  qui possèdent la même entité cationique que leurs équivalents monométalliques mais elle est maintenant associée à un contre-ion  $[\text{RuCl}_3(\text{p-cymène})]^-$  plutôt que  $\text{PF}_6^-$ . Enfin, un troisième type de complexes de ruthénium portant des ligands  $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$  sera synthétisé. Des complexes homoleptiques dicatyoniques peuvent également être obtenus en faisant réagir le dimère de ruthénium  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymène})]_2$  avec six équivalent d'un zwitterion en présence de  $\text{KPF}_6$ .

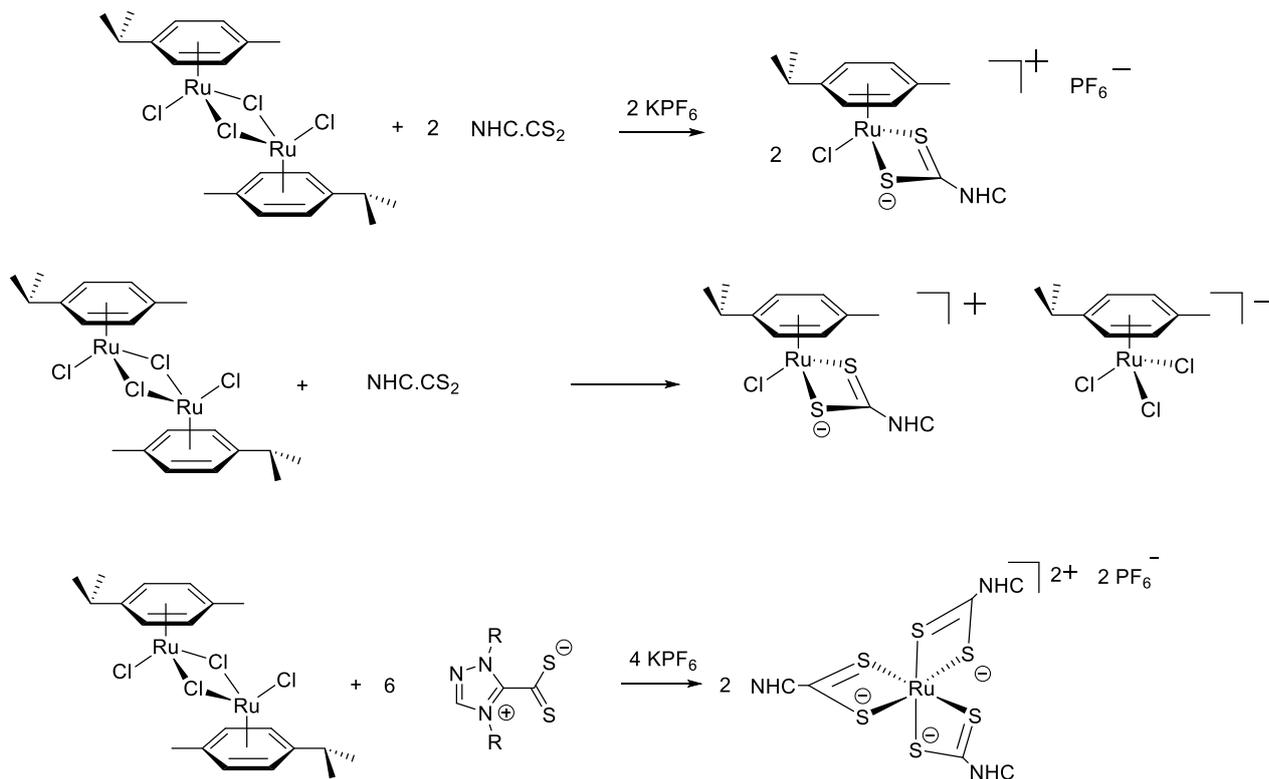


Figure 32: Synthèse de complexes ruthénium-arène porteurs de ligands  $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Les thiazoles

La première partie de ce travail visait à utiliser plusieurs dérivés du thiazole en vue de synthétiser les zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> correspondants. Plusieurs voies de synthèse ont été testées mais malheureusement aucune d'entre elles n'a permis d'obtenir les composés souhaités. Les différents produits obtenus présentaient une coloration jaune canari or les zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> sont connus pour présenter une couleur qui tend vers le rouge. Nous en avons déduit que les zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés du thiazole n'étaient pas stables en présence d'air et d'humidité. Dès lors, nous nous contenterons dans les lignes qui suivent d'illustrer les procédures utilisées et les observations expérimentales de manière indicative.

##### 3.1.1. La thiamine

Le premier dérivé du thiazole étudié lors de ce projet est la thiamine. Nous avons cherché à la convertir en zwitterion dithiocarboxylate à partir du mécanisme concerté. La procédure que nous avons suivie et que nous nommerons « méthode A » consiste en l'ajout du sel de la thiamine à 1 équivalent de carbonate de césium Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, qui est une base faible. L'acétonitrile CH<sub>3</sub>CN et 20 équivalents de disulfure de carbone CS<sub>2</sub> sont ensuite ajoutés rapidement pour former une suspension. Le mélange réactionnel est agité pendant 4 h à la température ambiante puis les sels inorganiques sont éliminés par un traitement aqueux. Cette stratégie illustrée dans la figure 33 repose sur une réaction acide-base pour former un carbène, suivie d'une addition nucléophile pour obtenir un zwitterion dithiocarboxylate.

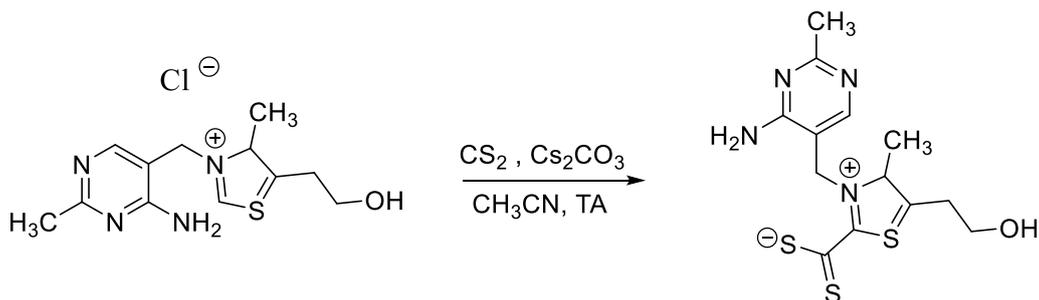


Figure 33: Méthode A : synthèse du zwitterion NHC-CS<sub>2</sub> dérivé de la thiamine

Après analyse RMN, nous avons constaté que le produit désiré n'a pas été formé. De plus, le solide récupéré présentait une coloration jaune canari. Par la suite, cette procédure a été reproduite en doublant le nombre d'équivalent du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> car la thiamine possède un groupement OH pouvant être déprotoné avant le centre carbénique. A nouveau, le résultat fut le même que celui de la première expérience.

Expérience	Thiamine (equiv.)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (equiv.)	CS <sub>2</sub> (equiv.)	Rendement (%)
1	1	2,5	20	/
2	1	5	20	/

### 3.1.2. Le benzothiazole

Le benzothiazole est le second dérivé du thiazole étudié dans ce projet. Dans un premier temps, la synthèse de sels de thiazolium dérivés du benzothiazole a été réalisée. Pour synthétiser ces benzothiazolium, l'atome d'azote du benzothiazole est quaternisé en présence d'halogénure d'alkyle afin de faire une substitution nucléophile, comme illustré à la figure 34.

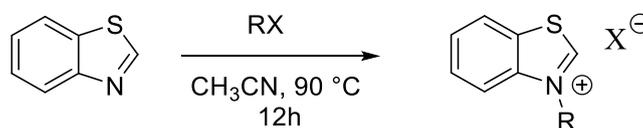


Figure 34: Synthèse de sels dérivés du benzothiazole

Trois agents alkylants disponibles commercialement ont été utilisés pour former les sels correspondants: l'iodure de méthyle, l'iodure de propyle et le bromure de benzyle. La procédure consiste en l'ajout du benzothiazole à un agent alkylant RX dans un ballon de 50 mL. La solution est chauffée à 90 °C pendant 12 h en présence d'acétonitrile comme solvant suivant des conditions expérimentales standards.<sup>40</sup> La suspension a ensuite été filtrée et le filtrat a été évaporé sous vide pour récupérer le sel obtenu.

Entrée	Halogénure d'alkyle	Temps de réaction	Température (°C)	Rendement (%)
1	Iodure de propyle	12 h	90	73
2	Bromure de benzyle	12 h	90	89
3	Iodure de méthyle	12 h	60	81

Les trois réactions utilisant chacune un agent alkylant différent ont été réalisées rapidement et sans aucune difficulté avec un très bon rendement allant de 73 à 89%. Les trois sels de benzothiazolium présentent une coloration jaune pâle. Leurs structures sont représentées à la figure 35.

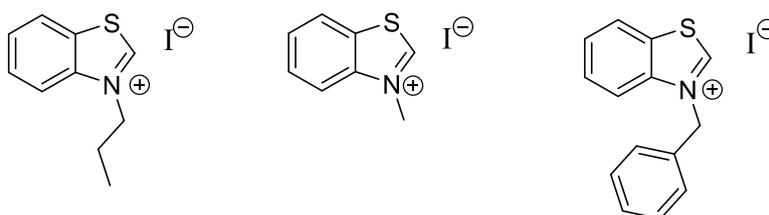


Figure 35: Structures des trois sels de benzothiazolium obtenus par alkylation du benzothiazole

Pour synthétiser des zwitterions dithiocarboxylates à partir des trois sels de benzothiazolium décrits ci-dessus, quatre procédures différentes ont été utilisées.

Premièrement, le mécanisme concerté a été suivi (méthode A). La procédure consiste en l'ajout du sel de thiazolium avec 1,5 équivalents de carbonate de césium  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . L'acétonitrile  $\text{CH}_3\text{CN}$  et 20 équivalents de disulfure de carbone  $\text{CS}_2$  sont ensuite ajoutés rapidement pour former une suspension. Le mélange réactionnel est agité 4 h à la température ambiante puis les sels inorganiques sont éliminés par un traitement aqueux. Cette synthèse est illustrée dans la figure 36.

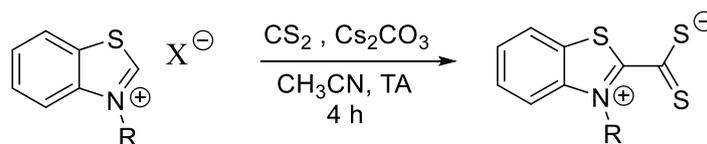


Figure 36: Méthode A de synthèse de zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés des sels de benzothiazolium

Entrée	Substituants N1/N4	Contre ion (réactif)	Temps de réaction	Température (°C)	Rendement (%)
1	Benzyl/ Benzyl	Br <sup>-</sup>	4 h	RT	/
2	Méthyl/ Méthyl	I <sup>-</sup>	4 h	RT	/
3	Propyl/Propyl	I <sup>-</sup>	4 h	RT	/

Deuxièmement, une voie de synthèse à base de *tert*-butanolate de sodium NaOtBu sous atmosphère inerte a été explorée. Cette procédure, que nous nommerons « méthode B », consiste en l'ajout du sel de benzothiazolium avec 3 équivalents de NaOtBu (base non-nucléophile, ce qui limite la formation de xanthate par addition nucléophile du *tert*-butanolate sur le disulfure de carbone) et 20 équivalents de disulfure de carbone CS<sub>2</sub> sous atmosphère inerte. Du THF sec a ensuite été ajouté rapidement pour former une suspension. Le mélange réactionnel est agité 1 h à 60 °C. Le solvant a ensuite été éliminé sous pression réduite. Le composé obtenu a été lavé par de l'éther de pétrole dans le but d'éliminer les impuretés. Cette deuxième voie de synthèse illustrée dans la figure 37 repose sur une réaction acide-base pour former un carbène *in situ*, puis ce dernier est rapidement piégé par le disulfure de carbone afin de former le produit désiré.

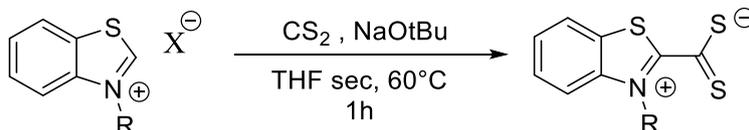


Figure 37: Méthode B de synthèse de zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés des sels de benzothiazolium

Entrée	Substituants N1/N4	Contre ion (réactif)	Temps de réaction	Température (°C)	Rendement (%)
1	Benzyl/ Benzyl	Br <sup>-</sup>	1 h	60	/
2	Méthyl/ Méthyl	I <sup>-</sup>	1 h	60	/
3	Propyl/Propyl	I <sup>-</sup>	1 h	60	/

Troisièmement, en vue d'obtenir des zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> issus de benzothiazolium et d'éviter qu'une potentielle dégradation en présence d'humidité se déroule, une autre voie de synthèse sous atmosphère inerte a été envisagée. Cette troisième approche, que nous appellerons « méthode C », se différencie de la précédente par l'utilisation d'une base très forte non nucléophile, le

bis(triméthylsilyl)amidure de potassium (KHMDS). Cette procédure consiste en l'ajout du sel de benzothiazolium avec 1,5 équivalents de KHMDS et 20 équivalents de disulfure de carbone CS<sub>2</sub> sous atmosphère inerte. Du THF sec a ensuite été ajouté rapidement pour former une suspension. Le mélange réactionnel est agité 2 h à la température ambiante. Cette troisième voie de synthèse est illustrée dans la figure 38.

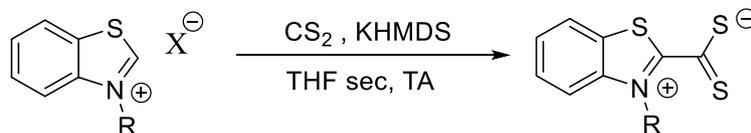


Figure 38 : Méthode C de synthèse des zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés des sels de benzothiazolium

Entrée	Substituants N1/N4	Contre ion (réactif)	Temps de réaction	Température (°C)	Rendement (%)
1	Benzyl/ Benzyl	Br <sup>-</sup>	2 h	TA	/
2	Méthyl/ Méthyl	I <sup>-</sup>	2 h	TA	/
3	Propyl/Propyl	I <sup>-</sup>	2 h	TA	/

Suite à l'échec de cette méthode, plusieurs paramètres expérimentaux ont été modifiés. La température a tout d'abord été diminuée en plongeant le milieu réactionnel dans un bain de glace. Le produit ne fut là encore pas obtenu. Nous soupçonnons que la stabilité du carbène libre n'est pas assez grande pour lui laisser le temps de réagir avec le disulfure de carbone que nous avons ajouté après quelques minutes. Nous avons donc réitéré la même expérience en ajoutant le CS<sub>2</sub> avant la base KHMDS. De cette manière, si c'est bien le carbène formé qui n'est pas stable, il pourrait réagir directement avec le disulfure de carbone et potentiellement donner un zwitterion stable. Malheureusement, le produit n'a pas été obtenu. Enfin, le disulfure de carbone CS<sub>2</sub> a été remplacé par du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et la même procédure a été reproduite. Dans tous les cas, l'analyse RMN montre que les zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> ou NHC-CO<sub>2</sub> dérivés du benzothiazole n'ont toujours pas été formés. De plus, lors de l'ajout du KHMDS, la solution présentait déjà une coloration rouge, ce qui indique potentiellement une dimérisation du carbène.

Une quatrième et dernière voie de synthèse a été envisagée pour la formation de zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés du benzothiazole. Cette méthode repose sur l'addition du dimère [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymène)]<sub>2</sub> directement dans le milieu réactionnel, à la suite de la formation du zwitterion de manière à chélater et à stabiliser ce dernier en le piégeant dans un complexe. La procédure consiste en l'ajout du sel de benzothiazolium avec 1,5 équivalents de KHMDS et 20 équivalents de disulfure de carbone CS<sub>2</sub> sous atmosphère inerte. Du THF sec a ensuite été ajouté rapidement pour former une suspension. Le mélange réactionnel est agité 1 h à 0 °C. La solution a ensuite été canulée dans un second ballon sous atmosphère inerte contenant du dimère [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymène)]<sub>2</sub> pour former le complexe souhaité. Nous espérons que la chélation stabiliserait le zwitterion qui se dégrade lorsqu'il est libre mais là encore, le produit n'a pas pu être isolé.

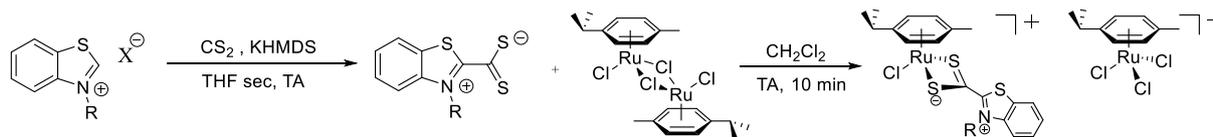


Figure 39: Méthode D de synthèse du zwitterion NHC-CS<sub>2</sub> dérivé des sels de benzothiazolium

Un résumé des tentatives de préparation des zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés de sels de benzothiazolium est illustré dans la figure 40.

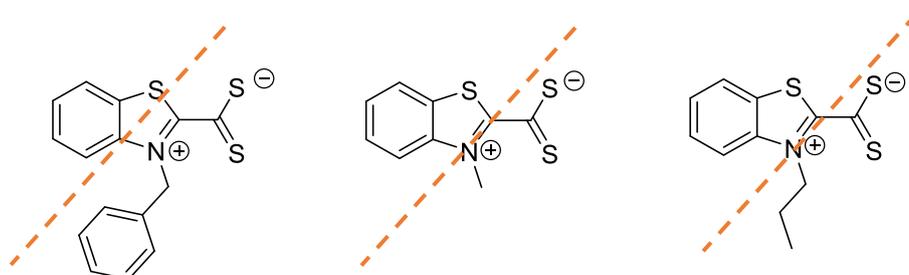
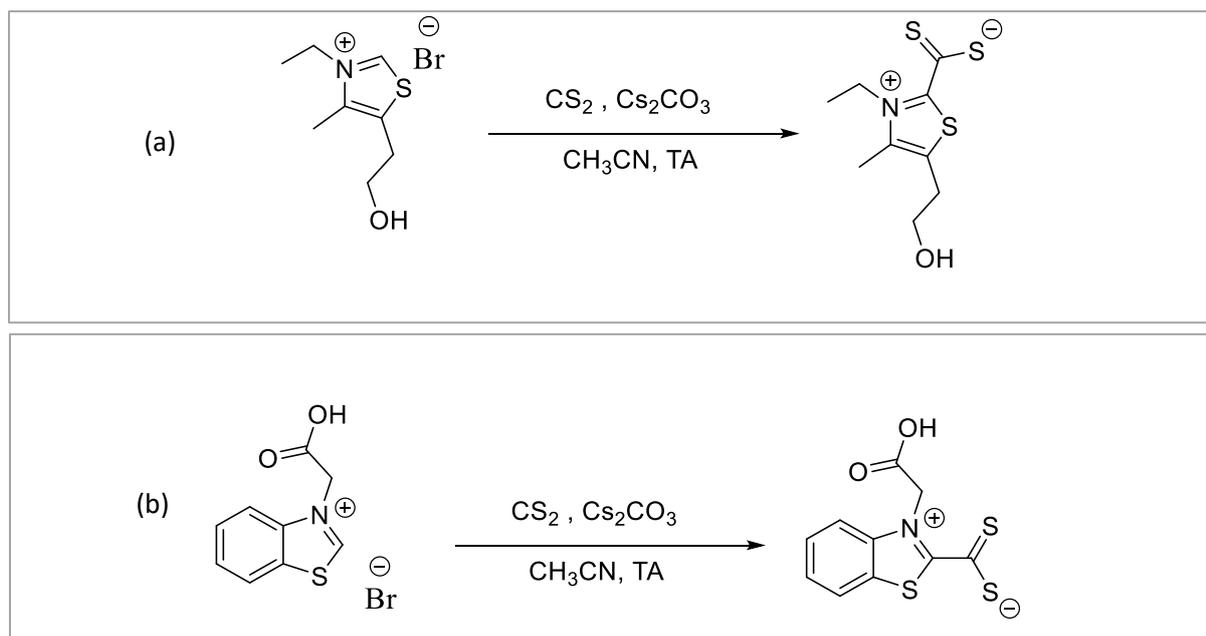


Figure 40: Structures des zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés de sels de benzothiazolium

### 3.1.3. Autres exemples de dérivés du thiazole

Après l'utilisation de la thiamine et du benzothiazole, d'autres sels dérivés du thiazole ont été utilisés en vue de former les zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> correspondants.

Dans un premier temps, le mécanisme concerté (méthode A) a été appliqué à trois sels de thiazolium commerciaux : le bromure de 3-éthyl-5-(2-hydroxyéthyl)-4-méthylthiazolium, le bromure de 3-(carboxyméthyl)benzothiazolium et le chlorure de 3-benzyl-5-(2-hydroxyéthyl)-4-méthylthiazolium (figure 30). A nouveau, la procédure pour ce mécanisme consiste en l'ajout du sel de thiazolium avec 3 équivalents de carbonate de césium Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. L'acétonitrile CH<sub>3</sub>CN et 20 équivalents de disulfure de carbone CS<sub>2</sub> sont ensuite ajoutés rapidement pour former une suspension. Le mélange réactionnel est agité 4 h à la température ambiante puis les sels inorganiques sont éliminés par un traitement aqueux.



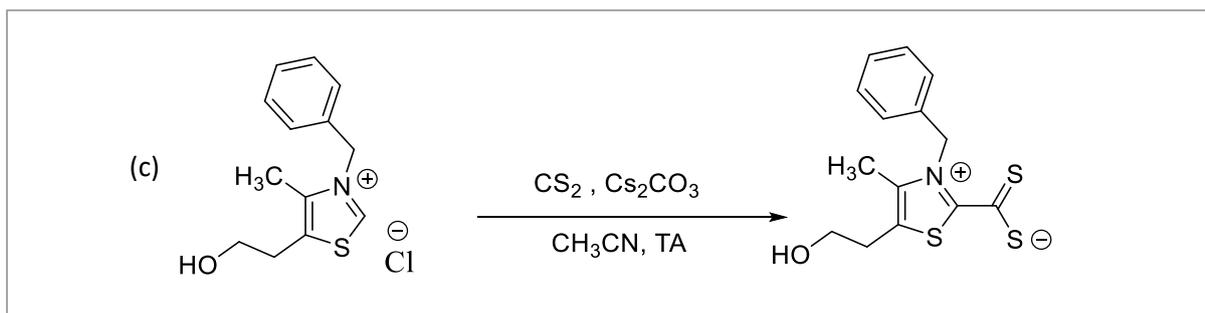


Figure 41: Synthèse de zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés du (a) bromure de 3-éthyl-5-(2-hydroxyéthyl)-4-méthylthiazolium ; (b) bromure de 3-(carboxyméthyl)benzothiazolium ; (c) chlorure de 3-benzyl-5-(2-hydroxyéthyl)-4-méthylthiazolium

Dans un second temps, un autre sel dérivé du thiazole a été testé sur une nouvelle voie de synthèse utilisant du cyclooctasoufre S<sub>8</sub> et de la morpholine C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO comme base. Cette méthode, que nous appellerons « méthode E », utilise des sels hétérocycliques comme composés de départ dont le C2 est méthylé et dont l'azote est quaternisé.

La première étape de cette procédure consiste à ajouter un groupement méthyle sur l'azote du 2-méthylbenzothiazole (figure 42). Deux équivalents d'iodure de méthyle sont ainsi ajoutés à 1 équivalent de 2-méthylbenzothiazole. Du dichlorométhane est ensuite ajouté rapidement pour former une suspension. Le mélange réactionnel est agité une nuit à 40 °C. Après achèvement de la réaction et refroidissement à la température ambiante, le précipité est filtré et lavé avec de l'éther diéthylique puis séché sous pression réduite. Un solide blanc a été obtenu avec un faible rendement de 19%.<sup>41</sup>

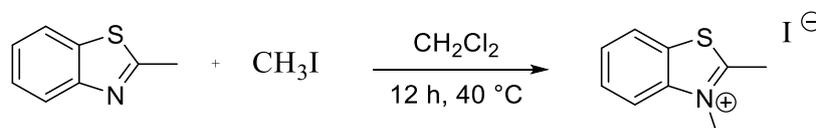


Figure 42: Méthylation du 2-méthylbenzothiazole sur son azote

La seconde étape de cette procédure consiste en l'ajout de l'iodure de diméthylbenzothiazol-3-ium à du soufre S<sub>8</sub> (figure 43). Du diméthylformamide DMF et de la morpholine sont ensuite ajoutés rapidement pour former une suspension en présence de carbonate de potassium. Le mélange réactionnel est agité 2 h à 50 °C. Après achèvement de la réaction, un traitement aqueux a été appliqué pour éliminer les sels inorganiques.<sup>21</sup> Le solide rouge obtenu a été séché sous pression réduite pour éliminer toute trace de solvant. La présence d'un excès de S<sub>8</sub> dans le composé final a été détectée. Le soufre étant soluble dans le disulfure de carbone, le solide rouge a donc été lavé et cristallisé dans du CS<sub>2</sub> afin de séparer le composé souhaité du S<sub>8</sub>.<sup>21</sup>

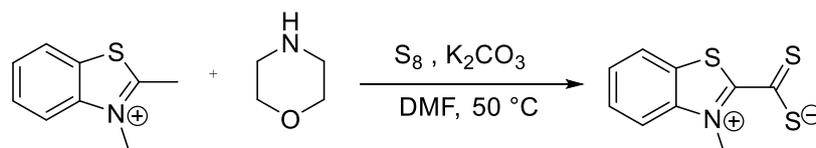


Figure 43: Synthèse de zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés d'iodure 2,3-diméthylbenzothiazol-3-ium

Le mécanisme de cette voie de synthèse est illustré à la figure 44.

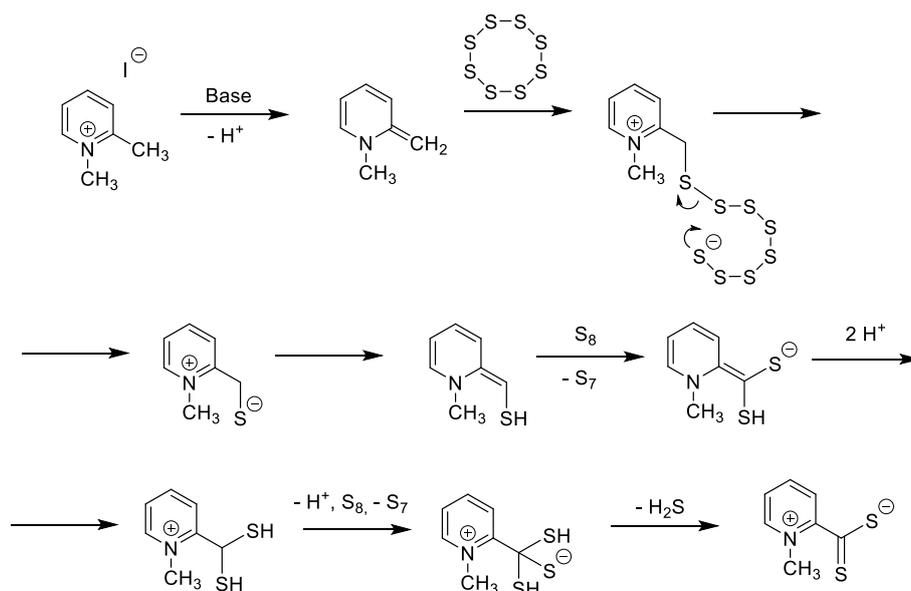
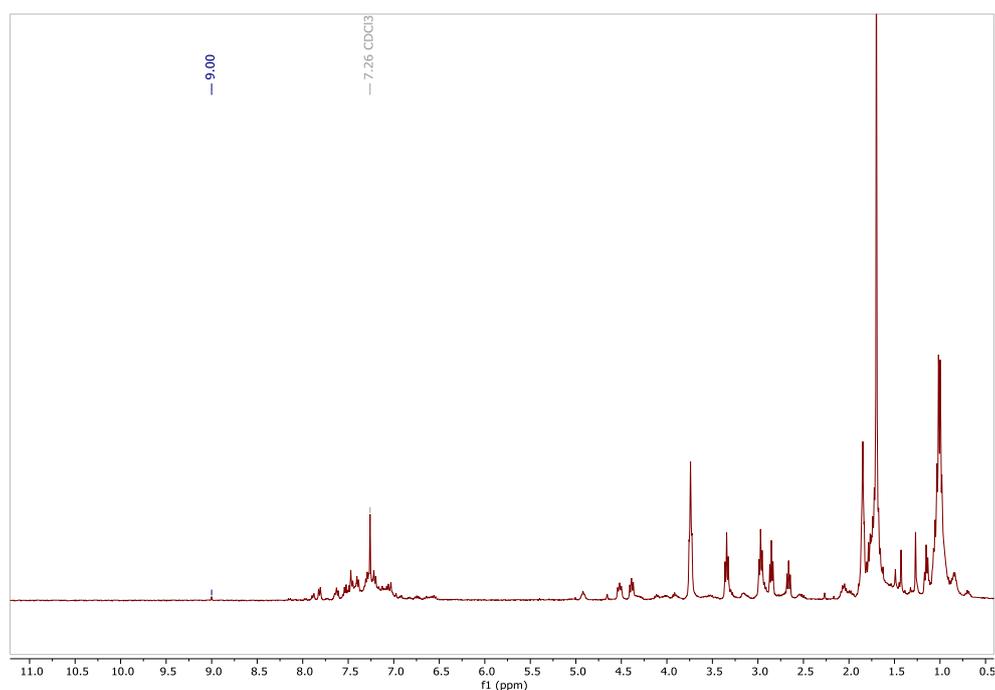


Figure 44: Mécanisme de synthèse du zwitterion NHC-CS<sub>2</sub> en présence de morpholine et de cyclooctasoufre

Un exemple de spectres <sup>1</sup>H RMN et <sup>13</sup>C RMN pour les zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés du benzothiazole est illustré à la figure 45 dans le cas du bromure de *N*-benzylbenzothiazolium. Cette analyse RMN permet de constater que le composé désiré a bien été formé mais qu'il s'est dégradé par manque de stabilité à l'air, l'humidité ou même à la température ambiante. En effet, nous pouvons observer sur le spectre RMN <sup>1</sup>H l'absence de pic à 9 ppm (en réalité on observe un tout petit singulet à 9,00 ppm) correspondant au proton porté par le C2 du sel, ce qui prouve que le sel a bien réagi puis s'est dégradé. De plus, sur le spectre RMN <sup>13</sup>C, plusieurs pics apparaissent vers 200 ppm et correspondent au carbone du CS<sub>2</sub>. Malheureusement, cette abondance de pics diffus illustre la forte décomposition du composé souhaité en a priori six sous-produits (puisque l'on observe six pics au-delà de 190 ppm) dont la structure n'a pas pu être élucidée.



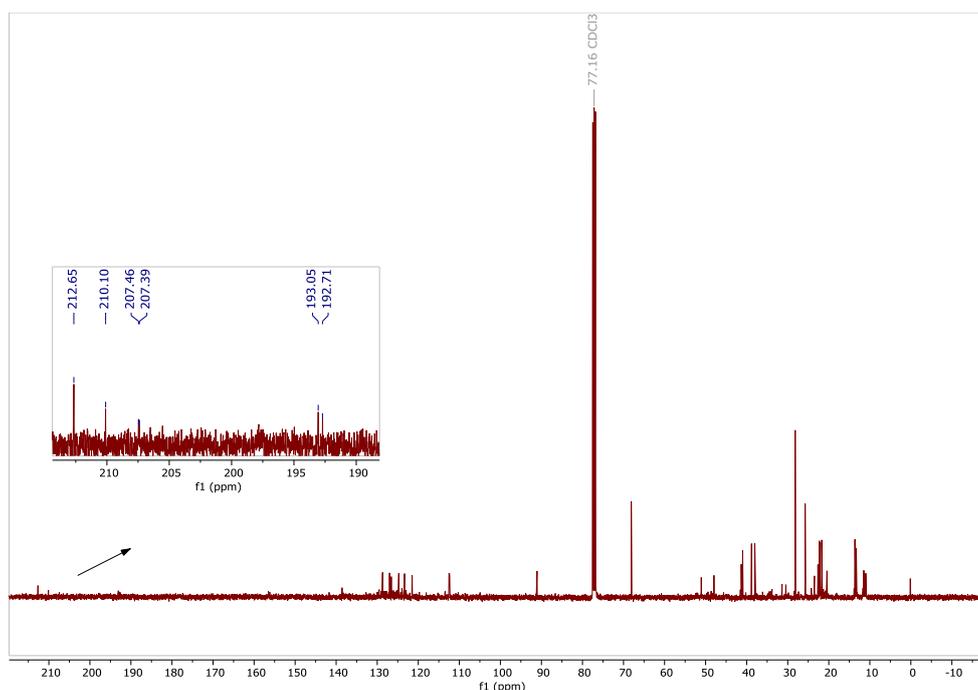


Figure 45: Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  enregistrés pour les zwitterions  $\text{NHC-CS}_2$  dérivés du benzothiazole

## 3.2. [Le 1,2,4-triazole](#)

### 3.2.1. [Alkylation du 1,2,4-triazole sur ses positions N1 et N4](#)

Cette deuxième partie de notre travail vise à ajouter différents groupes alkyles sur les atomes N1 et N4 du 1,2,4-triazole. L'objectif de ces synthèses est de constituer un ensemble de sels de dialkyl-triazolium symétriques. Comme énoncé précédemment, le terme symétrique signifie que des substituants identiques sont ajoutés sur les azotes N1 et N4, bien qu'il n'y ait pas de plan de symétrie dans la molécule. Les NHCs formés à partir de ces précurseurs seront utilisés comme ligands pour former divers complexes de ruthénium. La méthode que nous avons suivie pour former des sels de triazolium dérivés du 1,2,4-triazole est illustrée à la figure 46.

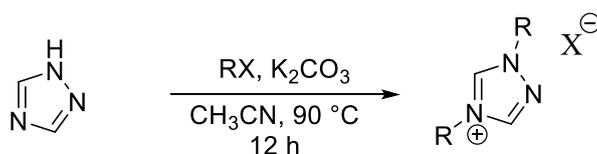


Figure 46: Méthode 1 pour obtenir un sel de 1,2,4-triazolium à partir de 1,2,4-triazole

Cette étape comporte la double quaternisation des atomes d'azote du 1,2,4-triazole sur les positions N1 et N4. Six halogénures d'alkyle disponibles commercialement ont été utilisés comme agents alkylants en présence du carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  comme base: l'iodure de propyle, l'iodure de méthyle, l'iodure d'isopropyle, le bromure de benzyle, l'iodure d'isobutyle et l'iodure d'éthyle. Ce choix d'agents alkylants a été réalisé en vue de vérifier les propriétés stériques des futurs ligands synthétisés lors du deuxième objectif.

La procédure consiste en l'ajout du 1,2,4-triazole avec du carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et un agent alkylant RX dans un ballon de 50 mL. La solution est chauffée 12 h à  $90^\circ\text{C}$  en présence d'acétonitrile comme solvant selon des conditions expérimentales standards.<sup>39</sup> La solution a ensuite été filtrée pour éliminer les sels inorganiques et le filtrat a été évaporé sous vide pour récupérer les sels obtenus.

L'utilisation d'iodure d'isopropyle comme agent alkylant (entrée 1) a permis d'obtenir un composé solide pur de couleur blanche (le 1,4-diisopropyl-1,2,4-triazole) avec un rendement de 84%. La synthèse effectuée avec l'iodure de propyle comme agent alkylant (entrée 3) a donné le bon produit. Cependant, le rendement reste très faible (6%). Les autres agents alkylants testés n'ont pas conduit aux sels attendus. Nous avons répété la procédure en doublant le nombre d'équivalents de l'agent alkylant et de la base. Malheureusement, le résultat fut le même que pour les tests précédents.

Le mode opératoire a été reproduit avec l'iodure de propyle, l'iodure de méthyle, le bromure de benzyle, l'iodure d'isobutyle et l'iodure d'éthyle. Les composés finaux obtenus ont ensuite été ajoutés à différents solvants tels que l'acétonitrile, l'acétate d'éthyle ou l'acétone en vue de permettre une potentielle recristallisation du produit désiré. L'iodure de 1,4-diméthyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium (solide gris foncé) a été obtenu à partir de l'iodure de méthyle avec un rendement de 71% après recristallisation dans l'acétone (entrée 6). L'iodure de 1,4-diéthyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium a également été obtenu à partir de l'iodure d'éthyle avec un rendement de 95% après recristallisation dans l'acétone (entrée 2). Concernant les trois autres produits, une recristallisation dans l'acétone a bien eu lieu et donne un solide blanc. Cependant, l'analyse RMN <sup>1</sup>H montre que les sels de dialkyltriazolium n'ont pas été obtenus. Les cristaux obtenus correspondent donc potentiellement à un reste de sels inorganiques.

Entrée	Halogénure d'alkyle	Temps de réaction	Température (°C)	Rendement (%)
1	Iodure d'isopropyle	12 h	90	83
2	Iodure d'éthyle	5 jours	65	95
3	Iodure de propyle	12 h	90	6
4	Bromure de benzyle	12 h	90	/
5	Iodure d'isobutyle	12 h	90	/
6	Iodure de méthyle	12h	60	71

Une nouvelle méthode de synthèse a été utilisée en vue d'obtenir le bromure de 1,4-dibenzyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium et l'iodure de 1,4-dipropyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium par alkylation du 1,2,4-triazole sur ses positions N1 et N4 avec du bromure de benzyle ou de l'iodure de propyle respectivement. L'hydroxyde de sodium NaOH a été utilisée comme base forte. La procédure consiste en l'ajout du 1,2,4-triazole avec du NaOH et un agent alkylant dans un ballon de 50 mL. La solution est chauffée 24 h à 65 °C en présence d'acétonitrile comme solvant suivant des conditions expérimentales standards.<sup>42</sup> La suspension a ensuite été filtrée pour éliminer les sels inorganiques et le filtrat a été évaporé sous vide. Le solide obtenu a été rincé à l'acétate d'éthyle pour enlever les impuretés. Le composé désiré a été séché sous vide.

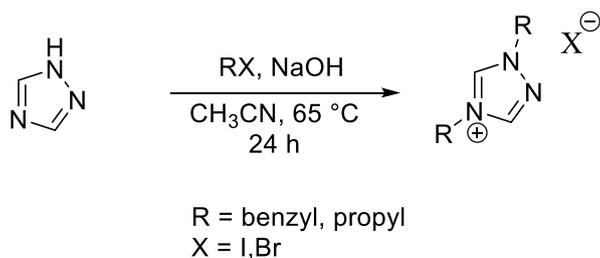


Figure 47: Méthode 2 pour obtenir des sels de triazolium dérivés du 1,2,4-triazole

La synthèse au départ du bromure de benzyle a conduit avec succès au bromure de 1,4-dibenzyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium, un solide de couleur jaune pâle obtenu pur avec un rendement de 63% (entrée 2). Cependant, l'iodure de 1,4-dipropyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium n'a pas pu être obtenu par cette méthode (entrée 1).

Entrée	Halogénure d'alkyle	Temps de réaction	Température (°C)	Rendement (%)
1	Iodure de propyle	24 h	65	/
2	Bromure de benzyle	24 h	65	63

Un résumé des tentatives de préparation des sels de 1,4-dialkyl-1,2,4-triazolium par alkylation du 1,2,4-triazole est présenté à la figure 48.

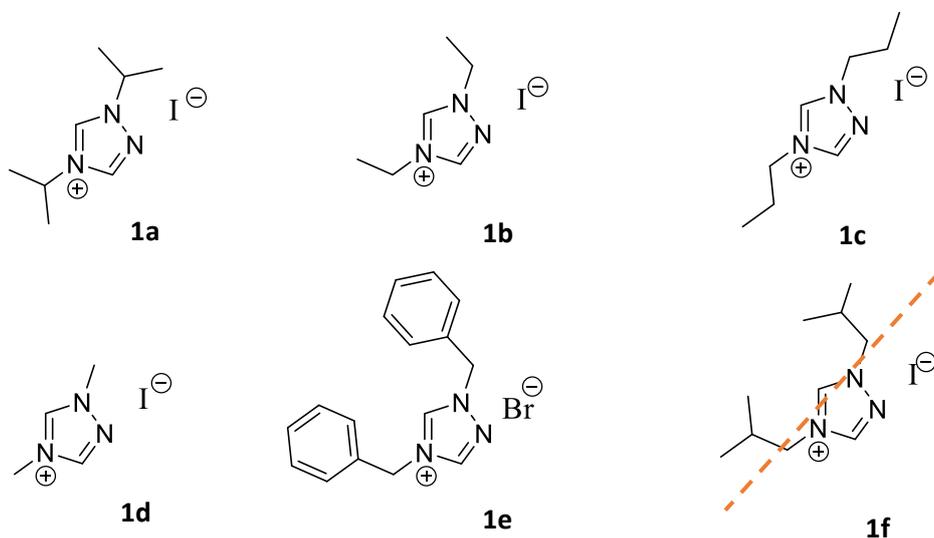


Figure 48: Structures des sels de 1,2,4-triazolium dérivés du 1,2,4-triazole obtenus dans ce projet

### 3.2.2. Méthylation du 1,2,4-triazole sur ses positions N1, N2 et N4

Cette seconde partie réalisée en deux étapes vise à ajouter un groupement méthyle (CH<sub>3</sub>) sur les atomes N1, N2 et N4 du 1,2,4-triazole. L'objectif de cette synthèse est de préparer un sel de trialkyltriazolium, le tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyl-1,2,4-triazolium. La première étape est

illustrée à la figure 49. Elle conduit à la formation d'un mélange d'isomères des composés 4-méthyl-1,2,4-triazole et 1-méthyl-1,2,4-triazole.

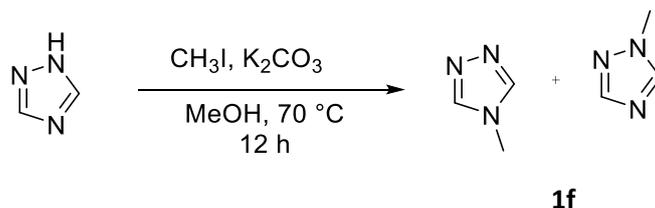


Figure 49: Méthode pour obtenir un mélange des composés 4-méthyl-1,2,4-triazole et 1-méthyl-1,2,4-triazole

Cette étape illustre la méthylation du 1,2,4-triazole sur ses positions N1 ou N4 au moyen d'iodure de méthyle, un réactif disponible commercialement utilisé en présence du carbonate de potassium  $K_2CO_3$  comme base. La procédure consiste en l'ajout du 1,2,4-triazole avec du carbonate de potassium  $K_2CO_3$  et de l'iodure de méthyle  $CH_3I$  dans un ballon de 50 mL. La suspension est chauffée 12 h à 70 °C en présence de méthanol MeOH comme solvant suivant des conditions expérimentales de la littérature.<sup>43</sup> La solution a ensuite été évaporée sous vide et le solide obtenu a été rincé avec du dichlorométhane pour éliminer les sels inorganiques. Une chromatographie sur colonne a ensuite été réalisée pour purifier les produits souhaités. Cette voie de synthèse a permis d'obtenir un mélange des composés 4-méthyl-1,2,4-triazole et 1-méthyl-1,2,4-triazole sous forme d'une huile jaune avec un rendement élevé de 94%.

Dans une seconde étape, le tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyltriazolium a été synthétisé à partir du mélange de 1-méthyl-1,2,4-triazole et de 4-méthyl-1,2,4-triazole formé durant la première étape. Ce mélange a été directement utilisé pour la deuxième et la troisième alkylation à l'aide du très réactif sel de Meerwein illustrée à la figure 50.<sup>44</sup> Un essai préliminaire a été réalisé avec un temps de chauffage de 3 jours à 60 °C mais le produit obtenu n'était pas pur. Il s'est probablement dégradé lors du chauffage prolongé. Nous avons donc suivi le protocole décrit dans la littérature pour notre prochain essai : 95 °C pendant 30 minutes. Ce second essai a conduit à la formation du tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyltriazolium avec un faible rendement de 30% dû à une perte lors de la recristallisation. Ce composé a été obtenu pur sous forme de cristaux blancs après recristallisation dans l'acétonitrile.

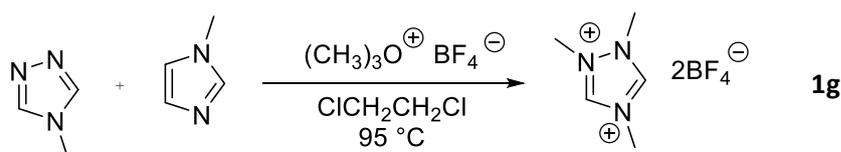


Figure 50: Méthode pour obtenir le tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyltriazolium

### 3.2.3. Arylation du 1,2,4-triazole sur sa position N1

L'arylation du 1,2,4-triazole sur sa position N1 a été étudiée. La méthode utilisée fait intervenir un iodure d'aryle, l'iodure de 4-méthoxybenzène et un catalyseur de cuivre hydraté  $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$  pour cette voie de synthèse décrite dans la littérature.<sup>45</sup>

La procédure consiste en l'ajout de 1 mmol de 1,2,4-triazole avec 1,2 mmol d'iodure de 4-méthoxybenzène, 0,1 mmol de catalyseur de cuivre hydraté et 2 mmol de carbonate de césium sous atmosphère inerte dans 10 ml de DMF (figure 51). La suspension est agitée 15 h à 110 °C. Elle est ensuite lavée avec de l'eau et de l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec de la saumure puis séchée avec du sulfate de magnésium. Le produit est filtré et séché sous pression réduite. Un solide blanc a été obtenu. Malheureusement, il ne correspondait pas au produit souhaité. L'analyse

RMN  $^1\text{H}$  a montré que qu'il s'agissait en fait de l'agent arylant de départ, l'iodure de 4-méthoxybenzène.

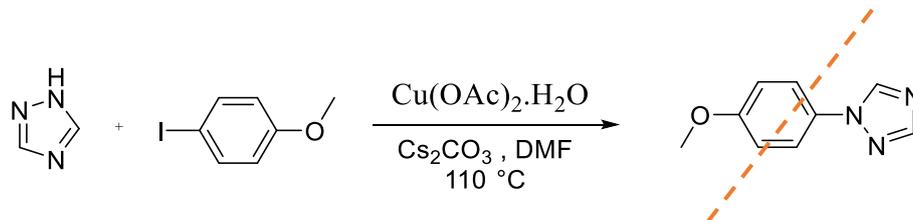


Figure 51 : Arylation du 1,2,4-triazole sur sa position N1 en présence d'un catalyseur de cuivre hydraté

Cette procédure a dès lors été reproduite en chauffant 24 h au lieu de 15. Le même mode opératoire a été reproduit mais malheureusement le produit désiré n'a pas pu être obtenu.

Le cycle catalytique suivant a été proposé pour une arylation de ce type (figure 52). Premièrement, le chauffage du mélange de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et de l'hétérocycle contenant N (Het-NH) peut conduire à la formation de l'intermédiaire I,  $(\text{Het-NH})_n\text{Cu}^I(\text{N-Het})$ . Deuxièmement, l'intermédiaire I peut réagir avec l'iodure d'aryle pour donner le produit de N-arylation et l'intermédiaire II,  $(\text{Het-NH})_n\text{Cu}^I\text{X}$ . Troisièmement, la réaction de l'intermédiaire II avec Het-NH en présence d'une base peut donner l'intermédiaire I à nouveau, bouclant ainsi le cycle catalytique.<sup>45</sup>

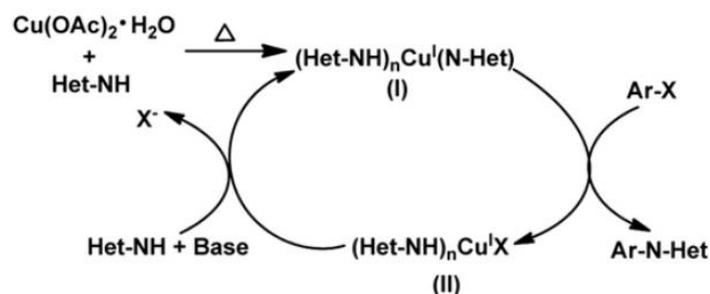


Figure 52 : Illustration du mécanisme catalytique

### 3.2.4. [Synthèse de zwitterions NHC·CS<sub>2</sub> dérivés d'halogénures de 1,4-dialkyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium](#)

La seconde partie de ce projet vise à synthétiser des dithiocarboxylates zwitterioniques à partir de différents sels de 1,2,4-triazolium. Cinq halogénures de 1,4-dialkyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium synthétisés dans la première partie de ce travail ont été utilisés à cet effet. La procédure utilise les conditions expérimentales douces récemment décrites par notre groupe dans une publication intitulée « Synthesis of Azolium-2-dithiocarboxylate Zwitterions Under Mild, Aerobic Conditions ». <sup>22</sup> Cette méthode consiste à mélanger un sel de 1,2,4-triazolium avec du carbonate de césium  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . L'acétonitrile  $\text{CH}_3\text{CN}$  et du disulfure de carbone  $\text{CS}_2$  sont ensuite ajoutés rapidement pour former une suspension. Le mélange réactionnel est agité 4 h à la température ambiante puis les sels inorganiques sont éliminés par un traitement aqueux.

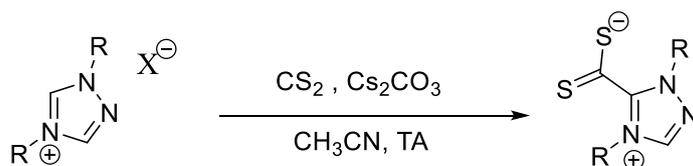


Figure 53: Méthode A, synthèse de zwitterions NHC·CS<sub>2</sub> à partir de sels de 1,4-dialkyl-1,2,4-triazolium

Cinq zwitterions dithiocarboxylates ont été obtenus rapidement et sans aucune difficulté avec un bon rendement en appliquant cette méthode A. Un test visuel simple permet de voir après quelques dizaines de secondes si la réaction a lieu: une coloration rosée voire rouge foncé apparaît rapidement, ce qui indique que le produit s'est formé. Un milieu réactionnel qui ne change pas de coloration et qui reste blanc ou jaune pâle indique que la méthode ne marche pas et que le produit ne se formera pas. Attention toutefois, l'apparition de la couleur rouge indique que le produit s'est formé mais il peut se dégrader par la suite. Au laboratoire, nous avons déjà observé ce type de phénomène, en particulier avec les sels de 1,2,3-triazolium. Une analyse RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C dans du CDCl<sub>3</sub> a permis de confirmer l'identité et la pureté des composés obtenus. Sur le spectre RMN <sup>1</sup>H, le pic C5-H disparaît et sur le spectre <sup>13</sup>C, le pic du CS<sub>2</sub> apparaît vers 220 ppm. Ces deux indications confirment donc l'incorporation du groupement dithiocarboxylate dans la molécule.

Le zwitterion avec deux groupements isopropyle sur ses positions N1 et N4, (1,4-diisopropyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate) a été obtenu rapidement et sans aucune difficulté avec un rendement de 82% (entrée 1). Le 1,4-dibenzyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate a également été obtenu aisément avec un rendement élevé de 84% à partir du sel 1,4-dibenzyl-1,2,4-triazolium (entrée 2). Le 1,4-diméthyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate s'est avéré être soluble dans l'eau lors du traitement aqueux. La solution aqueuse a donc été lavée par du dichlorométhane dans une ampoule à décanter en vue d'en extraire le produit désiré de la phase aqueuse. La solution organique a été séchée sous vide et le 1,4-diméthyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate a pu être récupéré avec un rendement de 69% (entrée 3). Fait intéressant, ce résultat nous prouve que certains dithiocarboxylates peuvent être solubles et stables dans l'eau à la température ambiante. Le zwitterion avec deux groupements éthyle sur ses positions N1 et N4, (1,4-diéthyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate) a également été obtenu rapidement sans difficulté avec un rendement de 84% (entrée 4). Le dernier zwitterion synthétisé avec deux groupements propyle sur ses positions N1 et N4 (1,4-dipropyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate) a été obtenu avec un très faible rendement de 6% (entrée 5). La faible quantité de substrat utilisée est potentiellement responsable de ce mauvais résultat à cause de pertes importantes lors de la filtration et de la récupération des quelques milligrammes de poudre. Cette manipulation devra être refaite sur une plus grande quantité pour confirmer ce résultat.

Une recristallisation lente de ces cinq zwitterions est en cours pour essayer d'obtenir des cristaux de taille suffisante pour permettre leur analyse par diffraction des rayons X. Des monocristaux des composés **2b** et **2d** ont déjà été obtenus.

Entrée	N1/N4 substituants	Contre ion	Temps de réaction	Température (°C)	Rendement (%)
1	Isopropyle/ Isopropyle	I <sup>-</sup>	4 h	TA	82
2	Benzyle/ Benzyle	Br <sup>-</sup>	4 h	TA	84
3	Méthyle/ Méthyle	I <sup>-</sup>	4 h	TA	69
4	Éthyle/ Éthyle	I <sup>-</sup>	4 h	TA	84
5	Propyle/ Propyle	I <sup>-</sup>	4 h	TA	6

Les structures des zwitterions NHC·CS<sub>2</sub> obtenus à partir d'halogénures de 1,4-dialkyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium sont illustrées dans la figure 54.

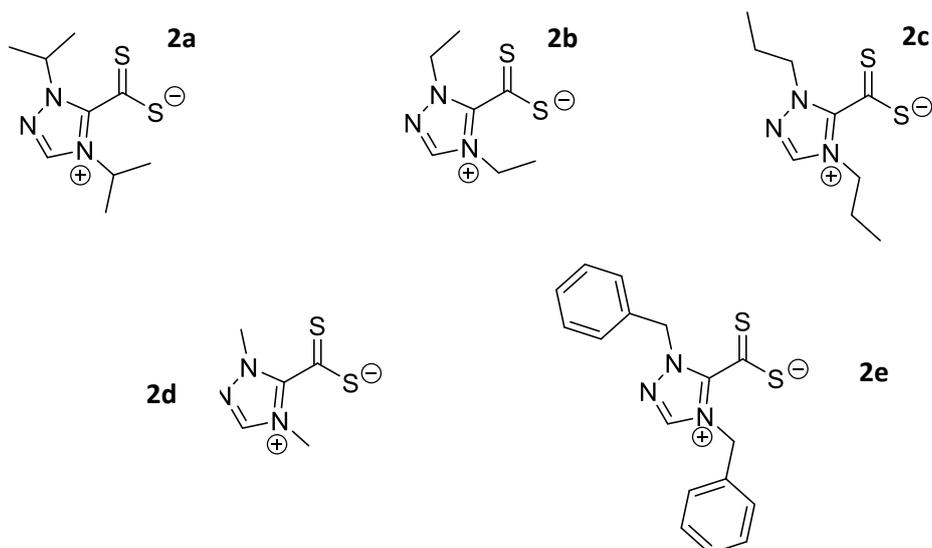


Figure 54: Structures des dithiocarboxylates de 1,2,4-triazolium obtenus dans ce projet

### 3.2.5. [Essai de synthèse d'un zwitterion NHC·CS<sub>2</sub> dérivé du tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyl-1,2,4-triazol-diium](#)

La formation d'un zwitterion NHC·CS<sub>2</sub> à partir du tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyltriazolium a été envisagée. Représentée à la figure 55, cette étape nécessite la formation de deux liaisons C–CS<sub>2</sub> en présence d'une base et de disulfure de carbone. Cette étape peut être très délicate puisqu'il y aura une très forte concentration de charges sur une petite surface, ce qui risque de déstabiliser ce « double zwitterion ». Cependant, cette réaction est très intéressante puisqu'à notre connaissance, c'est une voie de synthèse qui n'a encore jamais été explorée.

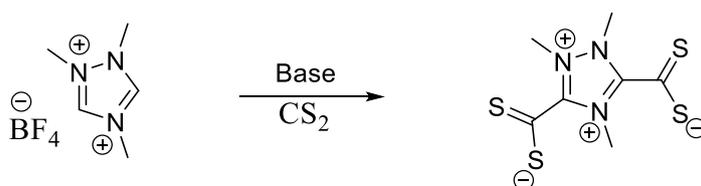


Figure 55: Synthèse de zwitterions NHC·CS<sub>2</sub> dérivés du tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyltriazolium

Trois procédures différentes ont été utilisées.

Premièrement, la méthode A a été utilisée. La procédure est identique aux autres procédures réalisées précédemment dans ce projet lorsque la méthode A était rencontrée. Cette synthèse est illustrée dans la figure 56. A partir de cette voie de synthèse, le composé désiré n'a pas pu être formé. De plus, le solide obtenu présentait une coloration jaune-orange.

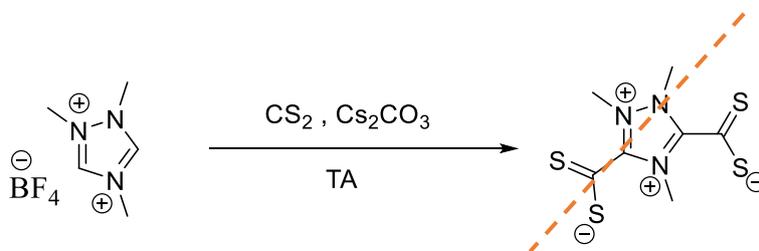


Figure 56: Méthode A de synthèse de zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés du tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyltriazolium

Deuxièmement, la méthode B à base de *tert*-butanolate de sodium NaOtBu sous atmosphère inerte a été réalisée. Cette deuxième voie de synthèse illustrée dans la figure 57 représente une réaction acide-base pour former un carbène *in situ*, puis ce dernier est rapidement piégé par le disulfure de carbone afin de former le produit désiré. Cette Méthode B n'a pas permis de former le composé désiré. Le composé obtenu présentait également une coloration orangée.

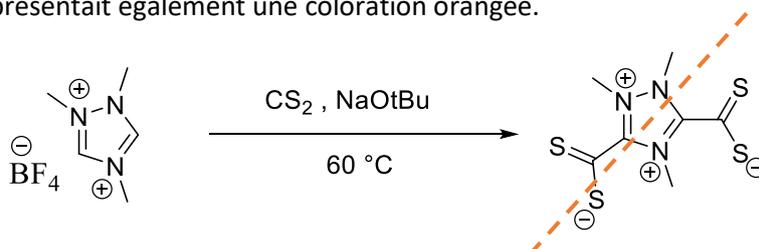


Figure 57: Méthode B de synthèse de zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés du tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyltriazolium

Troisièmement, en vue d'obtenir des zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> issus de triazolium et d'éviter leur potentielle décomposition en présence d'humidité, nous avons utilisé sous atmosphère inerte la méthode C. Cette troisième voie de synthèse est illustrée dans la figure 58. Après analyse RMN, cette méthode C n'a pas permis de former le zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés du tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyltriazolium bien que le composé obtenu présentait une coloration rougeâtre.

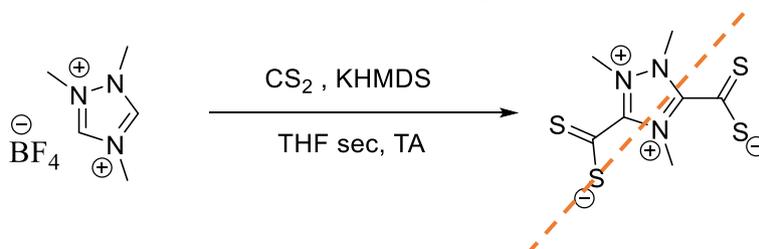


Figure 58: Méthode C de synthèse de zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> dérivés du tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyltriazolium

Un exemple de spectres <sup>1</sup>H RMN obtenu lors de la synthèse du zwitterion NHC-CS<sub>2</sub> dérivé du tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyl-1,2,4-triazolium est illustré à la figure 59. L'analyse RMN permet de constater que le composé désiré n'a pas été obtenu. En effet, un grand nombre d'impuretés est présent. De plus les déplacements chimiques présents sur ce spectre ne correspondent pas au déplacements des protons du zwitterion NHC-CS<sub>2</sub> dérivé du tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyl-1,2,4-triazolium (trois singulets situés entre 3,5 et 4,5 ppm). Les pics situés entre 9 et 9,5 ppm pourraient également correspondre aux protons présents sur le cycle du 1,2,4-triméthyltriazolium. Cette hypothèse confirmerait donc qu'aucune liaison C-CS<sub>2</sub> n'a pu être formée sur le tétrafluoroborate de 1,2,4-triméthyltriazolium.

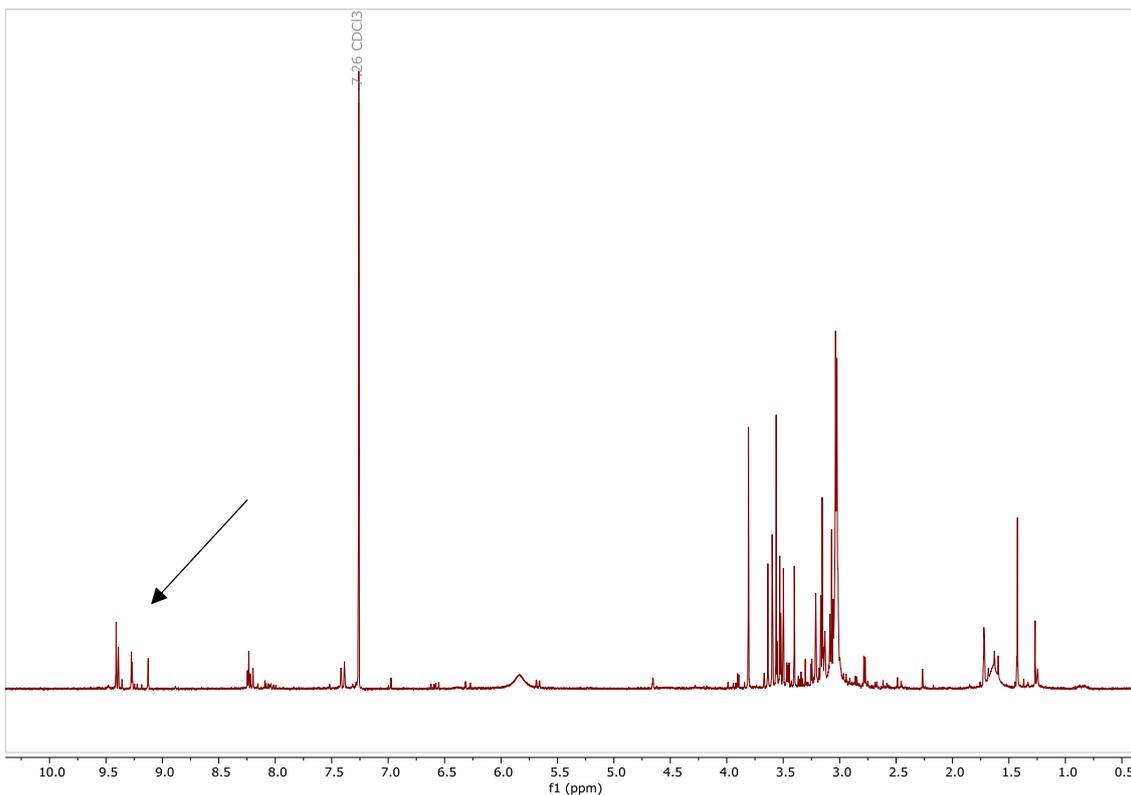


Figure 59: Illustration du spectre obtenu lors de la méthode C

### 3.3. Synthèse de complexes de ruthénium porteurs de ligands NHC·CS<sub>2</sub>

Dans cette troisième partie de notre travail, nous décrivons la synthèse de trois familles de complexes ruthénium porteurs de ligands NHC·CS<sub>2</sub> au départ des dithiocarboxylates de 1,2,4-triazolium obtenus dans la deuxième partie. Ces zwitterions sont de bons ligands chélatants et forment des liaisons fortes avec le métal via leurs deux atomes de soufre. Comme mentionné dans les objectifs, les réactions que nous avons choisies reposent sur le clivage du dimère [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymène)]<sub>2</sub> pour obtenir des complexes cationiques. Trois familles de produits ont été synthétisés en variant le nombre d'équivalents de ligand par rapport au métal.

Dans un premier temps, des complexes cationiques de type [RuCl(*p*-cymène)(NHC·CS<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> associés à un contre-ion [RuCl<sub>3</sub>(*p*-cymène)]<sup>-</sup> ont été préparés (figure 60). La procédure pour obtenir ces composés bimétalliques consiste en l'ajout d'un équivalent de zwitterion dithiocarboxylate de triazolium à un équivalent du dimère de ruthénium [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymène)]<sub>2</sub>. Du dichlorométhane a été ajouté comme solvant et la solution a été agitée 10 min à la température ambiante. La réaction est extrêmement rapide puisqu'on observe visuellement une coloration rouge (le zwitterion et le dimère de départ dissous) qui vire au marron foncé / brun (la couleur du complexe dissous) après environ 1 à 3 secondes d'agitation. Les volatils ont été éliminés du filtrat sous pression réduite. Les complexes désirés ont ensuite été précipités dans de l'éther diéthylique afin de les isoler sous forme de poudres fines. Quatre dithiocarboxylates synthétisés au point 3.2 ont été utilisés pour ces réactions. Les produits correspondants ont été récupérés avec de bons rendements allant de 93 à 98%. Cependant, les spectres RMN <sup>1</sup>H de ces quatre complexes montraient la présence de diéthyléther. Ils ont donc dû être placés sous pression réduite durant plusieurs semaines afin d'éliminer un maximum de solvant.

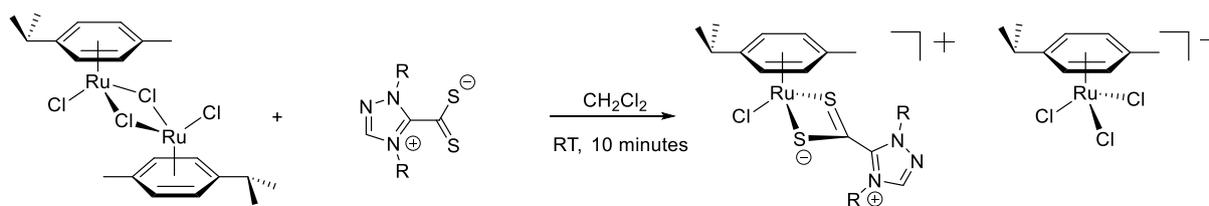


Figure 60 : Synthèse de complexes  $[RuCl(p\text{-cymène})(S_2C\text{-NHC})][RuCl_3(p\text{-cymène})]$

Entrée	N1/N4 substituants	Temps de réaction	Température (°C)	Rendement (%)
1	Isopropyle/isopropyle	10 min	TA	93
2	Benzyle/Benzyle	10 min	TA	95
3	Méthyle/Méthyle	10 min	TA	98
4	Éthyle/Éthyle	10 min	TA	98

Dans une seconde série d'expériences, le clivage du  $[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2$  a été réalisé avec deux équivalents de zwitterion et de l'hexafluorophosphate de potassium pour obtenir des complexes cationiques monométalliques  $[RuCl(p\text{-cymène})(S_2C\text{-NHC})]PF_6$  (figure 61).

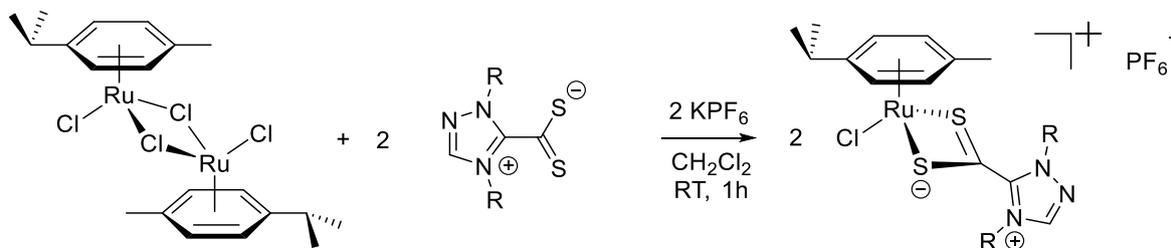


Figure 61: Synthèse de complexes  $[RuCl(p\text{-cymène})(S_2C\text{-NHC})]PF_6$

La procédure consiste en l'ajout de deux équivalents de zwitterion dithiocarboxylate de triazolium et deux équivalents d'hexafluorophosphate à un équivalent du dimère de ruthénium  $[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2$ . Du dichlorométhane a été ajouté comme solvant. La suspension a été agitée 1 h à la température ambiante puis a été filtrée sur célite pour éliminer les sels inorganiques (excès de  $KPF_6$  et  $KCl$  formé). Les volatils ont été éliminés du filtrat sous pression réduite. Le complexe désiré a ensuite été précipité dans de l'éther diéthylique. Quatre dithiocarboxylates synthétisés au point 3.2. avec des substituants isopropyle, benzyle, méthyle ou éthyle en positions N1 et N4 ont été utilisés. Ils ont tous conduit aux produits attendus avec des rendements supérieurs à 90% après séchage. Les spectres RMN  $^1H$  de ces quatre complexes montraient la présence de diéthyléther. Les quatre composés ont donc dû être placés sous pression réduite durant plusieurs semaines afin d'éliminer un maximum de solvant.

Entrée	N1/N4 substituant	Temps de réaction	Température (°C)	Rendement (%)
1	Isopropyle/isopropyle	10 min	20	93
2	Benzyle/Benzyle	10 min	20	96
3	Méthyle/Méthyle	10 min	20	98
4	Éthyle/Éthyle	10 min	20	93

Dans un troisième et dernière série de manipulations, un autre type de complexe de ruthénium portant des ligands NHC-CS<sub>2</sub> a été synthétisé pour explorer davantage la chimie de coordination des zwitterions que nous avons préparés. En effet, des complexes homoleptiques dicationiques peuvent également être obtenus en faisant réagir le dimère de ruthénium avec six équivalent de ligand en présence de KPF<sub>6</sub>. Les deux énantiomères  $\Lambda$  et  $\Delta$  issus de la chiralité hélicoïdale n'ont pas été séparés.

La procédure consiste en l'ajout de six équivalents de zwitterion dithiocarboxylate de triazolium et six équivalents d'hexafluorophosphate avec un équivalent du dimère de ruthénium [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymène)]<sub>2</sub>. Du dichlorométhane a été ajouté comme solvant. La suspension a été chauffée 5 min à 50 °C, 5 min à 60 °C et enfin 10 min à 70 °C dans un réacteur à micro-ondes. Le mélange réactionnel bleu foncé a été filtré sur célite pour éliminer les sels inorganiques. Le complexe désiré a été précipité dans de l'éther diéthylique pour donner une poudre bleue. Quatre dithiocarboxylates synthétisés au point 3.2. ont été utilisés dans ces expériences. Les NHC-CS<sub>2</sub> avec des substituants benzyle, méthyle ou éthyle en positions N1 et N4 ont permis de former rapidement les complexes correspondant et de les isoler avec des rendements supérieurs à 90% (entrées 2 à 4) tandis que le NHC-CS<sub>2</sub> substitué par des groupes isopropyle en positions N1 et N4 n'a conduit qu'à un rendement de 62% (entrée 1). Ce plus faible rendement peut être expliqué par le fait que le complexe est soluble dans le diéthyléther. Trois autres solvants ont donc été testés (éther de pétrole, acétate d'éthyle, eau) en vue d'y précipiter le complexe obtenu. Le complexe s'est avéré être insoluble dans l'eau. Cette étape a ainsi engendré des pertes du composé désiré.

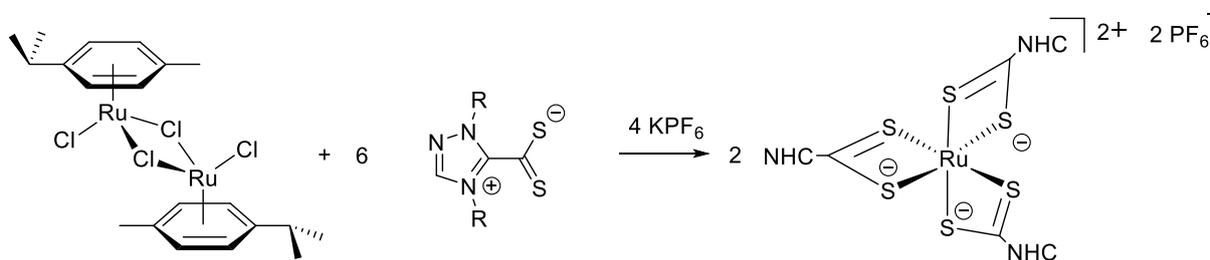
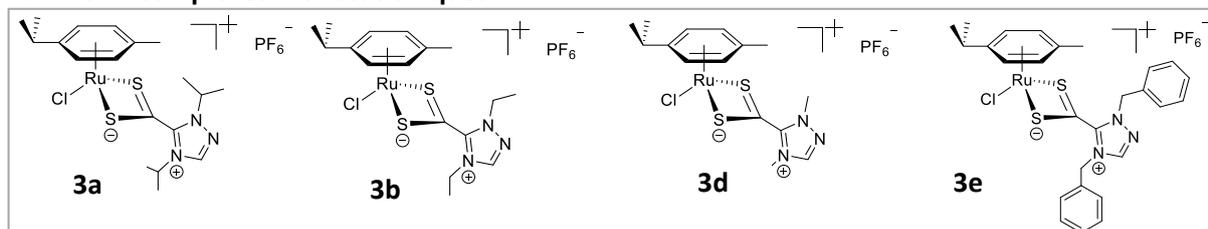


Figure 62: Synthèse de complexes [Ru(S<sub>2</sub>C-NHC)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

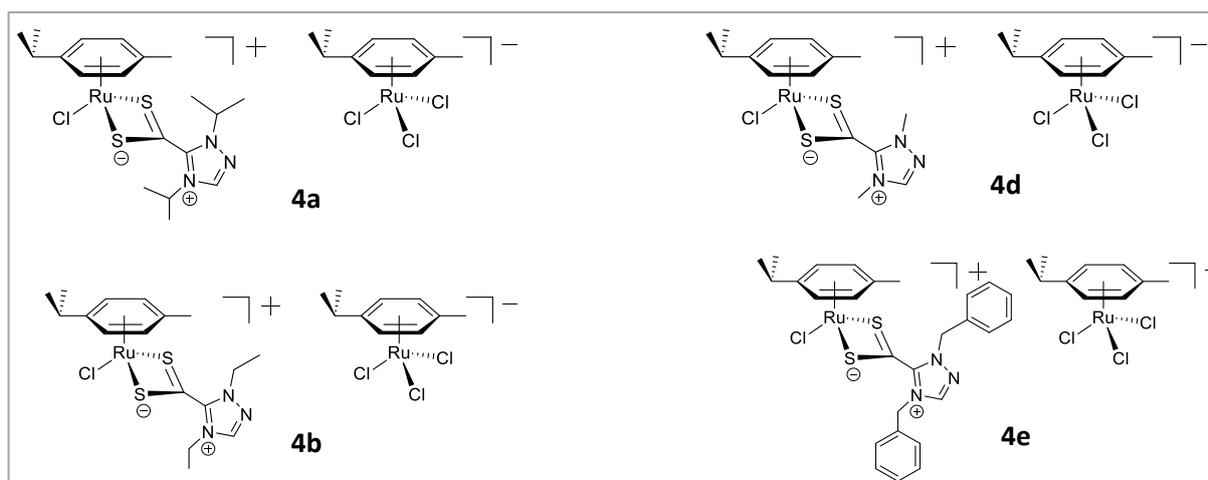
<b>Entrée</b>	<b>N1/N4 substituants</b>	<b>Temps de réaction</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>Rendement (%)</b>
<b>1</b>	Isopropyle/isopropyle	20 min	70	62
<b>2</b>	Benzyle/Benzyle	20 min	70	95
<b>3</b>	Méthyle/Méthyle	20 min	70	97
<b>4</b>	Éthyle/Éthyle	20 min	70	93

Les structures des complexes de ruthénium porteurs de ligands NHC-CS<sub>2</sub> que nous avons obtenus sont illustrées dans la figure 63. Ils sont classés par famille.

### Famille 1 : complexes monocationiques



### Famille 2 : complexes bimétalliques



### Famille 3 : complexes homoleptiques

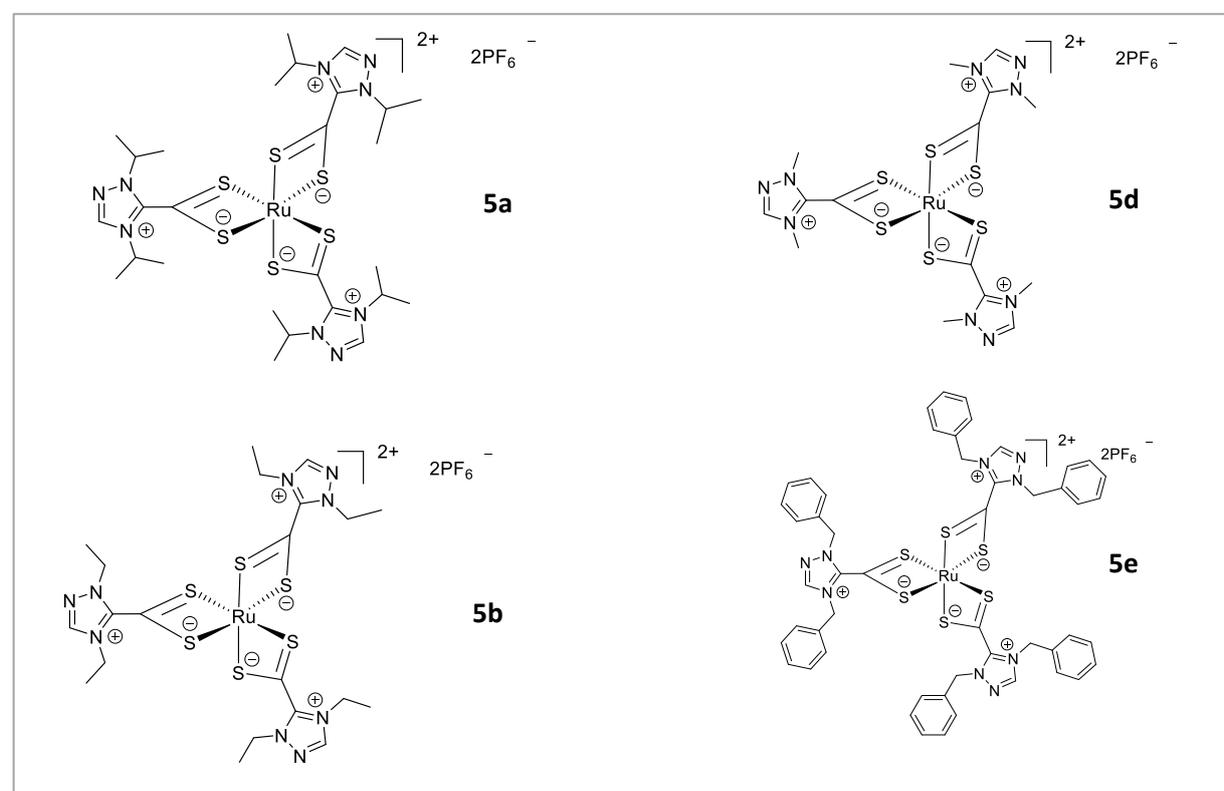


Figure 63: Structures des complexes de ruthénium obtenus dans ce projet

### 3.4. Analyse structurale

#### 3.4.1. Les dithiocarboxylates

Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées pour caractériser les dithiocarboxylates de 1,2,4-triazolium synthétisés durant ce projet. Il est important de noter que le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du 1,4-dipropyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate n'a pas pu être obtenu en raison du faible rendement (6%) de son sel correspondant (**1c**).

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés **1a-e** étaient assez similaires à ceux enregistrés pour **2a-e**, avec toutefois une résonance en moins due au remplacement d'un proton acide par un groupe  $\text{CS}_2$ . Comme le signal du proton qui disparaît est le singulet le plus déblindé dans le spectre des réactifs, il était donc relativement facile de s'assurer que l'étape de déprotonation avait bien eu lieu à partir des spectres des produits. Prenons l'exemple de l'iodure de 1,4-dipropyl-1*H*-1,2,4-triazolium et de son adduit  $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$ . Pour permettre une comparaison valable, les spectres RMN  $^1\text{H}$  des deux composés ont été enregistrés dans le même solvant, le chloroforme deutéré. Les deux protons portés par les carbonnes C5 et C3 sont très déblindés et se situent respectivement à 11,23 et 9,09 ppm sur le sel. Sur le spectre du dithiocarboxylate, le pic de l'atome d'hydrogène porté par le C5 disparaît et on observe clairement un blindage d'environ 1 ppm pour l'atome d'hydrogène restant.

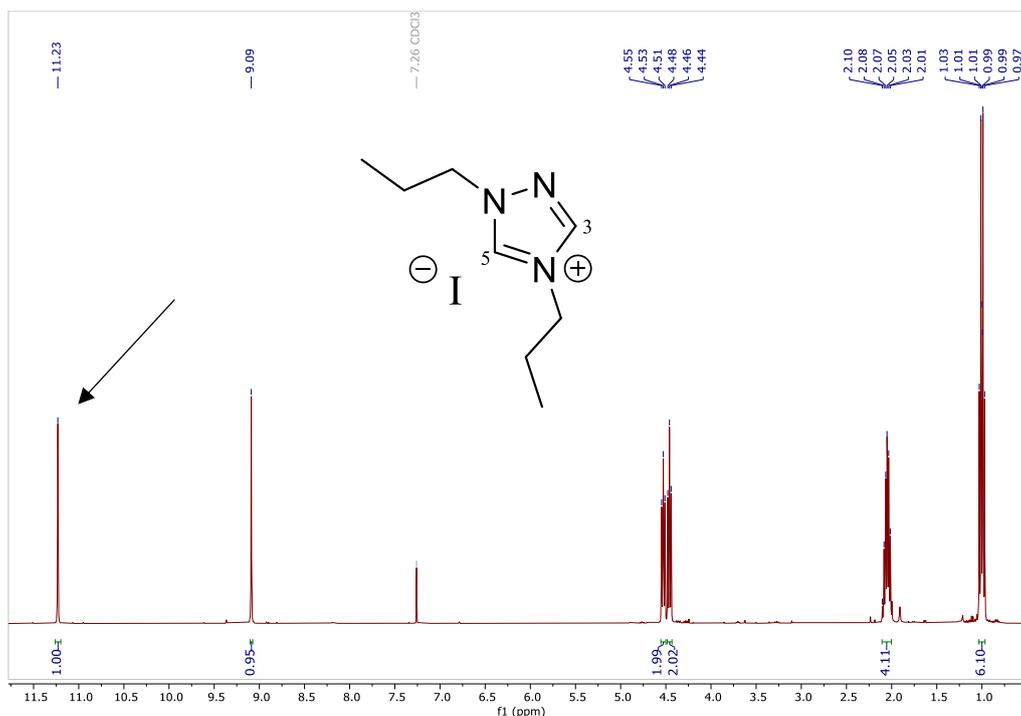


Figure 64: Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'iodure de 1,4-dipropyl-1*H*-1,2,4-triazolium

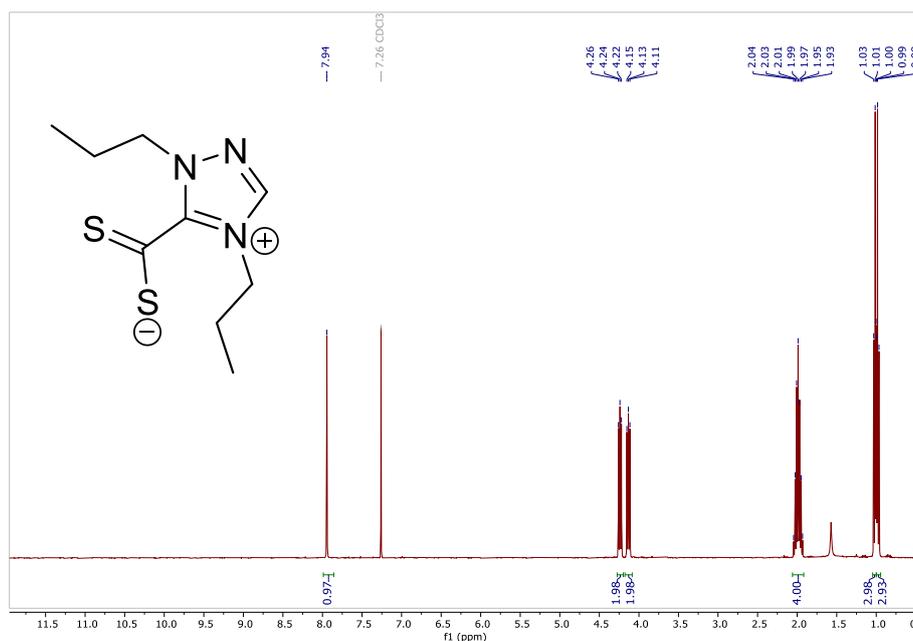


Figure 65: Spectre RMN  $^1\text{H}$  du dithiocarboxylate de 1,4-dipropyl-1H-1,2,4-triazolium

Parallèlement, l'incorporation du groupement  $\text{CS}_2$  dans les produits a conduit à l'émergence d'une résonance tout aussi caractéristique en RMN du carbone-13. En effet, avec des valeurs aux alentours de 220 ppm, le déplacement chimique d'un groupe dithiocarboxylate est situé dans une région spectrale où il est aisé de le reconnaître.

Réactif	$\delta$ NC5H (ppm)	$\delta$ NC5 (ppm)	Produit	$\delta$ NCCS <sub>2</sub> (ppm)	$\delta$ CS <sub>2</sub> (ppm)
<b>1a</b>	10.25	143.2	<b>2a</b>	152.0	220.9
<b>1b</b>	10.14	141.9	<b>2b</b>	152.7	220.0
<b>1c</b>	11.23	144.7	–	–	–
<b>1d</b>	9.98	145.1	<b>2d</b>	152.4	218.8
<b>1e</b>	10.33	145.0	<b>2e</b>	153.2	219.1

Le déplacement chimique du  $\text{CS}_2$  pour les produits **2a-e** varie entre 218.80 ppm et 220.85 ppm. Par conséquent, la résonance du  $\text{CS}_2$  n'est pas modifiée de manière significative par la nature des groupements alkyles en position N1 et N4 du NHC. En revanche, la résonance RMN  $^{13}\text{C}$  du centre carbénique des produits **2a-e** est déplacée vers les champs faible d'en moyenne 10 ppm par rapport aux réactifs correspondants **1a-e**. En effet, la valeur moyenne du déplacement chimique du NC5H pour les réactifs **1a-e** est de 144 ppm. Cette valeur est significativement plus faible que la valeur moyenne (153 ppm) correspondant aux produits **2a-e**. Cette différence de déplacement chimique est induite par le remplacement d'un proton acide par le groupement  $\text{CS}_2$  et est probablement due aux effets inductifs attracteurs exercés sur ce carbone par le groupement dithiocarboxylate.

Il est important de noter que l'attribution des déplacements chimiques des carbones C5 ( $\delta$  NC5H) et des carbones carbéniques ( $\delta$  NCCS<sub>2</sub>) présents respectivement sur les sels (**1a-e**) et les zwitterions (**2a-e**), a été obtenue à partir d'une analyse HSQC. A titre d'exemples, les spectres HSQC du sel **1b** et du complexe **5b** sont illustrés dans la figure 66. Le spectre à deux dimensions du composé **5b** nous permet d'affirmer que le carbone carbénique est bien le pic situé à 147 ppm suite à son absence de corrélation avec un proton. De plus, le spectre à deux dimensions du composé **1b** caractérise le carbone C5 comme étant le carbone le moins déblindé. En effet, une corrélation entre le proton le plus déblindé, c'est-à-dire celui entre les deux azotes, et le carbone à 142 ppm est observé dans ce spectre HSQC (figure 66)

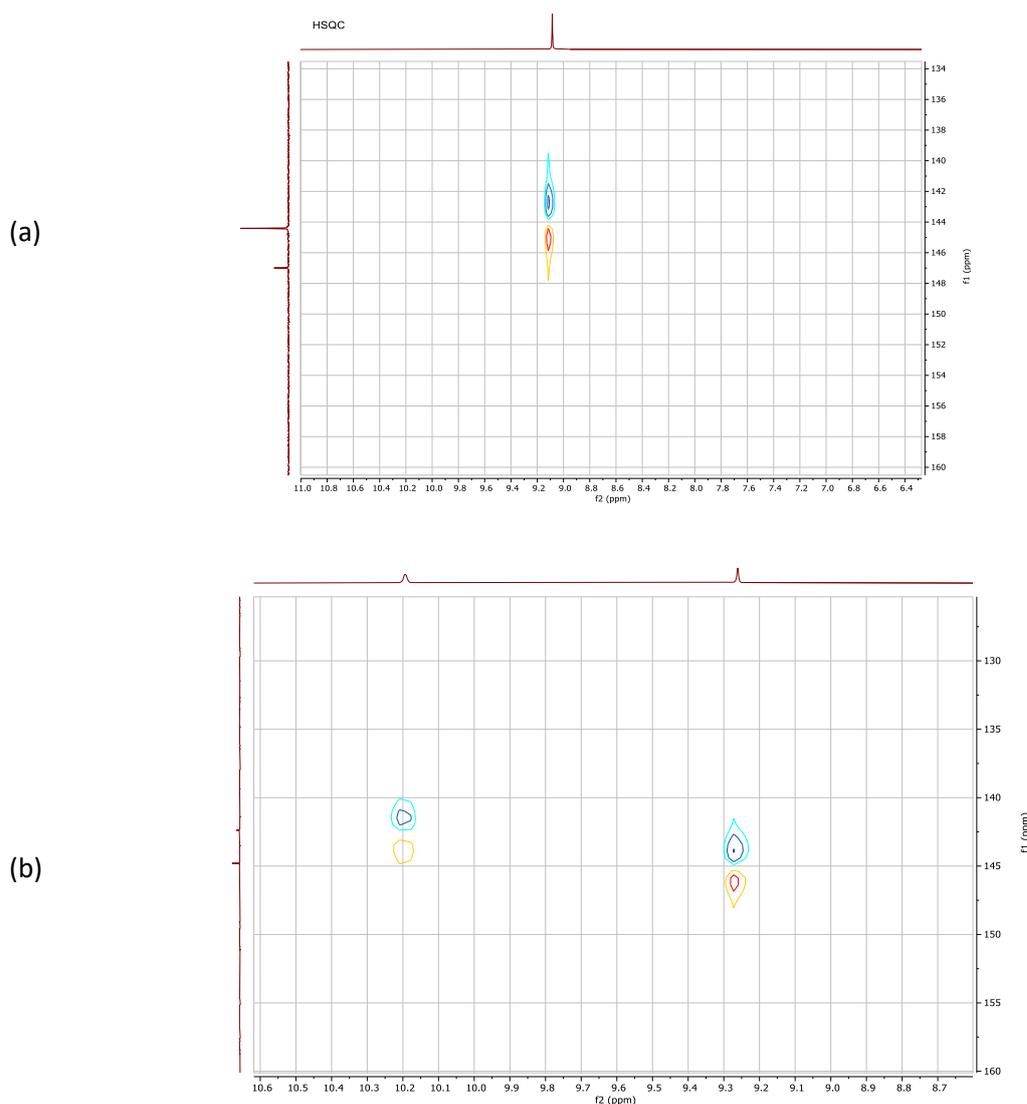


Figure 66: Zoom sur les spectres HSQC (a) du complexe 5b ; (b) du sel 1b

### 3.4.2. [Les complexes](#)

Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées pour caractériser les trois familles de complexes synthétisés durant ce projet. Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C des douze complexes obtenus sont reproduits en annexe. Le tableau ci-dessous reprend le déplacement chimique des CS<sub>2</sub> présents sur les zwitterions dérivés des halogénures de triazolium (**2a-e**) et sur les trois familles de complexes (composés **3a-e**, **4a-e** et **5a-e**).

NHC-CS <sub>2</sub>	$\delta$ CS <sub>2</sub>	Complexe Famille 1	$\delta$ CS <sub>2</sub> (ppm)	Complexe Famille 2	$\delta$ CS <sub>2</sub> (ppm)	Complexe Famille 3	$\delta$ CS <sub>2</sub> (ppm)
<b>2a</b>	220,9 <sup>a</sup>	<b>3a</b>	211,8 <sup>b</sup>	<b>4a</b>	213,6 <sup>b</sup>	<b>5a</b>	201,2 <sup>c</sup>
<b>2b</b>	220,0 <sup>a</sup>	<b>3b</b>	210,8 <sup>b</sup>	<b>4b</b>	213,1 <sup>b</sup>	<b>5b</b>	200,0 <sup>c</sup>
<b>2d</b>	218,8 <sup>a</sup>	<b>3d</b>	210,2 <sup>b</sup>	<b>4d</b>	212,1 <sup>b</sup>	<b>5d</b>	198,7 <sup>c</sup>
<b>2e</b>	219,1 <sup>a</sup>	<b>3e</b>	210,1 <sup>b</sup>	<b>4e</b>	212,0 <sup>b</sup>	<b>5e</b>	206,4 <sup>c</sup>

(a) CDCl<sub>3</sub>, (b) CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (c) acétone

Dans la première famille de complexes, le déplacement chimique du CS<sub>2</sub> pour les produits **3a-e** varie entre 210,2 ppm et 211,8 ppm. Nous pouvons donc déduire que la résonance du CS<sub>2</sub> n'est pas modifiée de manière significative par la nature des groupements en position N1 et N4 du NHC. De plus, si nous comparons ce déplacement chimique à celui déterminé pour les zwitterions non complexés, nous pouvons observer une différence en moyenne de 9 ppm.

Pour la deuxième famille de complexes, le déplacement chimique du CS<sub>2</sub> pour les produits **4a-e** varie entre 212,0 ppm et 213,6 ppm. Cette faible variation peut illustrer que la résonance du CS<sub>2</sub> n'est pas modifiée en fonction de la nature des groupements en position N1 et N4 du NHC. De plus, la comparaison entre les déplacements chimiques des CS<sub>2</sub> présents sur les composés **4a**, **4b**, **4d**, **4e** et entre des zwitterions libres correspondants montre une différence de 7 ppm en moyenne.

Enfin, du point de vue de la troisième et dernière famille de complexes, le déplacement chimique du CS<sub>2</sub> pour les produits **5a-e** varie entre 198,7 ppm et 206,5 ppm. Nous pouvons donc également en déduire que la résonance du CS<sub>2</sub> n'est pas modifiée de manière significative par la nature des groupements en position N1 et N4 du NHC. De plus, si nous procédons à nouveau à une comparaison entre le déplacement chimique du CS<sub>2</sub> observé dans cette famille de complexes et dans les zwitterions libres, nous pouvons observer une différence moyenne de 16 ppm.

A titre d'exemple, les spectres du zwitterion 1,4-diméthyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate et de ses trois complexes ont été alignés afin d'observer le blindage de l'unité CS<sub>2</sub> discuté précédemment (figure 67).

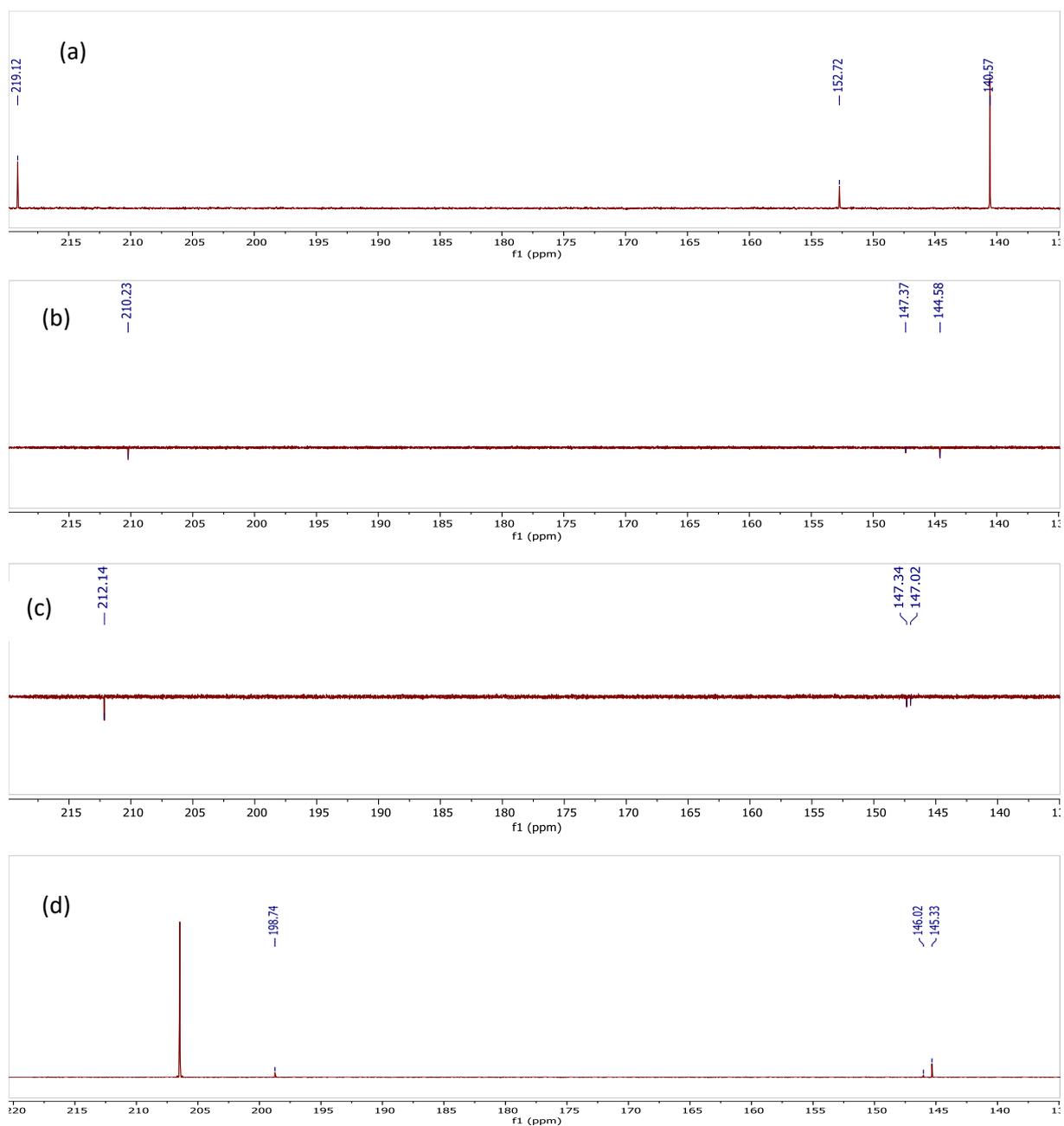


Figure 67: Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des composés (a) 2d ; (b) 3d ; (c) 4d et (d) 5d.

Pour terminer, une analyse RMN  $^{31}\text{P}$  de la première famille de complexes synthétisés dans ce projet a été réalisée. La présence d'un heptuplet sur le spectre confirme la présence d'un phosphore lié à 6 fluors comme contre-ion (figure 68).

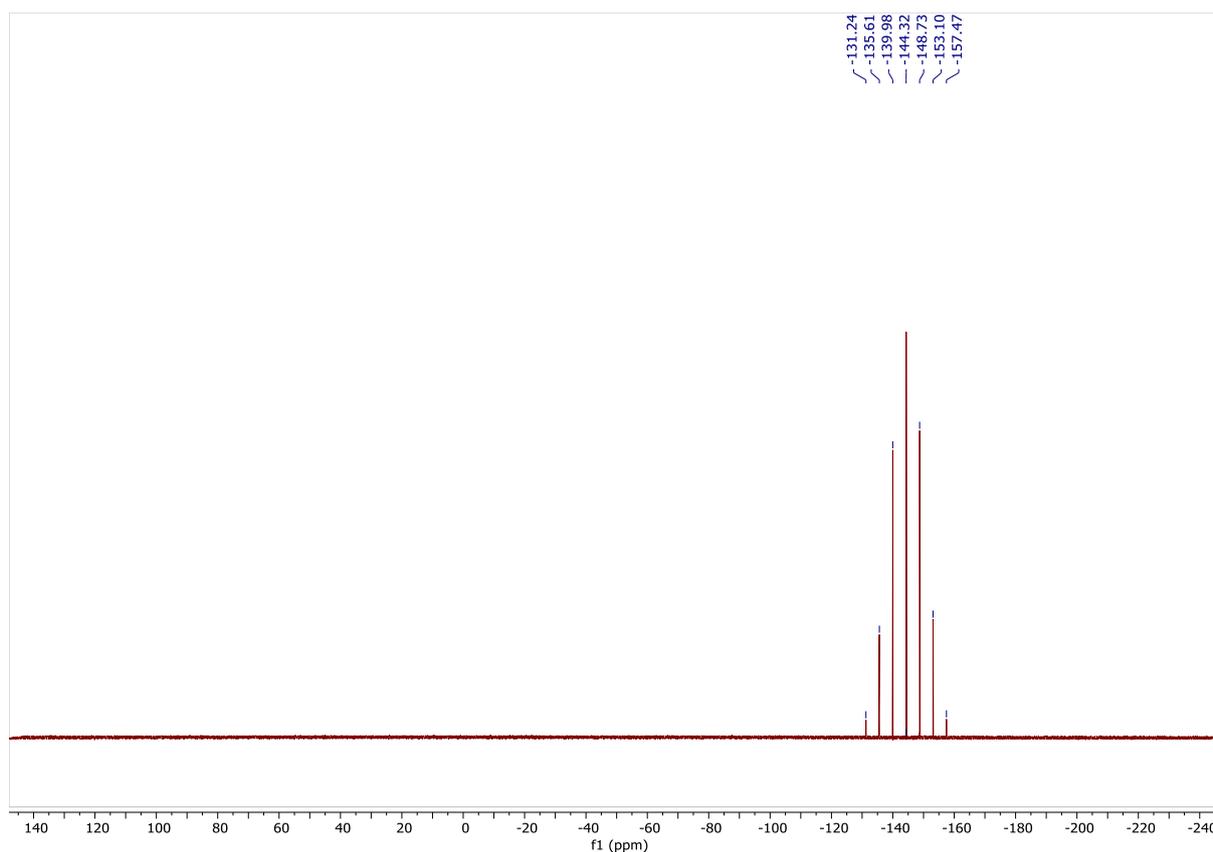


Figure 68: Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  du complexe **3b**

### 3.5. Structures cristallographiques

Des monocristaux de cinq composés synthétisés dans ce projet de qualité suffisante pour permettre leur analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'éther de pétrole dans une solution de dichlorométhane à 6 °C. Ces composés sont le 1,4-diméthyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (**2d**), le 1,4-diéthyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (**2b**), le  $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cymène})(7\text{-}(1,4\text{-diéthyl-1}H\text{-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))}\text{PF}_6$  (**3b**) et le  $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cymène})(7\text{-}(1,4\text{-diéthyl-1}H\text{-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate}))][\text{RuCl}_3(\textit{p}\text{-cymène})]$  (**4b**). A titre d'exemple, une photographie des monocristaux obtenus pour le 1,4-diéthyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (**2b**) est reproduite dans la figure 69.

Une perspective intéressante pour continuer ce projet serait de cristalliser le complexe **5b** afin de comparer la structure cristallographique du dithiocarboxylate **2b** à celles des trois complexes correspondants **3b**, **4b** et **5b**. Cependant, les complexes homoleptiques sont les plus difficiles à cristalliser.



*Figure 69: Illustration des cristaux du composé 2b*

## 4. Conclusion et perspectives

Comme mentionné dans les objectifs de ce mémoire, notre but était de constituer une petite bibliothèque de précurseurs de carbènes N-hétérocycliques dérivés du thiazole et du 1,2,4-triazole pour les convertir en zwitterions NHC-CS<sub>2</sub> et synthétiser de nouveaux complexes de ruthénium. Divers substituants alkyles ont été introduits sur la position N3 du thiazole et sur les positions N1 et N4 du 1,2,4-triazole. Grâce à l'utilisation de plusieurs voies de synthèse, l'alkylation des dérivés du thiazole et du 1,2,4-triazole a été réalisée avec succès, fournissant ainsi des sels de thiazolium ou de 1,2,4-triazolium avec des rendements généralement élevés. Plusieurs procédures visant à obtenir les zwitterions dithiocarboxylate de thiazolium et de triazolium ont ensuite été appliquées. Malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pas pu isoler les zwitterions issus des sels de thiazolium. Ces composés possèdent une très faible stabilité en présence d'air et l'humidité. Cinq zwitterions issus de sels de 1,2,4-triazolium ont, par contre, été isolés sous forme pure rapidement et avec de bons rendements. Il est important de noter que ces adduits ont été préparés sans aucune difficulté dans des conditions aérobiques douces en utilisant le carbonate de césium comme base faible, alors que cette méthode ne marche pas avec les sels de 1,2,3-triazolium. Par la suite, quatre dithiocarboxylates de 1,2,4-triazolium ont été utilisés pour synthétiser trois familles de complexes de ruthénium: des complexes monocationiques monométalliques, bimétalliques et homoleptiques dicationiques. Cette dernière partie de notre travail a donné de très bons rendements.

Puisque les complexes ruthénium-arène sont connus pour catalyser des réactions de synthèse d'esters d'énol, de cyclopropanation et d'hydrogénations de cétones, l'activité catalytique des complexes issus de ce mémoire sera dans ces réactions. Comme les complexes ruthénium-arène sont aussi connus pour présenter des activités biologiques intéressantes, nous envisageons également d'évaluer leur activité biologique.

Concrètement, la première perspective d'application qui découle de ce projet ciblera la synthèse d'esters d'énol à partir d'acides carboxyliques et d'alcynes en utilisant en guise de catalyseurs les trois familles de complexes de ruthénium que nous avons obtenues (12 composés au total). La procédure consiste en l'ajout d'un complexe de ruthénium (0,02 mmol) à du carbonate de sodium (0,04 mmol), de l'acide 4-acétoxybenzoïque (2,5 mmol) et une solution stock contenant du 1-hexyne (3,75 mmol) et du dodécane (standard interne) dans du toluène saturé en eau. La réaction est surveillée en prélevant des échantillons à intervalles réguliers dans le mélange réactionnel et en les analysant par chromatographie en phase gazeuse (figure 70).<sup>46</sup>

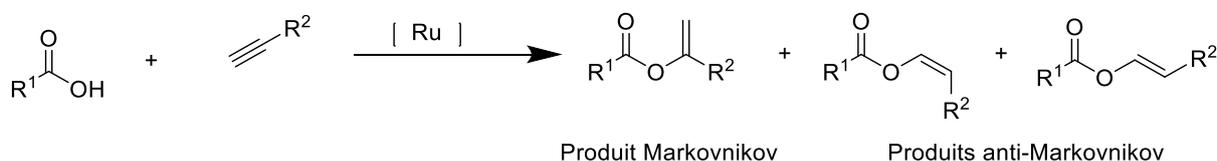


Figure 70: Test catalytique à partir de la synthèse d'esters d'énol

Un second test catalytique que nous envisageons pour nos complexes est la polymérisation par métathèse avec ouverture de cycle du cyclooctène. Cette réaction modèle est largement utilisée dans le Laboratoire de Chimie Organométallique et Catalyse Homogène pour évaluer l'activité en métathèse des complexes ruthénium-arène. La procédure consiste en l'ajout d'un complexe de ruthénium à du chlorobenzène sec et du cyclooctène en vue d'obtenir du polyoctenamère (figure 71).<sup>47</sup>

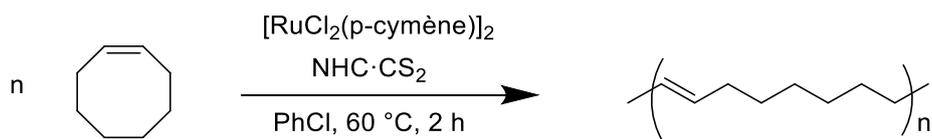


Figure 71: Test catalytique à partir de la polymérisation par métathèse

Une troisième application catalytique est l'étude de la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) du méthacrylate de méthyle (MMA) avec les complexes ruthénium-NHC·CS<sub>2</sub> synthétisés dans ce projet. 1 équivalent de [RuCl<sub>2</sub>(p-cymène)]<sub>2</sub> et 2 équivalents de NHC·CS<sub>2</sub> sont ajoutés en présence de méthacrylate de méthyle et de 2-bromo-2-méthylproionate d'éthyle (figure 72).<sup>47</sup>

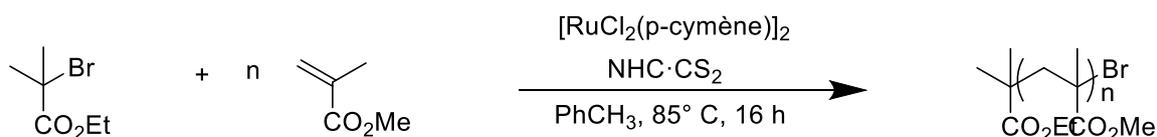


Figure 72: Test catalytique à partir de la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes

Une quatrième perspective de ce projet est consacrée à la cyclopropanation du styrène avec le diazoacétate d'éthyle en présence des chélates. Cette réaction est un autre processus catalytique représentatif conduisant à des intermédiaires de grande valeur pour la synthèse organique qui a grandement bénéficié de l'intervention de complexes de ruthénium (figure 73).<sup>48</sup>

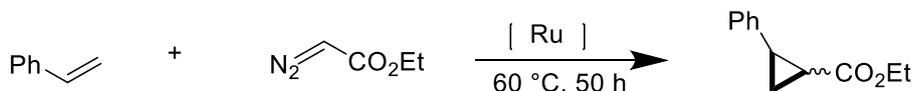


Figure 73: Test catalytique à partir de la cyclopropanation du styrène

Un autre axe de recherche pour prolonger cette étude serait de soumettre les différents complexes obtenus à des tests biologiques. En effet, les complexes ruthénium-arène ont été reconnus comme agents anti-tumoraux et anti-métastatiques robustes, très actifs et sélectifs pour diverses lignées de cellules cancéreuses, à la fois in vitro et in vivo. Par conséquent, de nombreuses recherches concernant les propriétés cytotoxiques de ces espèces ont été réalisées. De plus, il est important de noter que l'influence critique du contre-anion présent dans les complexes a également été soulignée dans plusieurs rapports.<sup>49</sup>

## 5. Partie expérimentale

### 5.1. Informations générales

Les réactifs ont été achetés chez Merck ou TCI et utilisés sans purification supplémentaire. Les solvants ont été achetés chez VWR. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés à 298 K avec un spectromètre Bruker DRX 400 fonctionnant à 400,13 et 100,62 MHz respectivement. Les déplacements chimiques sont indiqués en parties par million en aval du TMS et sont référencés à partir des pics du solvant ou du TMS.

### 5.2. Synthèse de sels de thiazolium dérivés du benzothiazole

#### Méthode générale

Un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique et d'un septum a été chargé avec du benzothiazole (27,52 mmol ; 1 equiv.) un agent alkylant (27,52 mmol ; 1 equiv.). De l'acétonitrile a été ajoutée (15 mL). Le mélange réactionnel a été agité et chauffé 12 h dans un bain d'huile à 90 °C. Après refroidissement à la température ambiante, la suspension a été lavée dans de l'acétate d'éthyle chaud et filtrée pour éliminer les sels inorganiques. Les volatils ont ensuite été éliminés du filtrat sous pression réduite.

#### **Iodure de N-Propylbenzothiazolium**

Une poudre brune foncée a été obtenue avec un rendement de 73% (6,1 g ; 19,99 mmol).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  10.66 (s, 1H, C2-H), 8.58 (d, J = 8.2 Hz, 1H, C4-H), 8.47 (d, J = 8.5 Hz, 1H, C7-H), 7.91 (d, J = 7.4 Hz, 1H, C5-H), 7.86 (d, J = 7.8 Hz, 1H, C6-H), 4.85 (t, J = 7.4 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 1.97 (h, J = 7.4 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ;  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  164.22 (C2), 140.15 (NC), 131.43 (C<sub>Ar</sub>), 129.52 (C<sub>Ar</sub>), 128.34 (C<sub>Ar</sub>), 125.30 (C<sub>Ar</sub>), 117.21 (C<sub>Ar</sub>), 53.70 (NCH<sub>2</sub>), 22.06 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 10.51 (CH<sub>3</sub>) ppm.

#### **Iodure de N-Méthylbenzothiazolium**

Une poudre brune claire a été obtenue avec un rendement de 81% (6,2 g ; 22,37 mmol).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  10.54 (s, 1H, C2-H), 8.53 (d, J = 8.1 Hz, 1H, C4-H), 8.32 (d, J = 8.4 Hz, 1H, C7-H), 7.94 (t, 1H, C5-H), 7.86 (t, J = 7.2 Hz, 1H, C6-H), 4.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ;  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  164.89 (C2), 141.02 (C<sub>Ar</sub>) , 131.11 (C<sub>Ar</sub>), 129.44 (C<sub>Ar</sub>), 128.33 (C<sub>Ar</sub>), 125.02 (C<sub>Ar</sub>), 117.13 (CH<sub>3</sub>) ppm.

#### **Bromure de N-benzylbenzothiazolium**

Une poudre brune claire a été obtenue avec un rendement de 89% (2,5 g ; 8,16 mmol).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  10.87 (s, 1H, C2-H), 8.58 (d, J = 8.0 Hz, 1H, C4-H), 8.33 (d, J = 8.1 Hz, 1H, C7-H), 7.87 (td, J = 7.0 Hz, C5-H), 7.83 (td, J = 8.3 Hz, 1H, C6-H), 7.54 (d, J = 6.4 Hz, 2H, Ar), 7.47 – 7.33 (m, 3H, Ar), 6.20 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  165.26 (C2), 140.03 (C<sub>Ar</sub>), 132.83 (C<sub>Ar</sub>), 131.85 (C<sub>Ar</sub>), 129.61 (C<sub>Ar</sub>), 129.12 (C<sub>Ar</sub>), 129.02 (C<sub>Ar</sub>), 128.45 (C<sub>Ar</sub>), 128.33 (C<sub>Ar</sub>), 125.51 (C<sub>Ar</sub>), 117.42 (C<sub>Ar</sub>), 55.18 (CH<sub>2</sub>) ppm.

#### **Iodure de 2,3-diméthylbenzothiazolium**

Un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique et d'un septum a été chargé avec du 2-méthylbenzothiazole (1,19g, 8 mmol ; 1 equiv.) de l'iodure de méthyle (2,27g, 16 mmol ; 2 equiv.). Du dichlorométhane a été ajouté (10 ml). Le mélange réactionnel a été agité et chauffé 12 h dans un bain d'huile à 40 °C. Après refroidissement à la température ambiante, la suspension a été lavée dans de l'éther diéthylique et filtrée pour éliminer les sels inorganiques. Les volatils ont ensuite été éliminés

du filtrat sous pression réduite. Une poudre blanche a été obtenue avec un rendement de 19% (0,4409 g ; 51 mmol).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$  8.44 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, arom), 8.29 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H, arom), 7.90 (ddd,  $J$  = 8.4, 7.3, 1.2 Hz, 1H, arom), 7.80 (ddd,  $J$  = 8.2, 7.3, 1.0 Hz, 1H, arom), 4.20 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.17 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO)  $\delta$  176.94 ( $\text{NCCH}_3$ ), 141.42 (arom), 129.12 (arom), 128.52 (arom), 127.89 (arom), 124.45 (arom), 116.68 (arom), 36.59 ( $\text{CH}_3$ ), 17.66 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 5.3. [Synthèse de sels de 1,2,4-triazolium dérivés du triazole](#)

#### **Iodure de 1,4-dipropyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium (1c)**

Un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique et d'un septum a été chargé avec du 1,2,4-triazole (0,5g ; 7,24 mmol ; 1 equiv.), du carbonate de potassium (2 g ; 14,48 mmol ; 2 equiv.) et de l'iodure de propyle (2,83 ml ; 28,96 mmol ; 4 equiv.). De l'acétonitrile a été ajoutée (15 ml). Le mélange réactionnel a été agité et chauffé 12 h dans un bain d'huile à 90 °C. Après refroidissement à la température ambiante, la suspension a été filtrée et lavée par de l'acétonitrile pour éliminer les sels inorganiques. Les volatils ont ensuite été éliminés du filtrat sous pression réduite. Une poudre jaune pâle a été obtenue avec un rendement de 6% (0,13 g ; 462,40  $\mu\text{mol}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.23 (s, 1H,  $\text{NCH}$ ), 9.09 (s, 1H,  $\text{NCH}$ ), 4.53 (t, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.46 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.05 (h,  $J$  = 7.4, 5.6 Hz, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.00 (dt,  $J$  = 9.0, 7.4 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  144.71 ( $\text{NCH}$ ), 142.40 ( $\text{NCH}$ ), 53.14 ( $\text{NCH}_2$ ), 48.97 ( $\text{NCH}_2$ ), 22.31 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 21.58 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 10.46 ( $\text{CH}_3$ ), 10.44 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### **Iodure de 1,4-diéthyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium (1b)**

Un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique a été chargé avec du 1,2,4-triazole (0,5 g ; 7,24 mmol ; 1 equiv.), du carbonate de potassium (1,5 g ; 10,85 mmol ; 1,5 equiv.) et de l'iodure d'éthyle (2,06 ml ; 25,65 mmol ; 3,54 equiv.). De l'acétonitrile a été ajoutée (20 ml). Le mélange réactionnel a été agité et chauffé dans un bain d'huile à 65 °C durant cinq jours. Après refroidissement à la température ambiante, la suspension a été filtrée pour éliminer les sels inorganiques. Les volatils ont ensuite été éliminés du filtrat sous pression réduite. L'huile jaunâtre obtenue a ensuite été recristallisée dans de l'acétone et mise au congélateur pendant 2 jours dans le but d'obtenir le produit pur. Des cristaux blancs ont été obtenus avec un rendement de 95% (1,73g ; 6,84 mmol).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  10.14 (s, 1H,  $\text{NCH}$ ), 9.24 (s, 1H,  $\text{NCH}$ ), 4.38 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.27 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.47 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  144.30 ( $\text{NCH}$ ), 141.88 ( $\text{NCH}$ ), 47.08 ( $\text{NCH}_2$ ), 42.98 ( $\text{NCH}_2$ ), 14.42 ( $\text{CH}_3$ ), 13.60 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### **Iodure de 1,4-diisopropyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium (1a)**

Un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique et d'un septum a été chargé avec du 1,2,4-triazole (1 g ; 14,48 mmol ; 1 equiv.), du carbonate de potassium (4 g ; 28,96 mmol ; 2 equiv.) et de l'iodure d'isopropyle (6,09 ml ; 57,91 mmol ; 4 equiv.). De l'acétonitrile a été ajoutée (10 ml). Le mélange réactionnel a été agité et chauffé 12 h dans un bain d'huile à 90 °C. Après refroidissement à la température ambiante, la suspension a été filtrée et lavée par de l'acétonitrile pour éliminer les sels inorganiques. Les volatils ont ensuite été éliminés du filtrat sous pression réduite. Une poudre jaune pâle a été obtenue avec un rendement de 84% (3,41 g ; 11,03 mmol).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  10.25 (s, 1H,  $\text{NCH}$ ), 9.37 (s, 1H,  $\text{NCH}$ ), 4.84 – 4.65 (m, 2H,  $\text{CH}$ ), 1.53 (dd,  $J$  = 8.1, 6.6 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  143.17 (C3), 140.27 (C5), 55.13 ( $\text{NCH}$ ), 51.78 ( $\text{NCH}$ ), 22.00 ( $\text{N4-CH-(CH}_3)_2$ ), 21.18 ( $\text{N1-CH-(CH}_3)_2$ ) ppm.

### **Bromure de 1,4-dibenzyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium (1e)**

Un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique a été chargé avec du NaOH (0,205 g ; 5,14 mmol ; 0,71 equiv.) et de l'acétonitrile (15 ml) puis a été agité 10 min. Du 1,2,4-triazole (0,5 g ; 7,24 mmol ; 1 equiv.) a ensuite été ajouté et le mélange a été agité 1 h à la température ambiante. Du bromure de benzyle (2,83 ml ; 16,87 mmol ; 2,33 equiv.) a été ajouté et le mélange réactionnel a été agité 24 h à 65°C. Après refroidissement à température ambiante, la suspension a été filtrée et lavée par de l'acétonitrile. Les volatils ont ensuite été éliminés du filtrat sous pression réduite. Le solide brun obtenu a ensuite été rincé par de l'acétate d'éthyle pour enlever les impuretés. Une poudre jaune pâle a été obtenue avec un rendement de 63% (1,51 g ; 4,57 mmol).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 10.33 (s, 1H, NCH), 9.34 (s, 1H, NCH), 7.51 – 7.41 (m, 10H, Ar), 5.62 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>), 5.53 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 144.97 (NCH), 142.74 (NCH), 133.57 (C<sub>Ar</sub>), 133.17 (C<sub>Ar</sub>), 129.08 (C<sub>Ar</sub>), 128.98 (C<sub>Ar</sub>), 128.93 (C<sub>Ar</sub>), 128.91 (C<sub>Ar</sub>), 128.88 (C<sub>Ar</sub>), 128.85 (C<sub>Ar</sub>), 54.84 (CH<sub>2</sub>), 50.58 (CH<sub>2</sub>) ppm.

### **Iodure de 1,4-diméthyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium (1d)**

Un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique et d'un septum a été chargé avec du 1,2,4-triazole (1 g ; 14,48 mmol ; 1 equiv.), du carbonate de potassium (4 g ; 28,96 mmol ; 2 equiv.) et de l'iodure de méthyle (6,09 ml ; 57,91 mmol ; 4 equiv.). De l'acétonitrile a été ajoutée (10 ml). Le mélange réactionnel a été agité et chauffé 12 h dans un bain d'huile à 90 °C. Après refroidissement à la température ambiante, la suspension a été filtrée et lavée par de l'acétonitrile pour éliminer les sels inorganiques. Les volatils ont ensuite été éliminés du filtrat sous pression réduite. Une poudre jaune pâle a été obtenue avec un rendement de 84% (3,41 g ; 11,03 mmol).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.98 (s, 1H, NCH), 9.11 (s, 1H, NCH), 4.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 145.12 (NCH), 143.21 (NCH), 38.75 (CH<sub>3</sub>), 34.19 (CH<sub>3</sub>) ppm.

### **N-méthyl-1,2,4-triazole (1f)**

Un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique et d'un septum a été chargé avec du 1,2,4-triazole (5 g ; 72,39 mmol ; 1 equiv.), du carbonate de potassium (20 g ; 144,79 mmol ; 2 equiv.) et du méthyl iodide (4,96 ml ; 79,63 mmol ; 1,1 equiv.). Du méthanol a été ajouté (50 ml). Le mélange réactionnel a été agité et chauffé 12 h dans un bain d'huile à 70 °C. Après refroidissement à la température ambiante, la suspension a été filtrée et lavée par du dichlorométhane pour éliminer les sels inorganiques. Les résidus ont été soumis à une chromatographie sur colonne sur gel de silice (95% dichlorométhane, 5% méthanol). Les volatils ont ensuite été éliminés du filtrat sous pression réduite. Une huile orange a été obtenue avec un rendement de 94% (5,73 g ; 68,13 mmol).<sup>43</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.97 (s, 1H, NCH), 7.81 (s, 1H, NCH), 3.83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 151.77 (NCH), 143.48 (NCH), 36.02 (CH<sub>3</sub>) ppm.

### **1,2,4-triméthyl-1,2,4-triazol-2,4-diium (1g)**

Un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique et d'un septum a été chargé avec du N-méthyl-1,2,4-triazole (0,5 g ; 6,02 mmol ; 1 equiv.) et du tétrafluoroborate de triéthylxonium (1,78 g ; 12,03 mmol ; 2 equiv.). Du 1,2-dichloroéthane a été ajouté (15 ml). Le mélange réactionnel a été agité et chauffé 3d min ans un bain d'huile à 95 °C. Après refroidissement à la température ambiante, la suspension a été filtrée et lavée par du 1,2-dichloroéthane. Les volatils ont ensuite été éliminés du filtrat sous pression réduite. L'huile jaunâtre obtenue a ensuite été recristallisée dans de l'acétonitrile et mise au congélateur pendant 3 jours dans le but d'obtenir le produit pur. Des cristaux blancs ont été obtenus avec un rendement de 30% (0,51g ; 1,78 mmol).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$  10.68 (s, 2H, NCH), 4.36 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 5.4. [Synthèse de zwitterions NHC- \$\text{CS}\_2\$ dérivés des halogénures de 1,4-dialkyl-1\*H\*-1,2,4-triazol-4-ium](#)

##### Mode opératoire général

Un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique et d'un septum a été chargé avec du 1,4-dialkyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium iodure (1 equiv.), du carbonate de césium (3 equiv.) et du disulfure de carbone (20 equiv.). De l'acétonitrile a été ajoutée (25 ml). Le mélange réactionnel a été agité 4 h à la température ambiante. Les volatils ont ensuite été éliminés de la suspension sous pression réduite. De l'eau désionisée (25 ml) a été ajoutée au solide rouge obtenu et a ensuite été filtré pour éliminer les sels organiques restants. Le solide rouge a été récupéré et séché sous pression réduite.

##### **1,4-diisopropyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (2a)**

Une poudre rouge a été obtenue avec un rendement de 82% (1 g ; 4,36 mmol).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.09 (s, 1H, NCH), 4.98 (hept,  $J = 6.6$  Hz, 1H,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.87 (hept,  $J = 6.8, 1.0$  Hz, 1H,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.58 (d, 6H,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.51 (d, 6H,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  220.85 ( $\text{CS}_2$ ), 152.04 ( $\text{C-CS}_2$ ), 137.20 (NCHN), 53.49 (NCH), 50.74 (NCH), 22.89 ( $\text{CH}_3$ ), 21.38 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

##### **1,4-dibenzyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (2e)**

Une poudre rouge a été obtenue avec un rendement de 84% (0,83 g ; 2,55 mmol).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.63 (s, 1H, NCH), 7.48 (dd,  $J = 3.8, 2.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.45 – 7.39 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.36 (ddt,  $J = 4.9, 3.6, 2.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.43 (s, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.28 (s, 2H, ( $\text{NCH}_2$ )).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  219.31 ( $\text{CS}_2$ ), 153.17 ( $\text{C-CS}_2$ ), 139.77 (NCH), 132.51 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.64 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.45 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.13 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.04 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.82 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.72 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.35 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 54.73 ( $\text{CH}_2$ ), 51.16 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

##### **1,4-diméthyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (2d)**

Le produit désiré est soluble dans l'eau. La solution a alors été extraite avec du dichlorométhane pour séparer l'eau du produit. Le solide rouge a été récupéré et séché sous pression réduite. Une poudre rouge a été obtenue avec un rendement de 69% (0,53 g ; 3,06 mmol).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.15 (s, 1H, NCH), 3.96 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.85 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  218.80 ( $\text{CS}_2$ ), 152.40 ( $\text{C-CS}_2$ ), 140.24 (NCH), 37.28 ( $\text{CH}_3$ ), 33.11 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

##### **1,4-dipropyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (2c)**

Une poudre rouge a été obtenue avec un rendement de 6% (5,1 mg ; 22,24  $\mu\text{mol}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.94 (s, 1H, NCH), 4.24 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.13 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.99 (hept,  $J = 7.5$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.02 (t,  $J = 7.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.98 (t,  $J = 7.5$  Hz 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

##### **1,4-diéthyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (2b)**

Le solide rouge a été récupéré et séché sous pression réduite. Une poudre rouge a été obtenue avec un rendement de 84% (100 mg ; 496,76  $\mu\text{mol}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.14 (s, 1H, NCH), 4.31 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), ), 4.25 (q,  $J = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.57 (t,  $J = 8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.52 (t,  $J = 7.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. ;  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  219.96( $\text{CS}_2$ ), 152.72 ( $\text{C-CS}_2$ ), 139.34 (NCH), 46.22 ( $\text{CH}_2$ ), 42.52 ( $\text{CH}_2$ ), 14.94 ( $\text{CH}_3$ ) , 13.90 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

## 5.5. Synthèse de complexes Ruthénium-arène

### 5.5.1. Les complexes $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cymène})(\text{S}_2\text{C}\cdot\text{NHC})]\text{PF}_6$

#### Mode opératoire général

Le dimère  $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cymène})]_2$  (100  $\mu\text{mol}$ , 1 équiv.), un 1,4-dialkyl-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (2,1  $\mu\text{mol}$ , 2,1 équiv.) et de l'hexafluorophosphate de potassium (2,1  $\mu\text{mol}$ , 2,1 équiv.) ont été mélangés ensemble. Du dichlorométhane (3 mL) a été ajouté et le mélange réactionnel a été agité 1 h à la température ambiante. La solution est ensuite filtrée et rincée par du dichlorométhane. Le solvant a été éliminé sur un évaporateur rotatif. Le résidu a été repris avec une quantité minimale de dichlorométhane et a été versé goutte à goutte dans 10 mL d'éther diéthylique. Un solide brun est apparu et le surnageant a été éliminé. Le solide brun a été séché sous vide poussé.

#### **$[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cymène})(7\text{-}(1,4\text{-diisopropyl-1}H\text{-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))]\text{PF}_6$ (3a)**

Le solide brun a été séché sous vide poussé pour donner le complexe pur avec un rendement de 93% (0,1193 g, 185,23  $\mu\text{mol}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  9.02 (s, 1H, NCH), 5.96 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.74 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2H, arom), 5.15 (hept,  $J = 7.3$  Hz, NCH), 4.98 (hept,  $J = 6.8$  Hz, 1H, NCH), 2.90 (hept,  $J = 7.0$  Hz, 1H,  $\text{Ar-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.37 (s, 3H,  $\text{Ar-CH}_3$ ), 1.63 (d,  $J = 6.7$  Hz, 6H,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.55 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.34 (d,  $J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  211.80 ( $\text{CS}_2$ ), 147.08 ( $\text{C-CS}_2$ ), 141.94 (NCH), 108.65 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 104.76 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 87.19 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 85.96 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 56.30 ( $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 54.31 ( $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.68 ( $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.14 ( $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.98 ( $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.18 ( $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.83 ( $\text{ArCH}_3$ ) ppm.

#### **$[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cymène})(7\text{-}(1,4\text{-dibenzyl-1}H\text{-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))]\text{PF}_6$ (3e)**

Le solide brun a été séché sous vide poussé et le complexe a été obtenu avec un rendement de 96% (0,142g, 191  $\mu\text{mol}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.47 (s, 1H, NCH), 7.41 (ddt,  $J = 18.6, 5.0, 2.2$  Hz, 10H,  $\text{CH}_{\text{Ar-benzyls}}$ ), 5.96 (d,  $J = 6.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar-p-cym}}$ ), 5.73 (d,  $J = 6.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar-p-cym}}$ ), 5.61 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.54 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.88 (p,  $J = 6.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.37 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  210.11 ( $\text{CS}_2$ ), 147.88 ( $\text{C-CS}_2$ ), 143.85 (NCH), 136.08 ( $\text{Ar}_{\text{benzyl}}$ ), 131.94 ( $\text{Ar}_{\text{benzyl}}$ ), 131.51 ( $\text{Ar}_{\text{benzyl}}$ ), 130.44 ( $\text{Ar}_{\text{benzyl}}$ ), 130.01 ( $\text{Ar}_{\text{benzyl}}$ ), 129.60 ( $\text{Ar}_{\text{benzyl}}$ ), 129.55 ( $\text{Ar}_{\text{benzyl}}$ ), 129.46 ( $\text{Ar}_{\text{benzyl}}$ ), 108.82 ( $\text{Ar}_{\text{p-cym}}$ ), 104.79 ( $\text{Ar}_{\text{p-cym}}$ ), 87.36 ( $\text{Ar}_{\text{p-cym}}$ ), 86.15 ( $\text{Ar}_{\text{p-cym}}$ ), 56.16 ( $\text{NCH}_2$ ), 52.45 ( $\text{NCH}_2$ ), 32.62 ( $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2_{\text{p-cym}}$ ), 23.00 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2_{\text{p-cym}}$ ), 19.91 ( $\text{ArCH}_3$ ) ppm.

#### **$[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cymène})(7\text{-}(1,4\text{-diméthyl-1}H\text{-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))]\text{PF}_6$ (3d)**

Le solide brun a été séché sous vide poussé et le complexe a été obtenu avec un rendement de 98% (0,115g, 195,52  $\mu\text{mol}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.51 (s, 1H, NCH), 5.96 (d,  $J = 6.3$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}$ ), 5.72 (d,  $J = 6.1$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}$ ), 4.18 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.01 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.89 (hept,  $J = 7.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.36 (s, 3H,  $\text{CH}_{3\text{p-cym}}$ ), 1.32 (d,  $J = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2_{\text{p-cym}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  210.23 ( $\text{CS}_2$ ), 147.37 ( $\text{C-CS}_2$ ), 144.58 (NCH), 108.73 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 105.19 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 87.75 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 86.24 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 40.59 ( $\text{NCH}_3$ ), 35.82 ( $\text{NCH}_3$ ), 32.64 ( $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.90 ( $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2_{\text{p-cym}}$ ), 19.76 ( $\text{ArCH}_3$ ) ppm.

#### **$[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cymène})(7\text{-}(1,4\text{-diéthyl-1}H\text{-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))]\text{PF}_6$ (3b)**

Le solide brun a été séché sous vide poussé et le complexe a été obtenu avec un rendement de 93% (55,5 mg, 89,64  $\mu\text{mol}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.56 (s, 1H, NCH), 5.95 (d, 2H,  $\text{ArCH}$ ), 5.72 (d,  $J = 6.1$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}$ ), 4.51 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.41 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.89 (hept,  $J = 6.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2_{\text{p-cym}}$ ), 2.37 (s,

3H,  $CH_{3p-cym}$ ), 1.56 (t,  $J = 7.3, 1.6$  Hz, 6H,  $CH_2CH_3$ ), 1.32 (d,  $J = 6.9$  Hz, 6H,  $CH(CH_3)_{2p-cym}$ ) ppm.  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  210.76 ( $CS_2$ ), 147.65 ( $C-CS_2$ ), 143.41 (NCH), 108.63 ( $C_{Ar}$ ), 105.12 ( $C_{Ar}$ ), 87.21 ( $C_{Ar}$ ), 86.14 ( $C_{Ar}$ ), 48.83 ( $CH_2$ ), 44.68 ( $CH_2$ ), 32.68 ( $CH-(CH_3)_{2p-cym}$ ), 22.92 ( $(CH-(CH_3)_{2p-cym})$ ), 19.79 ( $CH_{3p-cym}$ ), 15.72 ( $CH_2CH_3$ ), 14.87 ( $CH_2CH_3$ ) ppm.

### 5.5.2. [Les complexes \$\[RuCl\(p-cymène\)\(S\_2C-NHC\)\]\[RuCl\_3\(p-cymène\)\]\$](#)

#### Mode opératoire général

Le dimère  $[RuCl_2(p-cymène)]_2$  (100  $\mu$ mol, 1 équiv.) et un 1,4-dialkyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (100  $\mu$ mol, 1 équiv.) ont été mélangés ensemble. Du dichlorométhane (3 mL) a été ajouté et le mélange réactionnel a été agité 10 min à la température ambiante. Le solvant a été éliminé au moyen d'un évaporateur rotatif. Le résidu a été repris avec une quantité minimale de dichlorométhane et a été versé goutte à goutte dans 10 mL d'éther diéthylique. Un solide brun est apparu et le surnageant a été éliminé. Le solide brun a été séché sous vide poussé

#### **$[RuCl(p-cymène)(7-(1,4-diisopropyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))][RuCl_3(p-cymène)]$ (4a)**

Le complexe a été obtenu en présence de trace de diéthyl éther avec un rendement de 93% (0,0785 g, 93,27  $\mu$ mol).

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  9.96 (s, 1H, NCH), 5.94 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2H, ArCH), 5.73 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2H, ArCH), 5.40 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H, ArCH), 5.38 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H, ArCH), 5.29 (d,  $J = 6.0$  Hz, 2H, ArCH), 5.15 (d,  $J = 6.0$  Hz, 2H, ArCH), 5.15 – 5.07 (m, 1H, NCH), 5.06–4.98 (m, 1H, NCH), 3.07 (hept,  $J = 7.1$  Hz, 1H, NCH), 2.87 (hept,  $J = 13.8, 6.9$  Hz, 2H, Ar- $CH(CH_3)_2$ ), 2.36 (s, 3H, Ar- $CH_3$ ), 2.21 (s, 3H, Ar- $CH_3$ ), 2.11 (s, 3H, Ar- $CH_3$ ), 1.71 – 1.63 (m, 12H, NCH( $CH_3$ ) $_2$ ), 1.51 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, ArCH( $CH_3$ ) $_2$ ), 1.32 (d,  $J = 7.3$  Hz, 6H, ArCH( $CH_3$ ) $_2$ ), 1.26 (d,  $J = 6.9$  Hz, 6H, ArCH( $CH_3$ ) $_2$ ) ppm.  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  213.59 ( $CS_2$ ), 146.88 ( $C-CS_2$ ), 144.95 (NCH), 129.25 ( $C_{Ar}$ ), 126.58 ( $C_{Ar}$ ), 108.33 ( $C_{Ar}$ ), 104.73 ( $C_{Ar}$ ), 86.89 ( $C_{Ar}$ ), 86.03 ( $C_{Ar}$ ), 81.58 ( $C_{Ar}$ ), 80.88 ( $C_{Ar}$ ), 55.73 (NCH- $(CH_3)_2$ ), 54.31 (NCH- $(CH_3)_2$ ), 34.05 (ArCH( $CH_3$ ) $_2$ ), 32.69 (ArCH( $CH_3$ ) $_2$ ), 31.07 (ArCH( $CH_3$ ) $_2$ ), 24.24 (ArCH- $(CH_3)_2$ ), 23.31 (ArCH- $(CH_3)_2$ ), 23.00 (ArCH- $(CH_3)_2$ ), 22.44 (NCH( $CH_3$ ) $_2$ ), 22.21 (NCH( $CH_3$ ) $_2$ ), 19.86 (ArCH $_3$ ), 19.10 (ArCH $_3$ ), 18.91 (ArCH $_3$ ) ppm.

#### **$[RuCl(p-cymène)(7-(1,4-dibenzyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))][RuCl_3(p-cymène)]$ (4e)**

Le complexe a été obtenu en présence de trace de diéthyl éther avec un rendement de 95% (0,076 g, 94,69  $\mu$ mol).

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  9.69 (s, 1H, NCH), 7.45 – 7.32 (m, 8H,  $CH_{Ar-benzyls}$ ), 7.32 (s, 2H,  $CH_{Ar-benzyls}$ ), 5.89 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2H,  $CH_{Ar-p-cym}$ ), 5.78 (s, 2H,  $CH_2$ ), 5.69 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2H,  $CH_{Ar-p-cym}$ ), 5.50 (s, 2H,  $CH_2$ ),  $\delta$  5.41 (d,  $J = 5.8$  Hz, 2H,  $CH_{Ar-p-cym}$ ), 5.37 (d,  $J = 5.6$  Hz, 2H,  $CH_{Ar-p-cym}$ ), 5.29 (d,  $J = 5.8$  Hz, 2H,  $CH_{Ar-p-cym}$ ), 5.13 (d,  $J = 5.7$  Hz, 2H,  $CH_{Ar-p-cym}$ ), 3.03 (hept,  $J = 6.9$  Hz, 1H,  $CH(CH_3)_2$ ), 2.82 (hept,  $J = 16.9, 6.9$  Hz, 1H,  $CH(CH_3)_2$ ), 2.30 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.17 (s, 3H,  $CH_3$ ),  $\delta$  2.10 (s, 3H,  $CH_3$ ) 1.28 (q,  $J = 5.3, 4.3$  Hz, 12H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.20 (d,  $J = 6.9$  Hz, 6H,  $CH(CH_3)_2$ ).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  212.02 ( $CS_2$ ), 147.73 ( $C-CS_2$ ), 146.93 (NCH), 133.53 (Ar $_{benzyl}$ ), 132.45 (Ar $_{benzyl}$ ), 129.56 (Ar $_{benzyl}$ ), 129.50 (Ar $_{benzyl}$ ), 129.49 (Ar $_{benzyl}$ ), 129.32 (Ar $_{benzyl}$ ), 129.21 (Ar $_{benzyl}$ ), 129.20 (Ar $_{benzyl}$ ), 129.18 (Ar $_{p-cym}$ ), 126.51 (Ar $_{p-cym}$ ), 108.34 (Ar $_{p-cym}$ ), 103.89 (Ar $_{p-cym}$ ), 100.81 (Ar $_{p-cym}$ ), 96.43 (Ar $_{p-cym}$ ), 87.06 (Ar $_{p-cym}$ ), 86.05 (Ar $_{p-cym}$ ), 81.93 (Ar $_{p-cym}$ ), 81.51 (Ar $_{p-cym}$ ), 80.79 (Ar $_{p-cym}$ ), 79.90 (Ar $_{p-cym}$ ), 55.45 (NCH $_2$ ), 52.24 (NCH $_2$ ), 33.97 (ArCH- $(CH_3)_2$   $_{p-cym}$ ), 32.43 (ArCH- $(CH_3)_2$   $_{p-cym}$ ), 30.97 (ArCH- $(CH_3)_2$   $_{p-cym}$ ), 24.19 (ArCH- $(CH_3)_2$   $_{p-cym}$ ), 23.00 (ArCH- $(CH_3)_2$   $_{p-cym}$ ), 22.34 (ArCH- $(CH_3)_2$   $_{p-cym}$ ), 19.89 (ArCH $_3$ ), 19.04 (ArCH $_3$ ), 18.81 (ArCH $_3$ ) ppm.

### **[RuCl(p-cymène)(7-(1,4-diméthyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))][RuCl<sub>3</sub>(p-cymène)] (4d)**

Le complexe a été obtenu en présence de trace de diéthyl éther avec un rendement de 98% (0,0639g, 98,40 µmol).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 9.67 (s, 1H, NCH), 5.93 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, ArCH), 5.71 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, ArCH), 5.41 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H, ArCH), 5.40 (d, *J* = 10.7, 5.5 Hz, 2H, ArCH), 5.29 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H, ArCH), 5.16 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, ArCH), 4.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.04 (hept, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.86 (hept, *J* = 7.0 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3p-cym</sub>), 2.19 (s, 3H, CH<sub>3p-cym</sub>), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3p-cym</sub>), 1.31 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2p-cym</sub>), 1.29 (d, *J* = 7.2 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2p-cym</sub>), 1.25 (d, *J* = 7.0, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2p-cym</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 212.14 (CS<sub>2</sub>), 147.34 (C-CS<sub>2</sub>), 147.02 (NCH), 108.21 (C<sub>Ar</sub>), 105.09 (C<sub>Ar</sub>), 100.89 (C<sub>Ar</sub>), 96.41 (C<sub>Ar</sub>), 87.07 (C<sub>Ar</sub>), 86.19 (C<sub>Ar</sub>), 81.89 (C<sub>Ar</sub>), 81.51 (C<sub>Ar</sub>), 80.80 (C<sub>Ar</sub>), 79.98 (C<sub>Ar</sub>), 40.30 (NCH<sub>3</sub>), 36.91 (NCH<sub>3</sub>), 32.65 (ArCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.98 (ArCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.95 (ArCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2p-cym</sub>), 22.33 (ArCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2p-cym</sub>), 19.78 (ArCH<sub>3</sub>), 18.80 (ArCH<sub>3</sub>) ppm.

### **[RuCl(p-cymène)(7-(1,4-diéthyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))][RuCl<sub>3</sub>(p-cymène)] (4b)**

Le complexe a été obtenu en présence de trace de diéthyl éther avec un rendement de 98% (0,0663g, 97,75 µmol).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 9.79 (s, 1H, NCH), 5.93 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, ArCH), 5.71 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, ArCH), δ 5.41 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H, ArCH), 5.39 (d, *J* = 10.2, 5.7 Hz, 2H, ArCH), 5.28 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, ArCH), 5.15 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, ArCH), 4.57 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.40 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.04 (hept, *J* = 6.9 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2p-cym</sub>), 2.85 (hept, *J* = 6.8 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2p-cym</sub>), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3p-cym</sub>), 2.19 (s, 3H, CH<sub>3p-cym</sub>), δ 2.10 (s, 3H, CH<sub>3p-cym</sub>), 1.46 (dt, *J* = 11.7, 7.1 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.30 (dd, *J* = 7.0, 5.9 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2p-cym</sub>), 1.24 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2p-cym</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 213.06 (CS<sub>2</sub>), 147.16 (C-CS<sub>2</sub>), 147.03 (NCH), 129.17 (C<sub>Ar</sub>), 126.49 (C<sub>Ar</sub>), 108.01 (C<sub>Ar</sub>), 105.09 (C<sub>Ar</sub>), 100.79 (C<sub>Ar</sub>), 96.38 (C<sub>Ar</sub>), 86.78 (C<sub>Ar</sub>), 86.09 (C<sub>Ar</sub>), 81.94 (C<sub>Ar</sub>), 81.49 (C<sub>Ar</sub>), 80.78 (C<sub>Ar</sub>), 79.93 (C<sub>Ar</sub>), 48.19 (CH<sub>2</sub>), 44.53 (CH<sub>2</sub>), 32.66 (ArCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.98 (ArCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.19 (ArCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.92 (ArCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2p-cym</sub>), 22.33 (ArCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2p-cym</sub>), 22.13 (ArCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2p-cym</sub>), 19.75 (ArCH<sub>3</sub>), 18.80 (ArCH<sub>3</sub>), 16.57 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.98 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 5.5.3. [Les complexes \[Ru\(S<sub>2</sub>C·NHC\)<sub>3</sub>\]\(PF<sub>6</sub>\)<sub>2</sub>](#)

### **[Ru(1,4-diméthyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate)<sub>3</sub>]2PF<sub>6</sub> (5d)**

Le dimère [RuCl<sub>2</sub>(p-cymène)]<sub>2</sub> (0,1 g, 163,30 µmol, 1 équiv.), le 1,4-diméthyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (0,1754 g, 1,01 mmol, 6,4 équiv.) et de l'hexafluorophosphate de potassium (0,19236 g, 1,05 mmol, 6,4 équiv.) ont été ajoutés dans un tube cylindrique muni d'un agitateur magnétique. Du dichlorométhane (5 mL) a été ajouté et le mélange réactionnel a été agité 5 min à 50 °C, 5 min à 60°C puis 10 min à 70 °C aux micro-ondes. La suspension a ensuite été refroidie et le surnageant a été éliminé. Le résidu a été repris avec une quantité minimale d'acétonitrile et a été versé goutte à goutte dans 10 mL d'éther diéthylique. Un solide bleu foncé est apparu et le surnageant a été éliminé. Le solide a été séché sous vide poussé. Une poudre bleu roi a été obtenue avec un rendement de 97% (0,303 g ; 326,59 µmol).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Acetone) δ 8.98 (s, 3H, NCH), 4.44 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 4.32 (s, 9H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, Acetone) δ 198.74 (C-CS<sub>2</sub>), 146.02 (C-CS<sub>2</sub>), 145.33 (NCH), 41.50 (CH<sub>3</sub>), 36.70 (CH<sub>3</sub>) ppm.

### **[Ru(1,4-diisopropyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate)<sub>3</sub>]2PF<sub>6</sub> (5a)**

Le dimère [RuCl<sub>2</sub>(p-cymène)]<sub>2</sub> (0,1 g, 163,30 µmol, 1 équiv.), le 1,4-diisopropyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (0,2322 g, 1,01 mmol, 6,2 equiv.) et de l'hexafluorophosphate de potassium (0,19236 g, 1,05 mmol, 6,4 équiv.) ont été ajoutés dans un tube cylindrique muni d'un agitateur magnétique.

Du dichlorométhane (5 mL) a été ajouté et le mélange réactionnel a été agité et chauffé 20 min à 70 °C aux micro-ondes (programme ScRu 05070). La suspension a ensuite été refroidie. Le complexe étant soluble dans le dichlorométhane, aucun surnageant n'a pu être éliminé. La solution a donc été filtrée et versée goutte à goutte dans 15 mL d'éther diéthylique. Un solide mauve foncé est apparu et le surnageant a été éliminé. Le solide a été séché sous vide poussé. Une poudre mauve foncée a été obtenue avec un rendement de 62% (0,225 g ; 200,32 µmol).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Acetone) δ 9.29 (d, *J* = 9.2 Hz, 3H, NCH), 5.44 (hept, *J* = 6.5 Hz, 3H, CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.28 (hept, 3H, CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.73 (d, *J* = 6.7 Hz, 18H, CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.63 (d, *J* = 6.5 Hz, 18H, CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, Acetone) δ 201.18 (CS<sub>2</sub>), 147.24 (C-CS<sub>2</sub>), 142.43 (NCH), 56.20 (CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 53.59 (CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.81 (CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.29 CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

### **[Ru(1,4-dibenzyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate)<sub>3</sub>]2PF<sub>6</sub> (5e)**

Le dimère [RuCl<sub>2</sub>(p-cymène)]<sub>2</sub> (0,1 g, 163,30 µmol, 1 équiv.), le 1,4-dibenzyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (0,3295 g, 1,01 mmol, 6,2 équiv.) et de l'hexafluorophosphate de potassium (0,19236 g, 1,05 mmol, 6,4 équiv.) ont été ajoutés dans un tube cylindrique muni d'un agitateur magnétique. Du dichlorométhane (5 mL) a été ajouté et le mélange réactionnel a été agité et chauffé 20 min à 70 °C aux micro-ondes (programme ScRu 05070). La suspension a ensuite été refroidie et le surnageant a été éliminé. Le résidu a été repris avec une quantité minimale d'acétonitrile et a été versé goutte à goutte dans 10 mL d'éther diéthylique. Un solide bleu roi est apparu et le surnageant a été éliminé. Le solide a été séché sous vide poussé. Une poudre bleu foncée a été obtenue avec un rendement de 95% (0,4255 g ; 310,96 µmol).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Acetone) δ 9.25 (s, 3H, NCH), 7.38 – 7.29 (m, 30H, CH<sub>Ar-benzyls</sub>), 5.95 (d, *J* = 14.1 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, Acetone) δ 206.38 (CS<sub>2</sub>), 199.46 (C-CS<sub>2</sub>), 147.28 (NCH), 145.21 (Ar<sub>benzyl</sub>), 133.91 (Ar<sub>benzyl</sub>), 133.79 (Ar<sub>benzyl</sub>), 130.05 (Ar<sub>benzyl</sub>), 129.93 (Ar<sub>benzyl</sub>), 129.85 (Ar<sub>benzyl</sub>), 129.38 (Ar<sub>benzyl</sub>), 129.37 (Ar<sub>benzyl</sub>), 56.63 (NCH<sub>2</sub>), 52.51 (NCH<sub>2</sub>) ppm.

### **[Ru(1,4-diéthyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate)<sub>3</sub>]2PF<sub>6</sub> (5b)**

Le dimère [RuCl<sub>2</sub>(p-cymène)]<sub>2</sub> (0,55 g, 89,91 µmol, 1 équiv.), le 1,4-dibenzyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (0,112 g, 556,84 µmol, 6,2 équiv.) et de l'hexafluorophosphate de potassium (0,105 g, 5,74,8 µmol, 6,4 équiv.) ont été ajoutés dans un tube cylindrique muni d'un agitateur magnétique. Du dichlorométhane (5 mL) a été ajouté et le mélange réactionnel a été agité et chauffé 20 min à 70 °C aux micro-ondes (programme ScRu 05070). La suspension a ensuite été refroidie. Le complexe étant soluble dans le dichlorométhane, aucun surnageant n'a pu être éliminé. La solution a donc été filtrée et versée goutte à goutte dans 15 mL d'éther diéthylique. Un solide bleu foncé est apparu et le surnageant a été éliminé. Le solide a été séché sous vide poussé. Une poudre bleu roi a été obtenue avec un rendement de 93% (0,1555 g ; 166,88 µmol).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Acetone) δ 9.09 (s, 3H, NCH), 4.77 (q, *J* = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.72 (q, *J* = 7.3 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (td, *J* = 7.2, 3.7 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, Acetone) δ 200.01 (CS<sub>2</sub>), 147.00 (C-CS<sub>2</sub>), 144.41 (NCH), 49.14 (CH<sub>2</sub>), 45.06 (CH<sub>2</sub>), 15.51 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.93 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

## 6. Références

- (1) Delaude, L. Notes Du Cours de Chimie Organique III ( Partim Chimie Organométallique ). **2009**.
- (2) Wanzlick. Ein Nucleophiles Carben. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1961**, *94*, 2389–2393.
- (3) Öfele, K.; Tosh, E.; Taubmann, C.; Herrmann, W. A. Carbocyclic Carbene Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3408–3444. <https://doi.org/10.1021/cr800516g>.
- (4) Arduengo, A. J. Looking for Stable Carbenes: The Difficulty in Starting Anew. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921. <https://doi.org/10.1021/ar980126p>.
- (5) Delaude, L. Betaine Adducts of N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Properties, and Reactivity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, No. 13 SPEC. ISS., 1681–1699. <https://doi.org/10.1002/ejic.200801227>.
- (6) César, V.; Bellemin-Laponnaz, S. Les Carbènes N-Hétérocycliques: De Formidables Ligands Pour La Chimie Organométallique. *Actual. Chim.* **2009**, No. 326, 8–14.
- (7) Soltanzadeh, M.; Mert, H.; Mert, N.; Vessally, E. Substituent Effects on the Stability of Cyclic - Unsaturated Remote N-Heterocyclic Hammick Carbenes Using Density Functional Theory. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1230*. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129821>.
- (8) Lee, E.; Lee, J.; Yandulov, D. V. On the Mechanism of the Oxidative Cleavage of N-Heterocyclic-Carbene-Palladium Bonds with Iodine. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 2058–2067. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700034>.
- (9) Clavier, H.; Nolan, S. P. Percent Buried Volume for Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands: Steric Properties in Organometallic Chemistry. <https://doi.org/10.1039/b922984a>.
- (10) Id, H. A. L. Applications En Catalyse Asymétrique Amélia Thomasset To Cite This Version : HAL Id : Tel-01070636. **2014**.
- (11) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. An Overview of N-Heterocyclic Carbenes. *Nature* **2014**, *510*, 485–496. <https://doi.org/10.1038/nature13384>.
- (12) Hans, M.; Lorkowski, J.; Demonceau, A.; Delaude, L. Efficient Synthetic Protocols for the Preparation of Common N-Heterocyclic Carbene Precursors. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2318–2325. <https://doi.org/10.3762/bjoc.11.252>.
- (13) Hopkinson, M. N.; Glorius, F. An Overview of NHCs. *N-Heterocyclic Carbenes in Organocatalysis* **2019**, 1–35. <https://doi.org/10.1002/9783527809042.ch1>.
- (14) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. Beyond Conventional N-Heterocyclic Carbenes: Abnormal, Remote, and Other Classes of NHC Ligands with Reduced Heteroatom Stabilization. <https://doi.org/10.1021/cr8005087>.
- (15) Blanrue, A.; Wilhelm, R. Methylated Imidazolium-Dithiocarboxylates: Two Representatives of a New Class of Ionic Liquids. *Synthesis (Stuttg)*. **2009**, *4*, 583–586. <https://doi.org/10.1055/s-0028-1083317>.
- (16) Nakayama, J.; Akiyama, I.; Sugihara, Y.; Nishio, T. Synthesis and Unique Properties of 4,8-Bis [Bis(Diethylamino)Methylene]- 1,2,3,5,6,7-Hexaselenacyclooctane. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10027–10031. <https://doi.org/10.1021/ja981901z>.

- (17) Winberg, H. E.; Coffman, D. D. Chemistry of Peraminoethylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2776–2777. <https://doi.org/10.1021/ja01090a057>.
- (18) Alder, R. W.; Blake, M. E.; Chaker, L.; Harvey, J. N.; Paolini, F.; Schütz, J. Reaction Mechanisms When and How Do Diaminocarbenes Dimerize? *Angew. Chem. Int. Ed* **2004**, *43*, 5896–5911. <https://doi.org/10.1002/anie.200400654>.
- (19) Kuchenbeiser, G.; Soleilhavoup, M.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. Cyclopropenylidenes (BACs) with Heteroallenes: Comparisons with Their N-Heterocyclic Carbene (NHCs) Counterparts. <https://doi.org/10.1002/asia.200900338>.
- (20) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Laponnaz, S.; César, V. Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Precursors. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705–2733. <https://doi.org/10.1021/cr100328e>.
- (21) Morkovnik, A.; Zubenko, A.; Divaeva, L.; Demidov, O.; Griбанова, T.; Sochnev, V.; Klimenko, A.; Dobaeva, N.; Borodkin, G.; Drobin, Y.; Fetisov, L.; Kononenko, K. A General Method for the Synthesis of Heterocyclic Dithiocarboxylate Betaines: Potential Precursors of NHC Based on a Novel Type of Functionalization of the Methyl Group. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152228. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2020.152228>.
- (22) Mazars, F.; Hrubaru, M.; Tumanov, N.; Wouters, J.; Delaude, L. Synthesis of Azolium-2-dithiocarboxylate Zwitterions Under Mild, Aerobic Conditions. *European J. Org. Chem.* **2021**, 1–9. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202100274>.
- (23) Beltrán, T. F.; Zaragoza, G.; Delaude, L. Mono- and Bimetallic Manganese-Carbonyl Complexes and Clusters Bearing Imidazol(in)ium-2-Dithiocarboxylate Ligands. *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 1779–1788. <https://doi.org/10.1039/c6dt04780g>.
- (24) Delaude, L.; Demonceau, A.; Dragutan, I.; Dragutan, V. *Recent Advances in Ruthenium Catalysts for Alkene Metathesis*; 2010. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-3433-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-90-481-3433-5_1).
- (25) Ji Ram, V.; Sethi, A.; Nath, M.; Pratap, R. *Five-Membered Heterocycles*; 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101033-4.00005-x>.
- (26) Kashyap, A.; Silakari, O. *Triazoles*; Elsevier Ltd, 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102083-8.00009-1>.
- (27) Xie, Z. F.; Chai, K. Y.; Piao, H. R.; Kwak, K. C.; Quan, Z. S. Synthesis and Anticonvulsant Activity of 7-Alkoxy-4,5-Dihydro-[1,2,4] Triazolo[4,3-a]Quinolines. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 4803–4805. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2005.07.051>.
- (28) Gujjar, R.; Marwaha, A.; Mazouni, F. El; White, J.; White, K. L.; Creason, S.; Shackelford, D. M.; Baldwin, J.; Charman, W. N.; Buckner, F. S.; Charman, S.; Rathod, P. K.; Phillips, M. A. Identification of a Metabolically Stable Triazolopyrimidine-Based Dihydroorotate Dehydrogenase Inhibitor with Antimalarial Activity in Mice. <https://doi.org/10.1021/jm801343r>.
- (29) Chen, M.; Lu, S.; Yuan, G.; Yang, S.; Du, X. Synthesis and Antibacterial Activity of Some Heterocyclic  $\beta$ -Enamino Ester Derivatives with 1, 2,3-Triazole. *Heterocycl. Commun.* **2000**, *6*, 421–426. <https://doi.org/10.1515/HC.2000.6.5.421>.
- (30) Al-Soud, Y. A.; Al-Dweri, M. N.; Al-Masoudi, N. A. Synthesis, Antitumor and Antiviral Properties of Some 1,2,4-Triazole Derivatives. *Farmaco* **2004**, *59*, 775–783. <https://doi.org/10.1016/j.farmac.2004.05.006>.

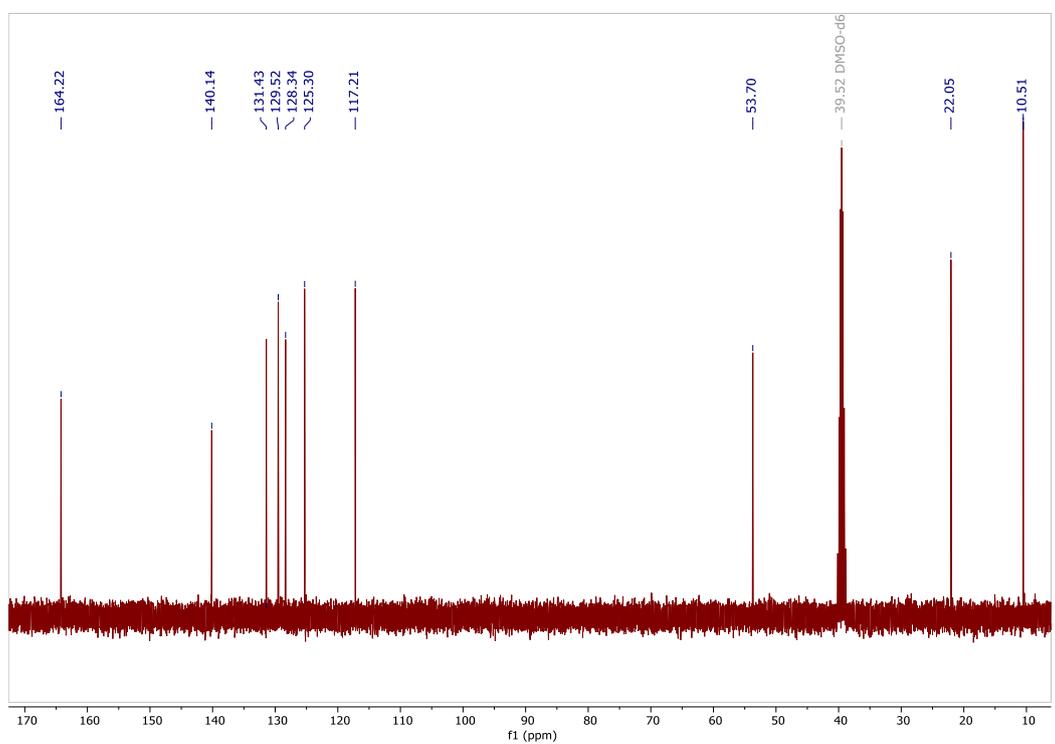
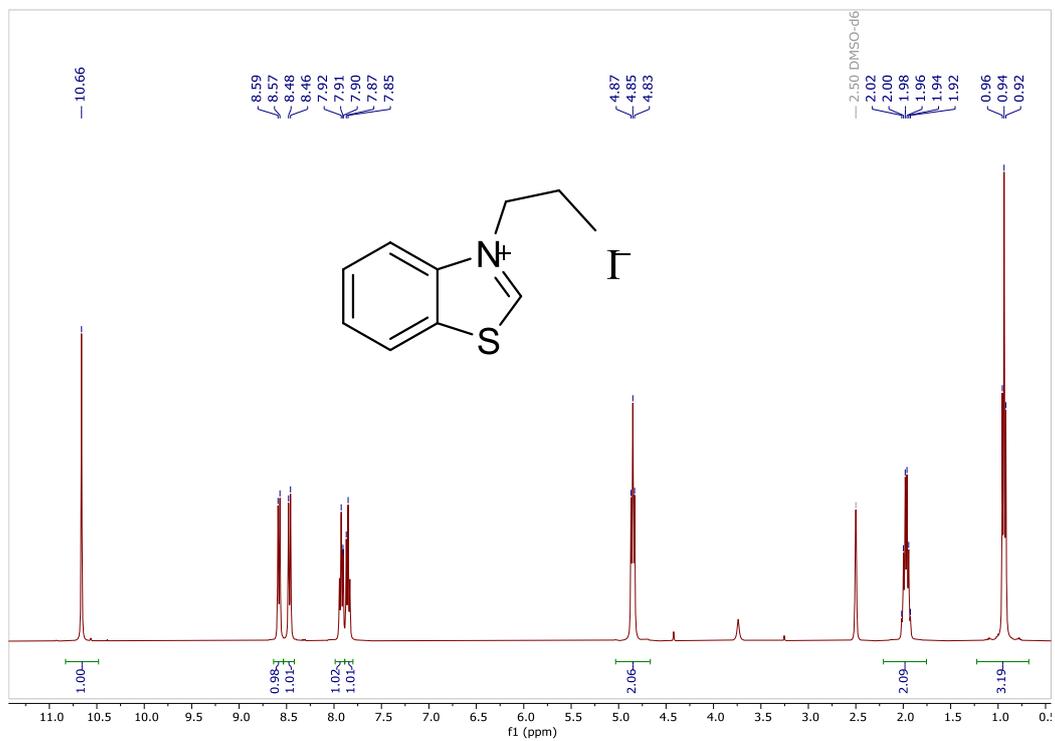
- (31) Masood-ur-Rahman; Mohammad, Y.; Fazili, K. M.; Bhat, K. A.; Ara, T. Synthesis and Biological Evaluation of Novel 3-O-Tethered Triazoles of Diosgenin as Potent Antiproliferative Agents. *Steroids* **2017**, *118*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.steroids.2016.11.003>.
- (32) Huang, M.; Deng, Z.; Tian, J.; Liu, T. Synthesis and Biological Evaluation of Salinomycin Triazole Analogues as Anticancer Agents. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *127*, 900–908. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.10.067>.
- (33) Karrouchi, K.; Chemlal, L.; Taoufik, J.; Cherrah, Y.; Radi, S.; El Abbas Faouzi, M.; Ansar, M. Synthèse, Activités Anti-Oxydantes et Analgésiques de Bases de Schiff Dérivées Du 4-Amino-1,2,4-Triazole Porteur d'un Noyau Pyrazole. *Ann. Pharm. Fr.* **2016**, *74*, 431–438. <https://doi.org/10.1016/j.pharma.2016.03.005>.
- (34) Lass-Flörl, C. Triazole Antifungal Agents in Invasive Fungal Infections: A Comparative Review. *Drugs*. Springer International Publishing 2011, pp 2405–2419. <https://doi.org/10.2165/11596540-000000000-00000>.
- (35) Basuki, K. Preparation and Application of 1,3,4-Triphenyl-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-Ylidene, A Stable Carbene. *ISSN 2502-3632 ISSN 2356-0304 J. Online Int. Nas. Vol. 7 No.1, Januari – Juni 2019 Univ. 17 Agustus 1945 Jakarta* **2019**, *53*, 1689–1699.
- (36) Khaligh, P.; Salehi, P.; Bararjanian, M.; Aliahmadi, A.; Khavasi, H. R.; Nejad-Ebrahimi, S. Synthesis and in Vitro Antibacterial Evaluation of Novel 4-Substituted 1-Menthyl-1,2,3-Triazoles. *Chem. Pharm. Bull.* **2016**, *64*, 1589–1596. <https://doi.org/10.1248/cpb.c16-00463>.
- (37) Wang, G.; Peng, Z.; Wang, J.; Li, X.; Li, J. Synthesis, in Vitro Evaluation and Molecular Docking Studies of Novel Triazine-Triazole Derivatives as Potential  $\alpha$ -Glucosidase Inhibitors. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *125*, 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.09.067>.
- (38) Ibtissem, M. B. Synthèse, Caractérisation et Étude Du Mode de Coordination En Solution et à l'état Solide Du Bis[(4 Amino-5-Mercapto-1,2,4 Triazole)Butane-3-YI] Vis-à-Vis Des Métaux de Transition. **2015**.
- (39) Elnajjar, F. O.; Binder, J. F.; Kosnik, S. C.; Macdonald, C. L. B. 1,2,4-Triazol-5-Ylidenes versus Imidazol-2-Ylidenes for the Stabilization of Phosphorus(I) Cations. *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **2016**, *642*, 1251–1258. <https://doi.org/10.1002/zaac.201600270>.
- (40) Nadeem, S.; Munawar, M. A.; Ahmad, S.; Smiglak, M.; Drab, D. M.; Malik, K. I.; Amjad, R.; Ashraf, C. M.; Rogers, R. D. Solvent-Free Synthesis of Benzothiazole-Based Quaternary Ammonium Salts: Precursors to Ionic Liquids. *Arkivoc* **2010**, *2010*, 19–37. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0011.703>.
- (41) Zhang, L.; Liu, X.; Lu, S.; Liu, J.; Zhong, S.; Wei, Y.; Bing, T.; Zhang, N.; Shangguan, D. Thiazole Orange Styryl Derivatives as Fluorescent Probes for G-Quadruplex DNA. *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3*, 2643–2650. <https://doi.org/10.1021/acsabm.9b01243>.
- (42) Elnajjar, F. O. Scholarship at UWindsor Synthesis , Reactivity and Computational Studies of 1 , 4-Dialkyl-1 , 2 , 4-Triazol-5-Ylidene Phosphorus ( I ) Cations 5-Ylidene Phosphorus ( I ) Cations **2019**.
- (43) Sonawane, R. B.; Rasal, N. K.; Bhange, D. S.; Jagtap, S. V. Copper-(II) Catalyzed N-Formylation and N-Acylation of Aromatic, Aliphatic, and Heterocyclic Amines and a Preventive Study in the C-N Cross Coupling of Amines with Aryl Halides. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3907–3913. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800609>.

- (44) Guo, S.; Huynh, H. V. Dipalladium Complexes with Triazolidin-Diylidene Bridges and Their Catalytic Activities. *Organometallics* **2012**, *31*, 4565–4573. <https://doi.org/10.1021/om3003625>.
- (45) Xu, Z. L.; Li, H. X.; Ren, Z. G.; Du, W. Y.; Xu, W. C.; Lang, J. P. Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O-Catalyzed N-Arylation of Nitrogen-Containing Heterocycles. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 5282–5288. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.05.025>.
- (46) Willem, Q.; Nicks, F.; Sauvage, X.; Delaude, L.; Demonceau, A. Ruthenium-Arene Complexes Bearing Imidazol(in)lum-2-Dithiocarboxylate Ligands: Evaluation of Their Catalytic Activity in the Synthesis of Enol Esters. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4049–4055. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.08.028>.
- (47) Delaude, L.; Sauvage, X.; Demonceau, A.; Wouters, J. Synthesis and Catalytic Evaluation of Ruthenium-Arene Complexes Generated Using Imidazol(in)lum-2-Carboxylates and Dithiocarboxylates. *Organometallics* **2009**, *28*, 4056–4064. <https://doi.org/10.1021/om9002363>.
- (48) Zain Aldin, M.; Maho, A.; Zaragoza, G.; Demonceau, A.; Delaude, L. Synthesis, Characterization, and Catalytic Evaluation of Ruthenium-Diphosphine Complexes Bearing Xanthate Ligands. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 13926–13938. <https://doi.org/10.1039/c8dt02838a>.
- (49) Zain Aldin, M.; Zaragoza, G.; Deschamps, W.; Tomani, J. C. D.; Souopgui, J.; Delaude, L. Synthesis, Characterization, and Biological Activity of Water-Soluble, Dual Anionic and Cationic Ruthenium-Arene Complexes Bearing Imidazol(in)lum-2-Dithiocarboxylate Ligands. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16769–16781. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02648>.

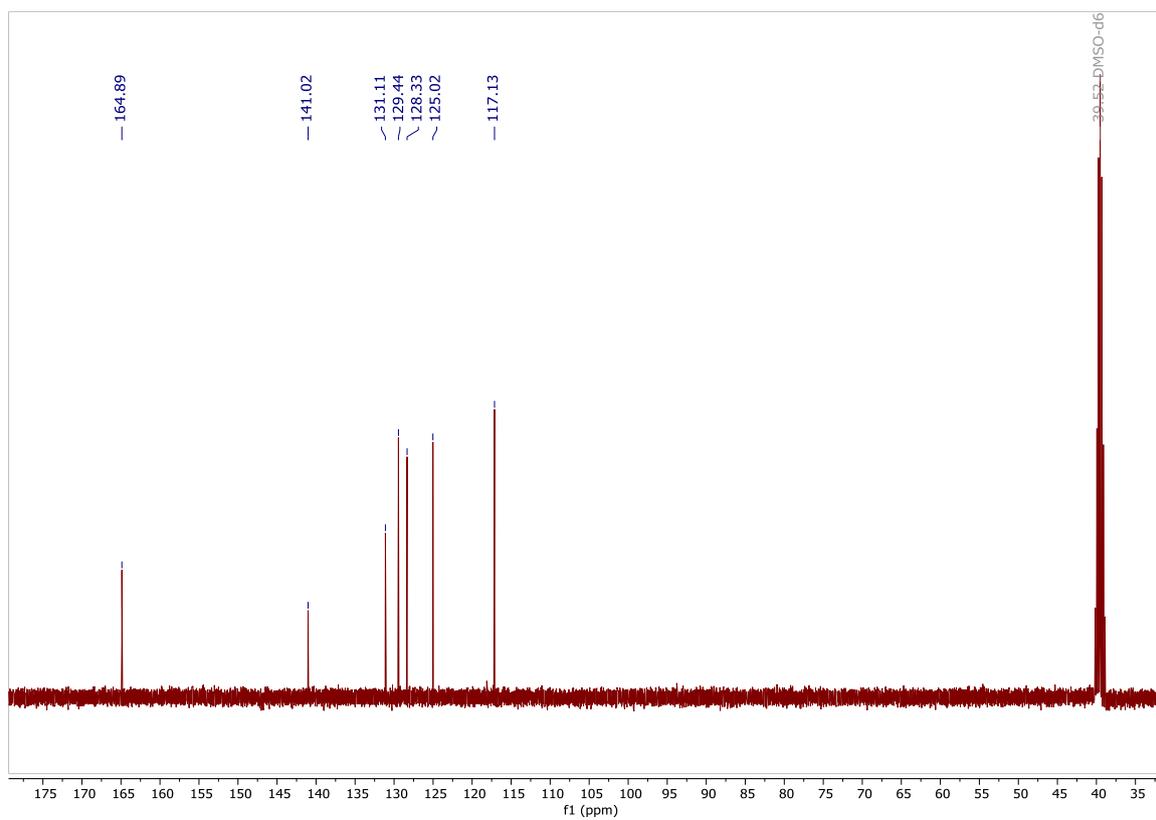
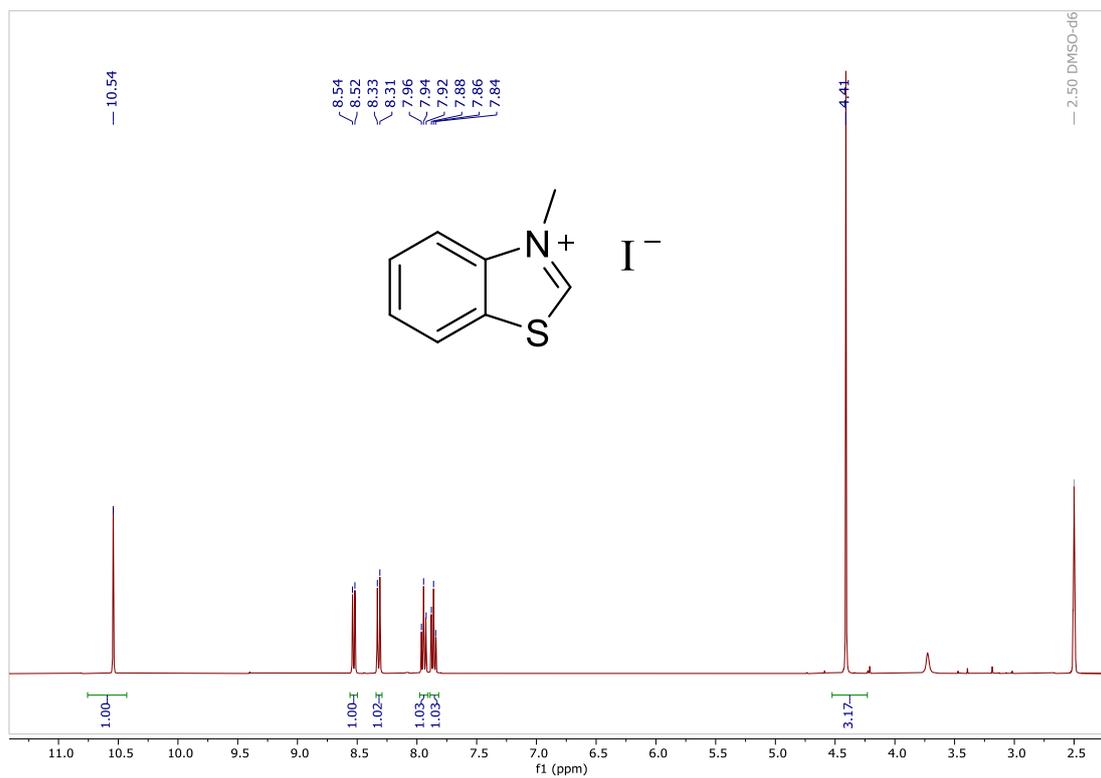
## 7. Annexe

### 7.1. Spectres $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ des sels de thiazolium dérivés du benzothiazole

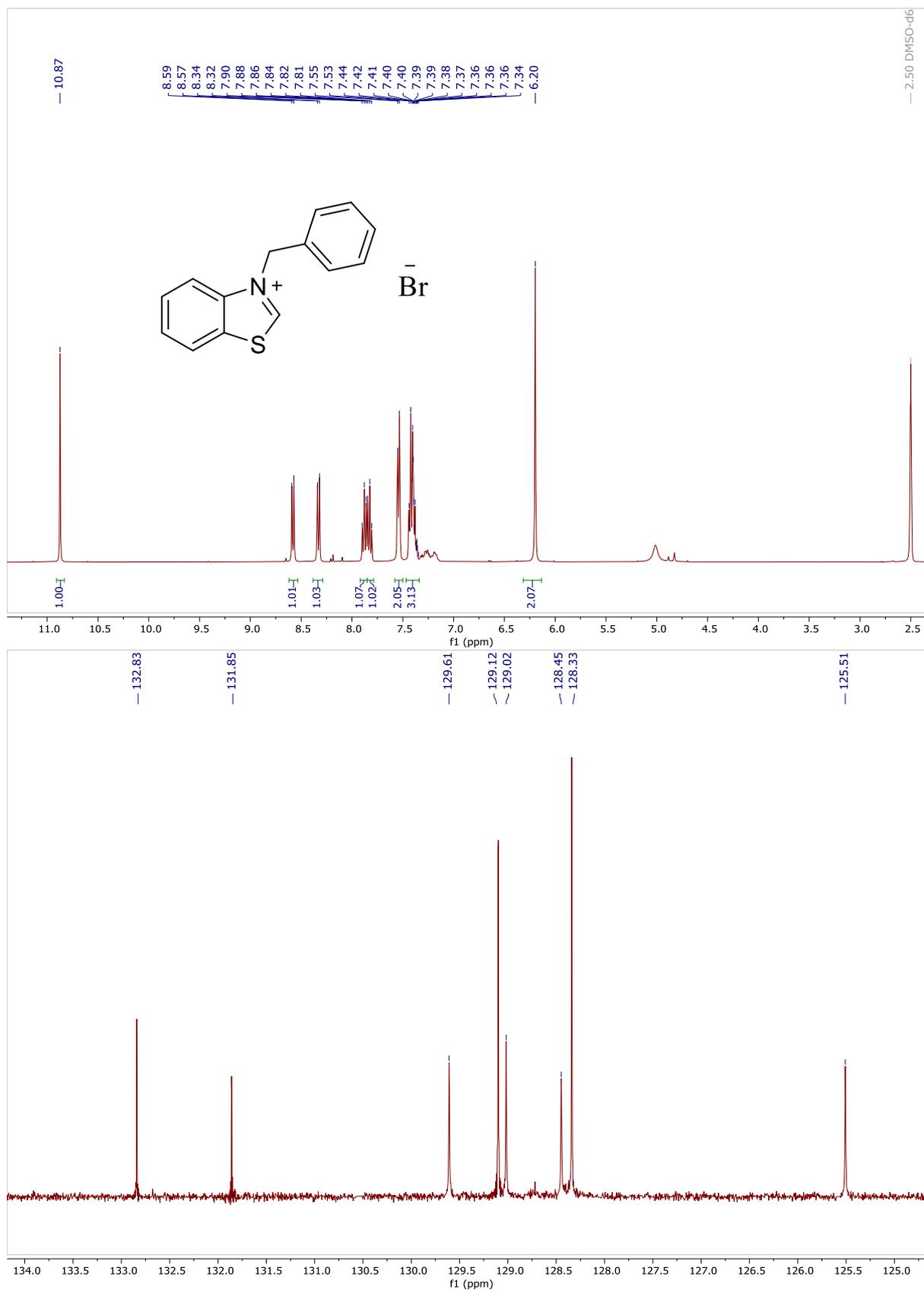
#### Iodure de N-Propylbenzothiazolium



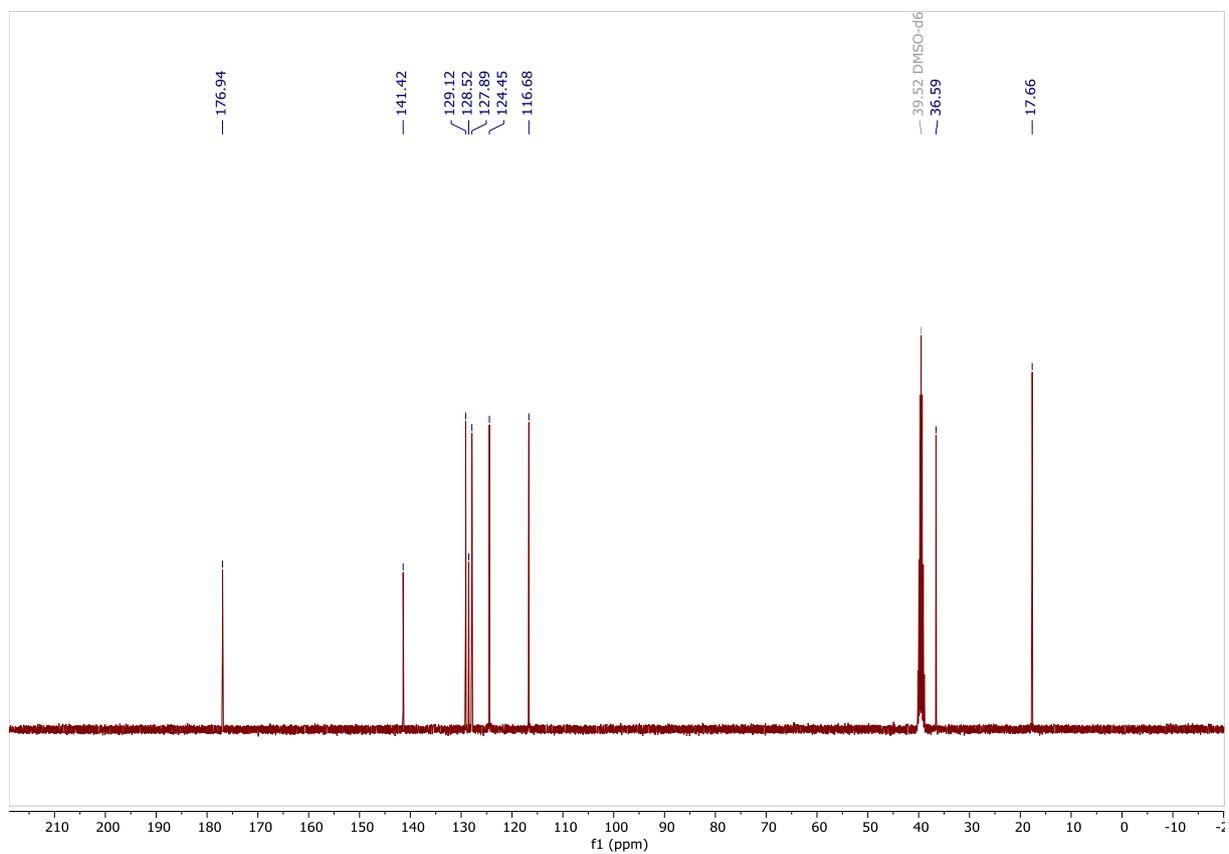
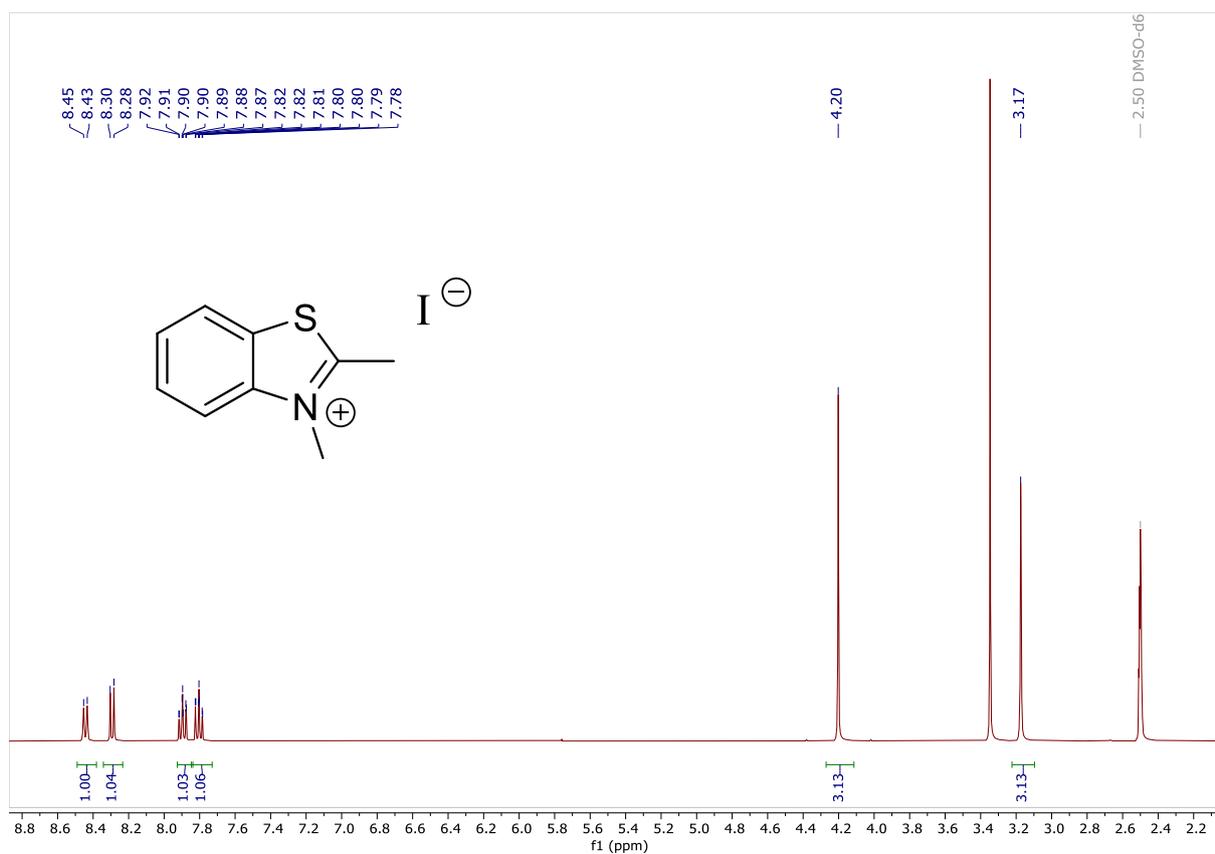
# Iodure de N-Methylbenzothiazolium



# Bromure de N-benzylbenzothiazolium

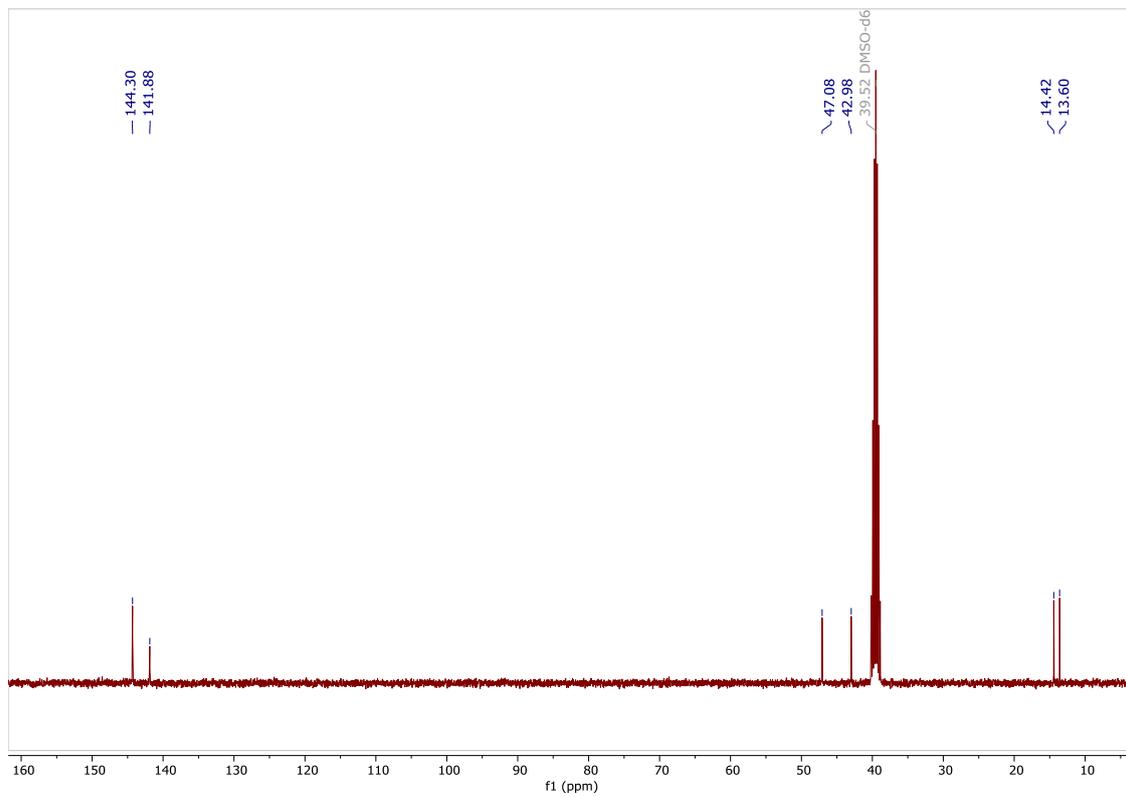
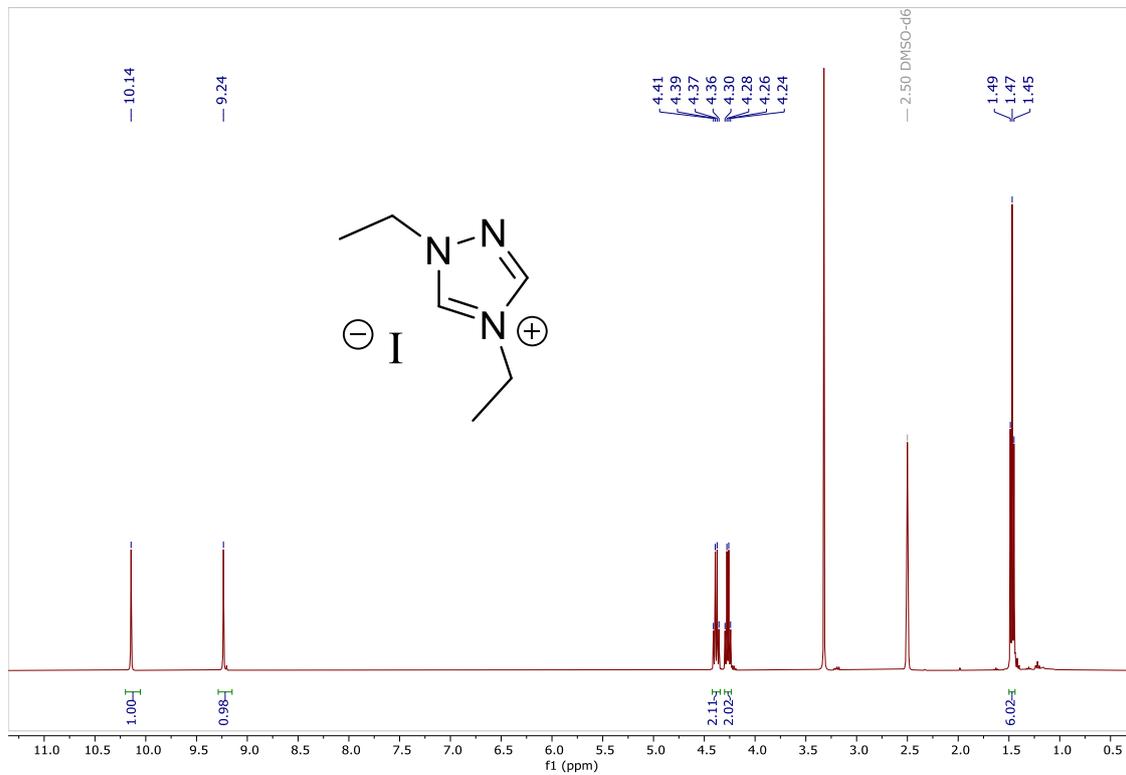


# Iodure de 2,3-diméthylbenzothiazolium

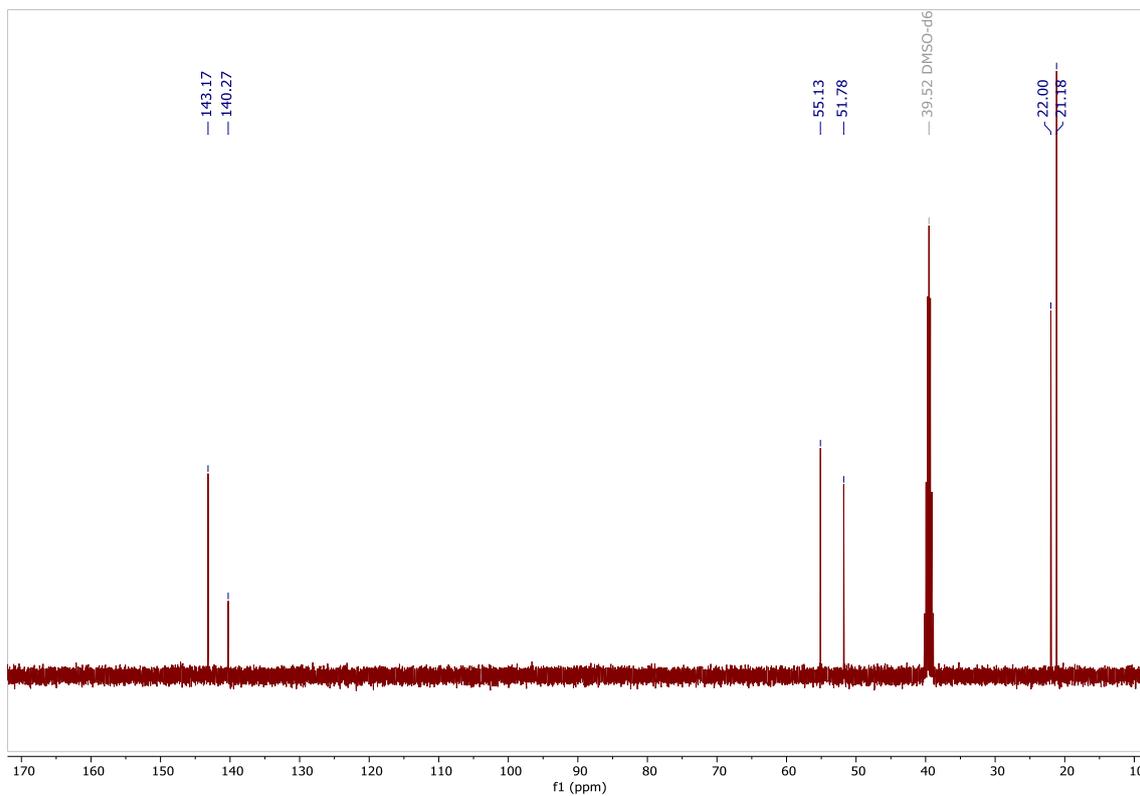
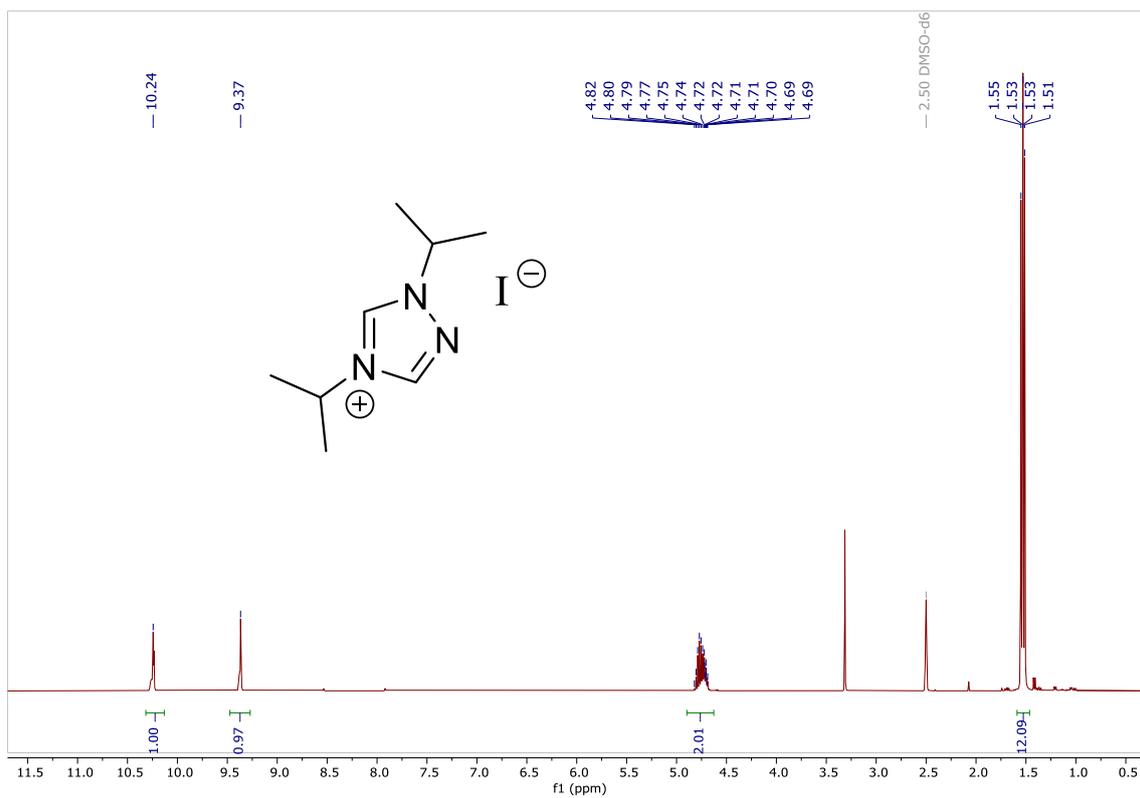


## 7.2. Spectres $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ des sels de triazolium dérivés du 1,2,4-triazole

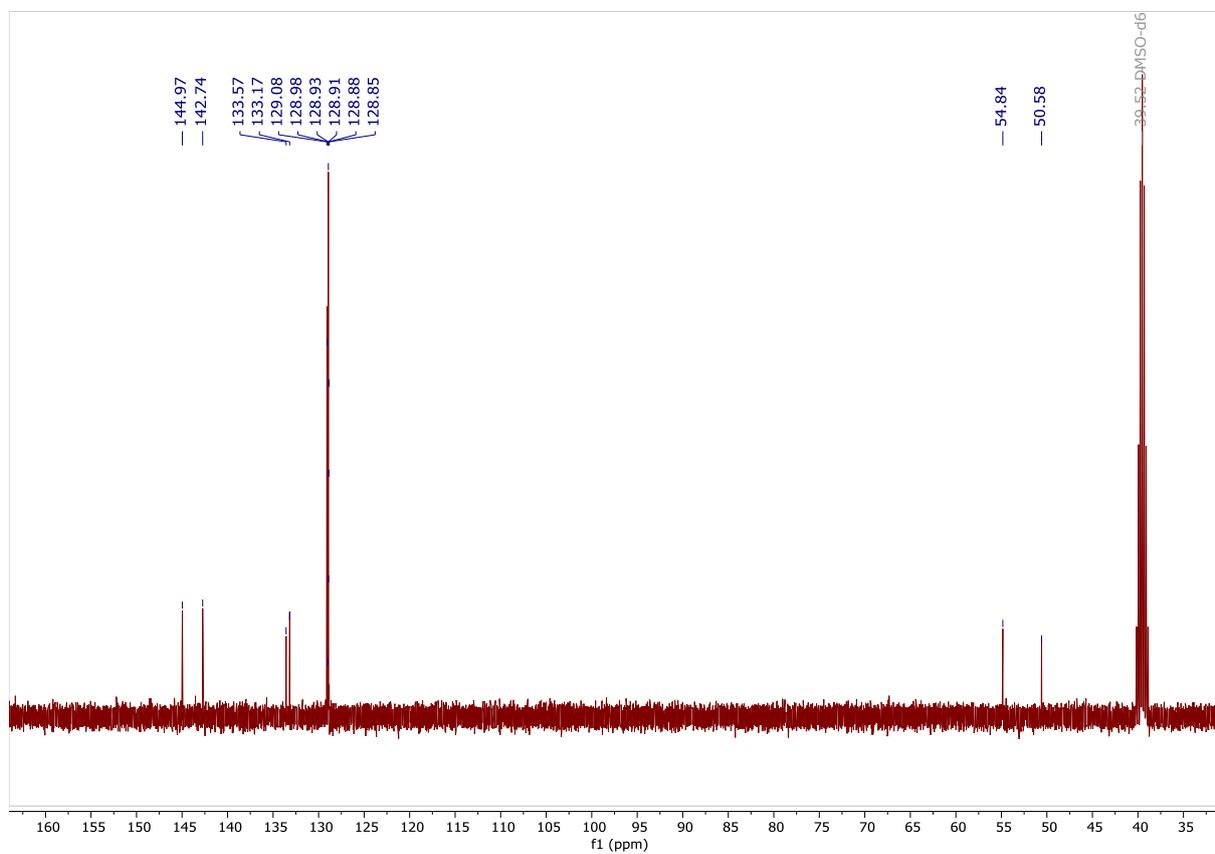
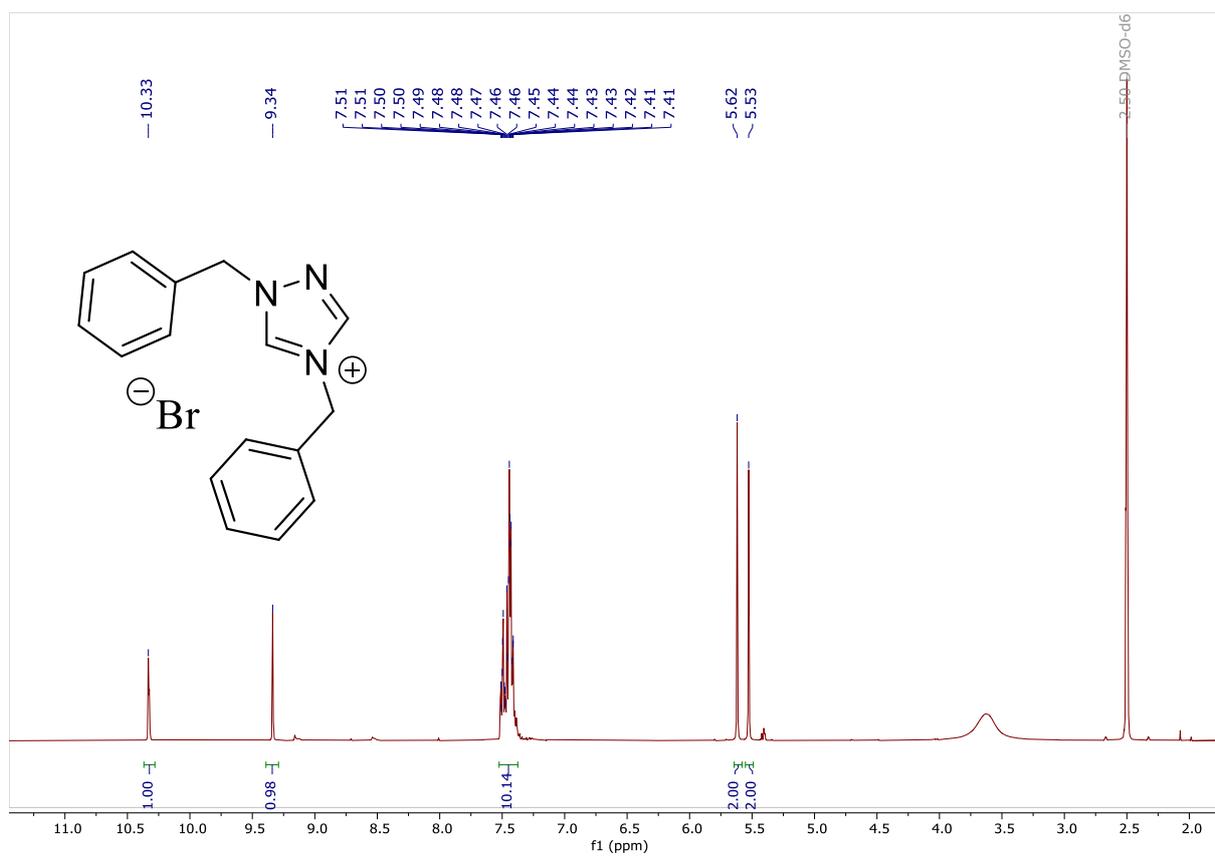
### Iodure de 1,4-diéthyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium (1b)



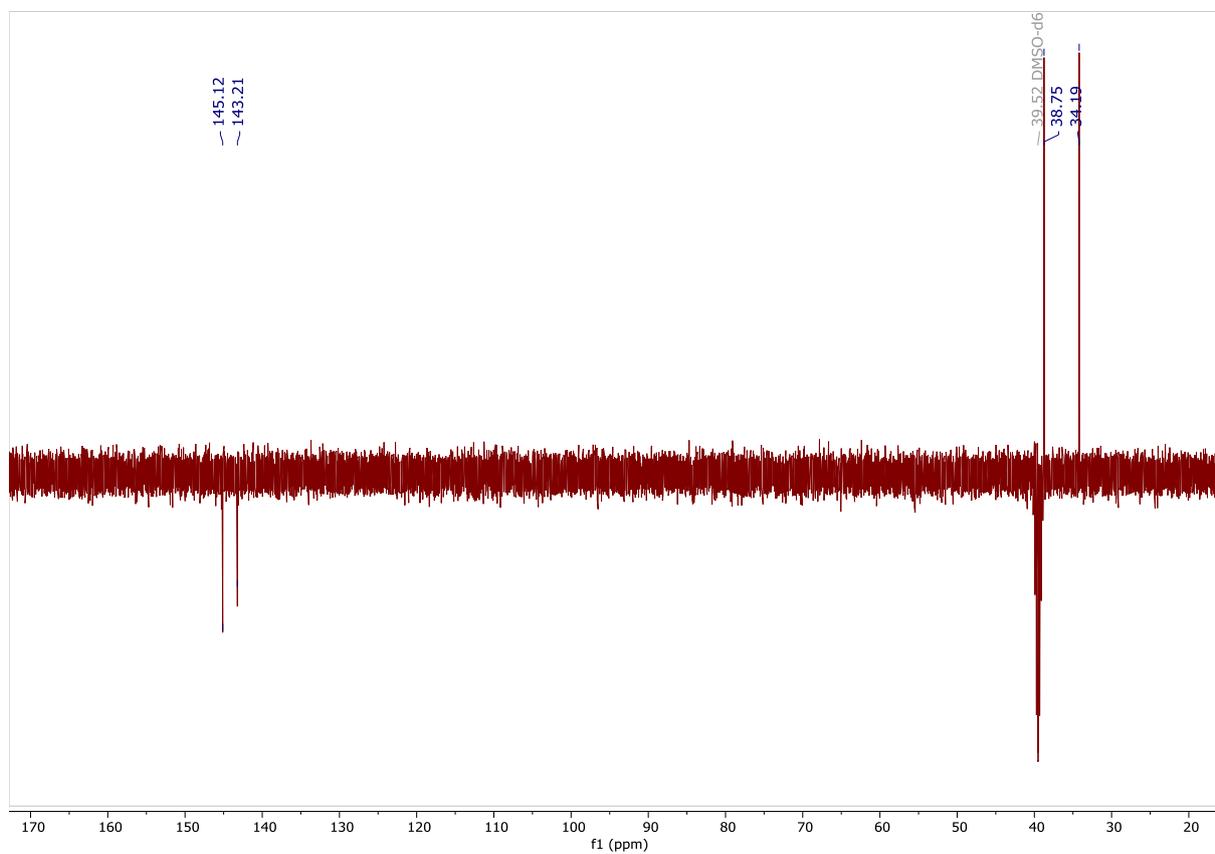
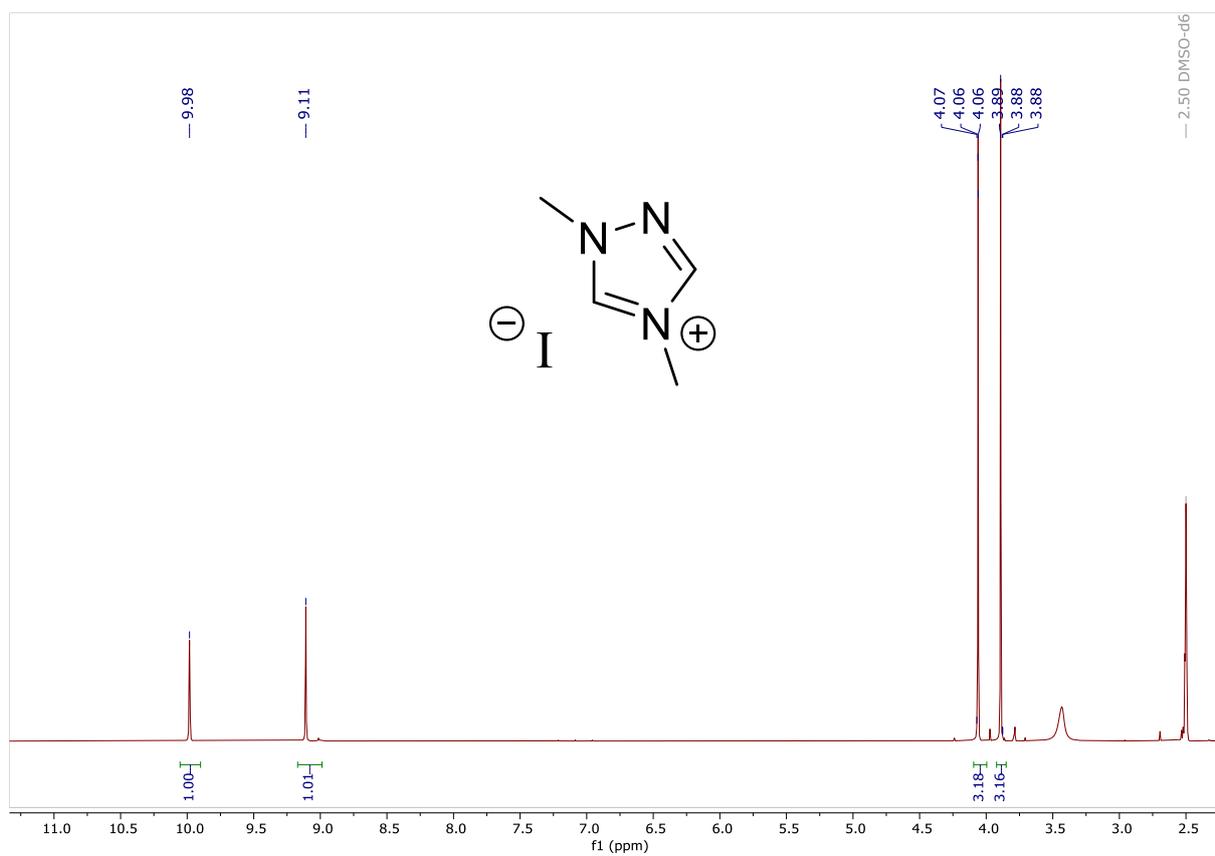
# Iodure de 1,4-diisopropyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium (1a)



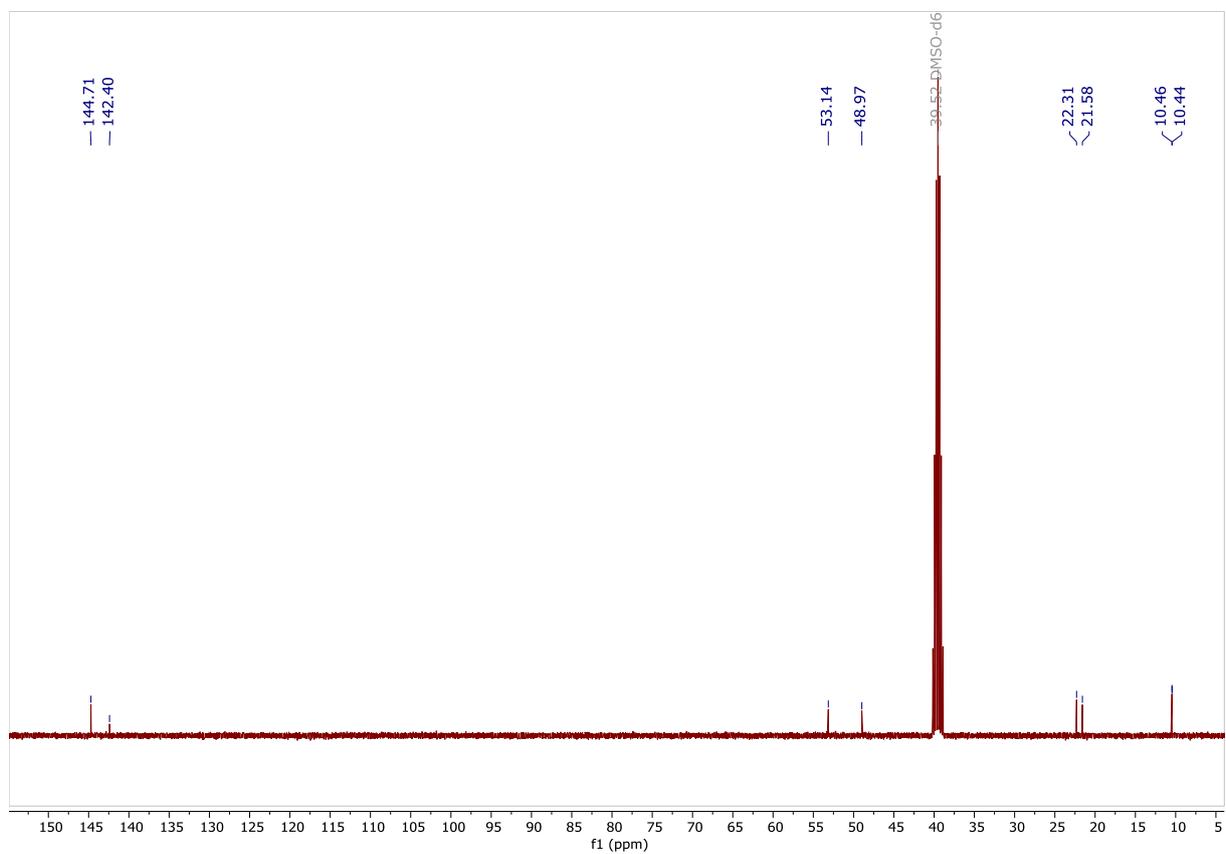
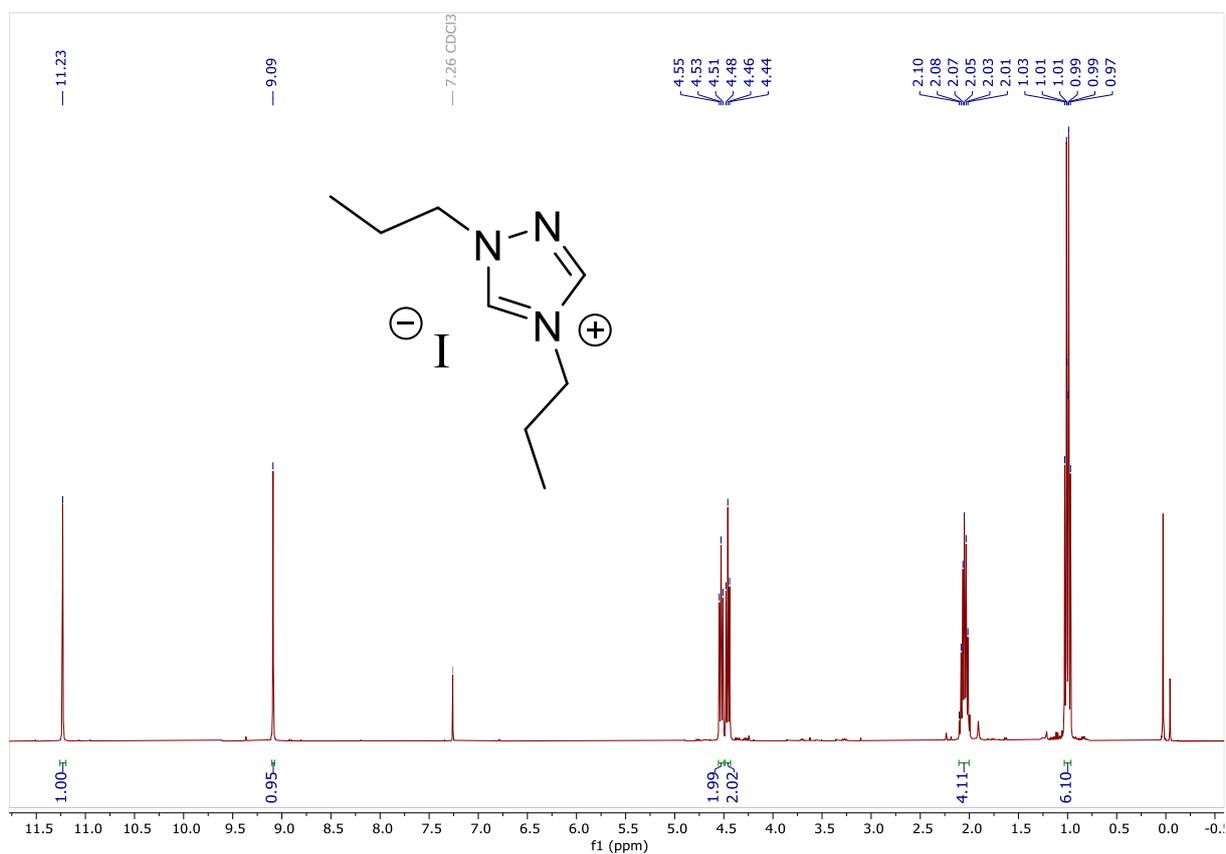
# Bromure de 1,4-dibenzyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium (1e)



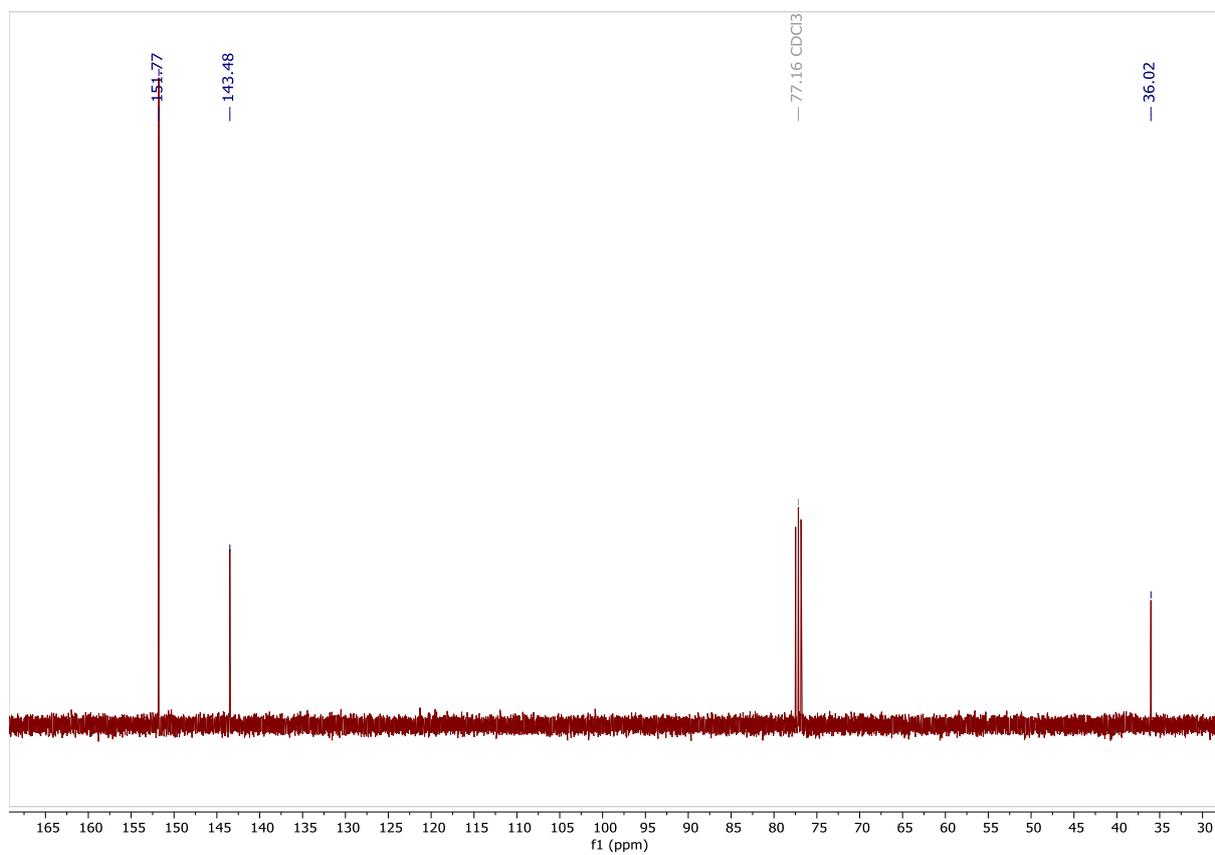
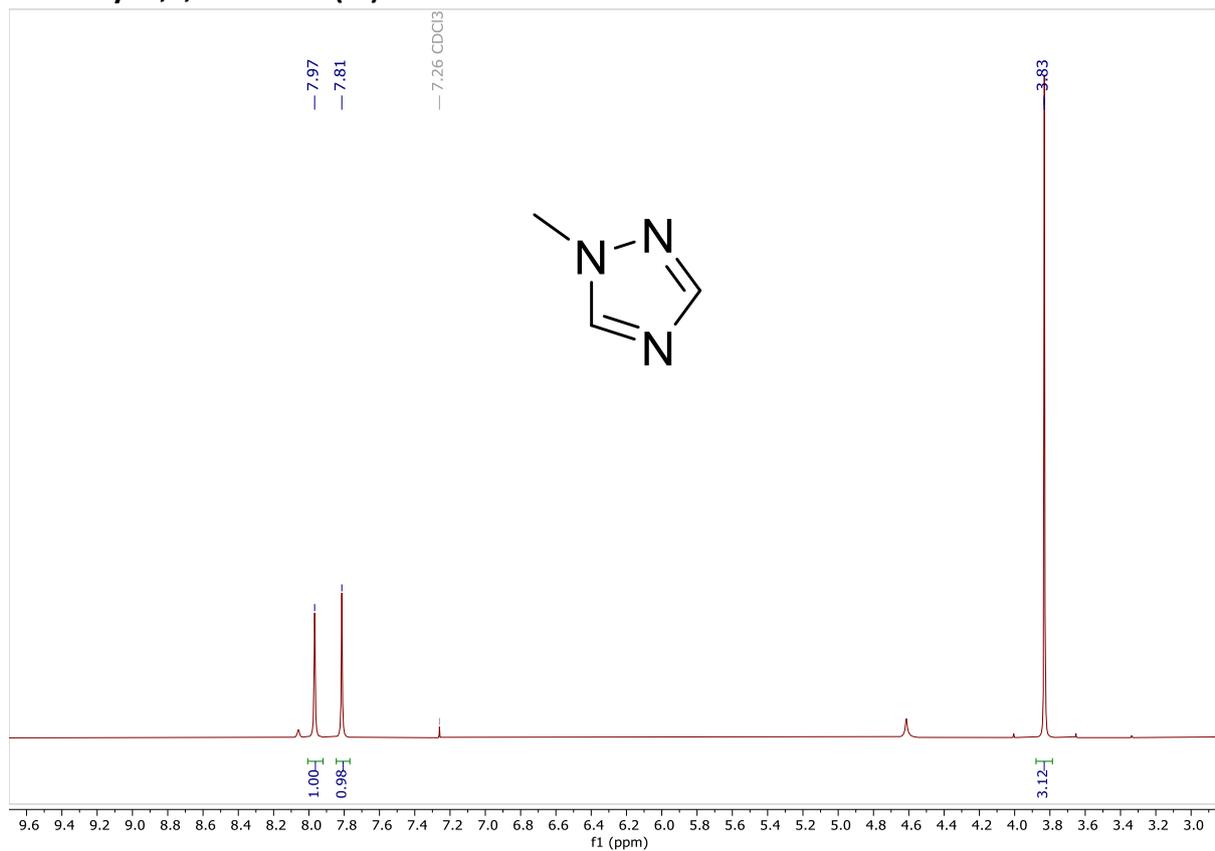
# Iodure de 1,4-dimethyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium (1d)



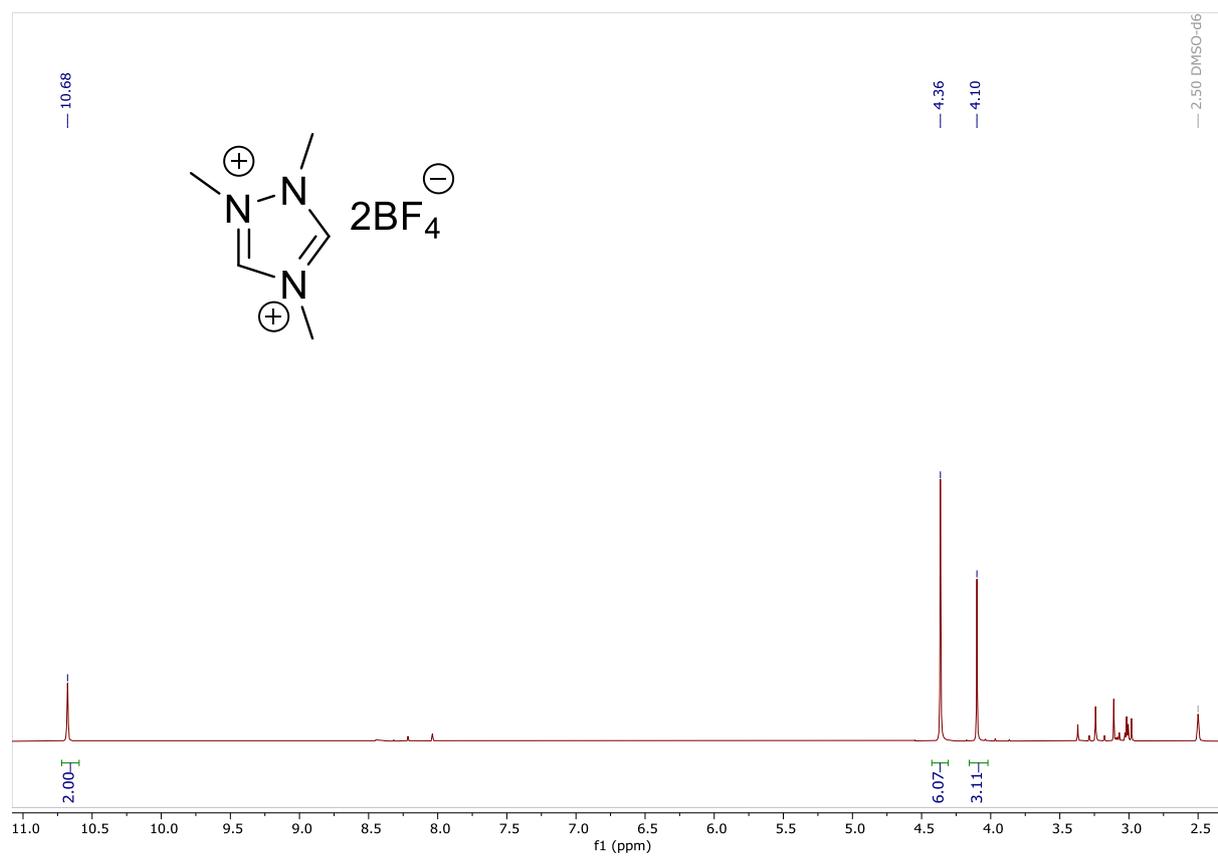
# Iodure de 1,4-dipropyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium (1c)



# N-methyl-1,2,4-triazole (1f)

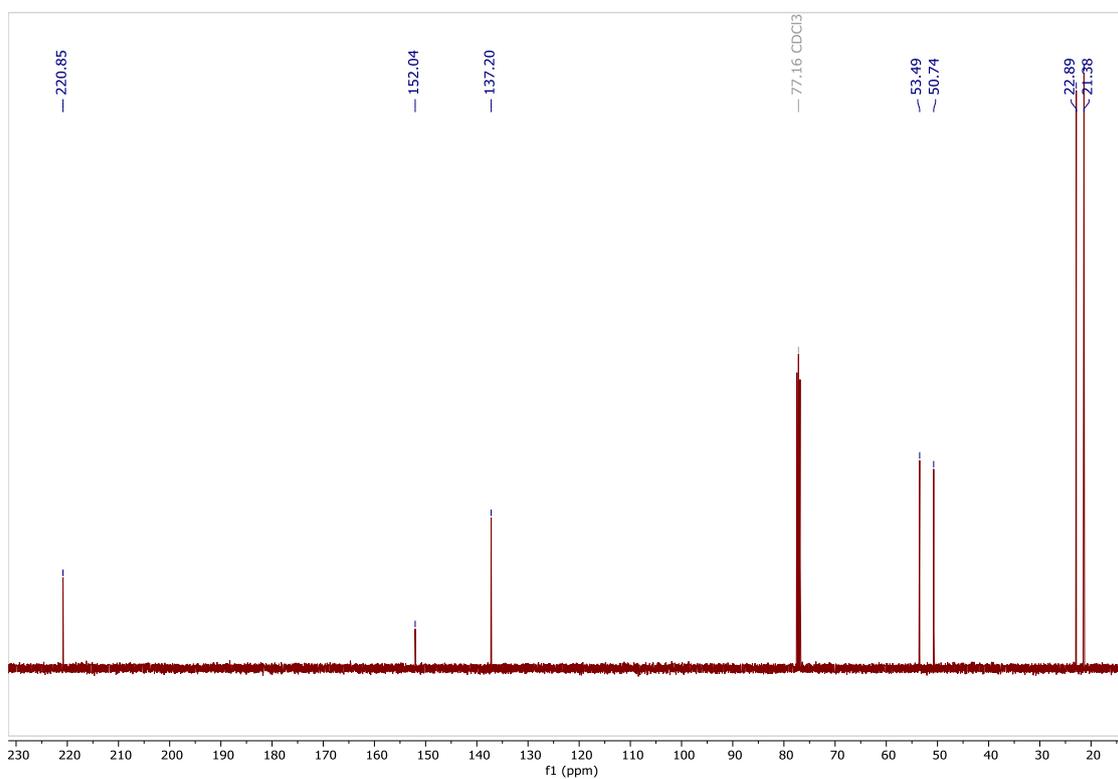
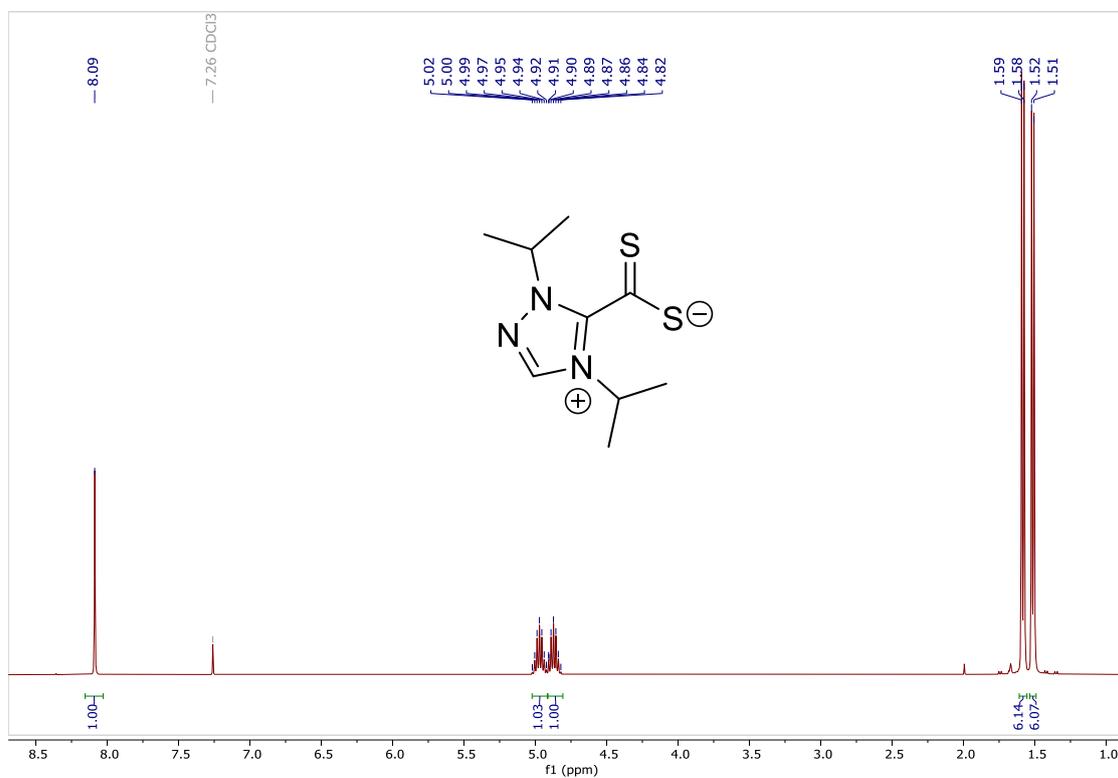


# 1,2,4-trimethyl-1,2,4-triazol-2,4-diium (1g)

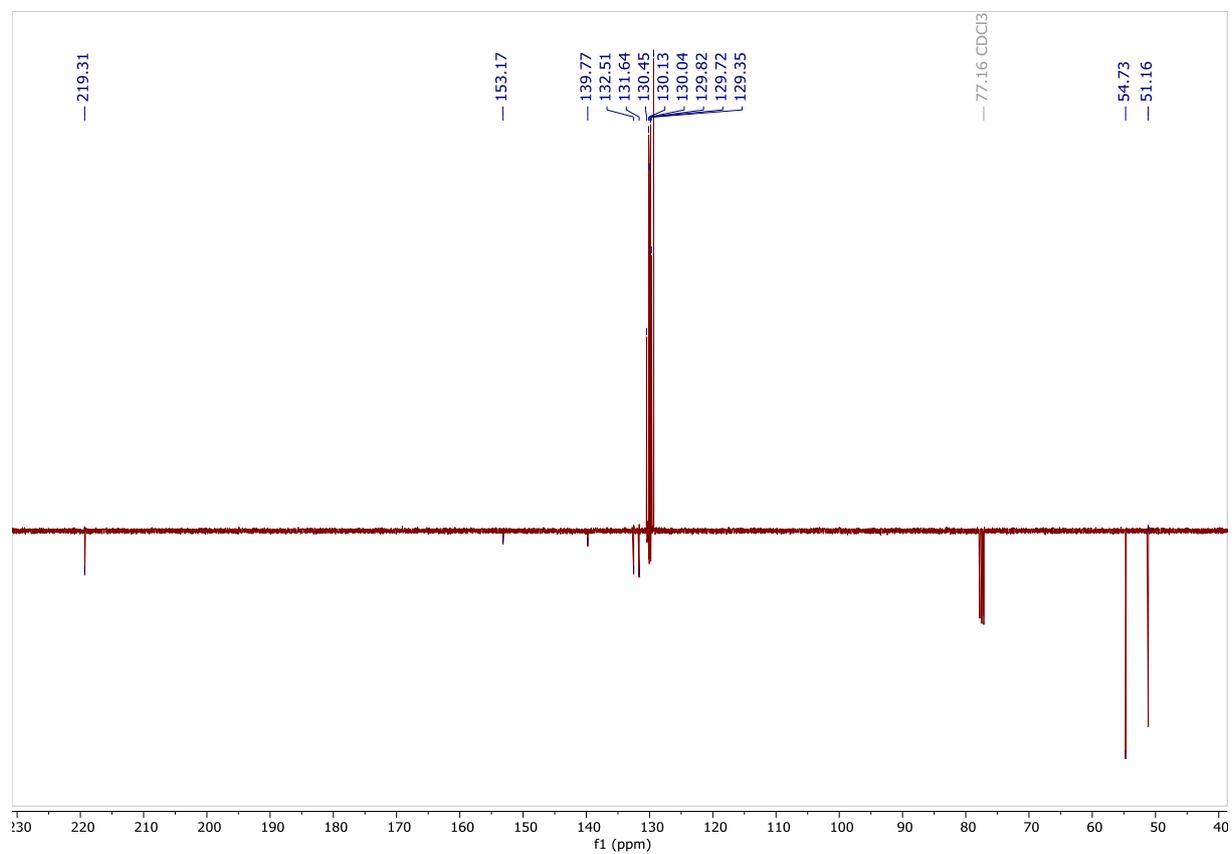
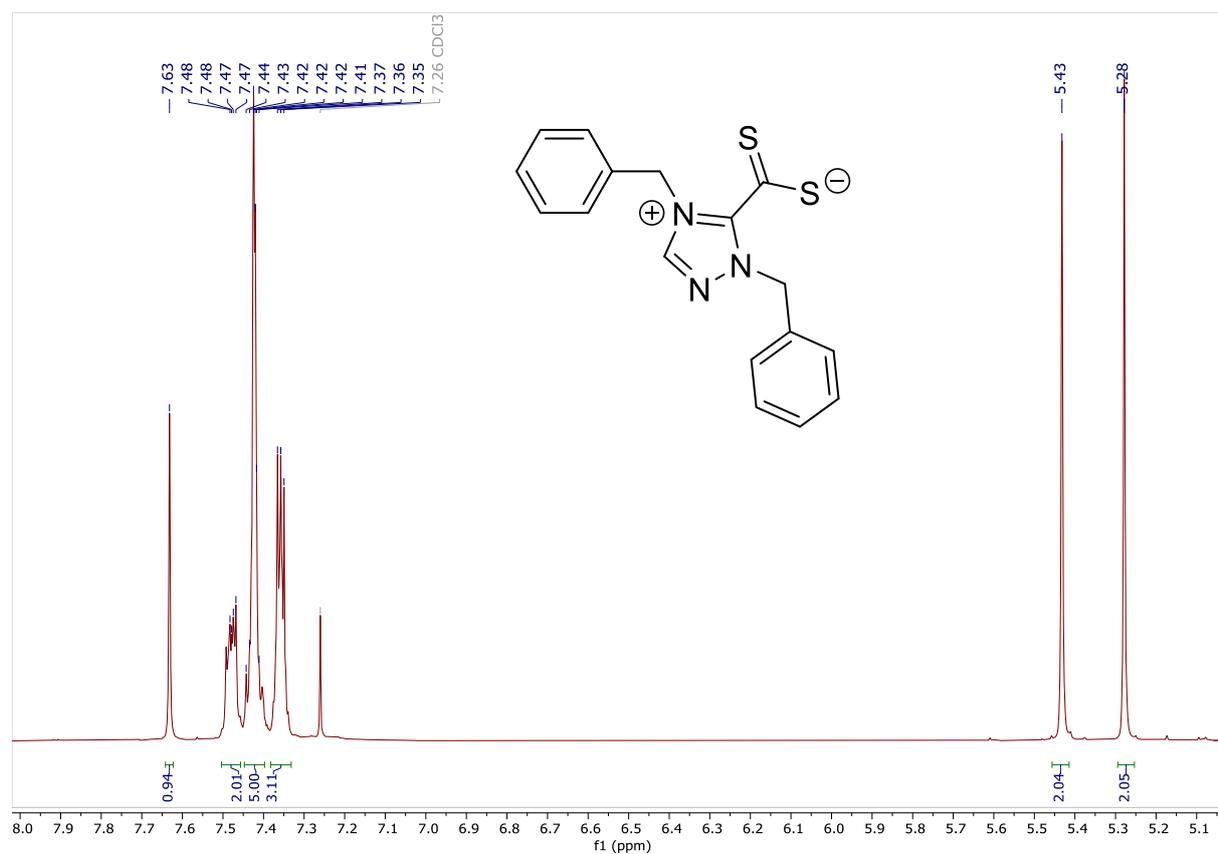


### 7.3. Spectres $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ des zwitterions NHC $\cdot\text{CS}_2$ dérivés des halogénures 1,4-dialkyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium

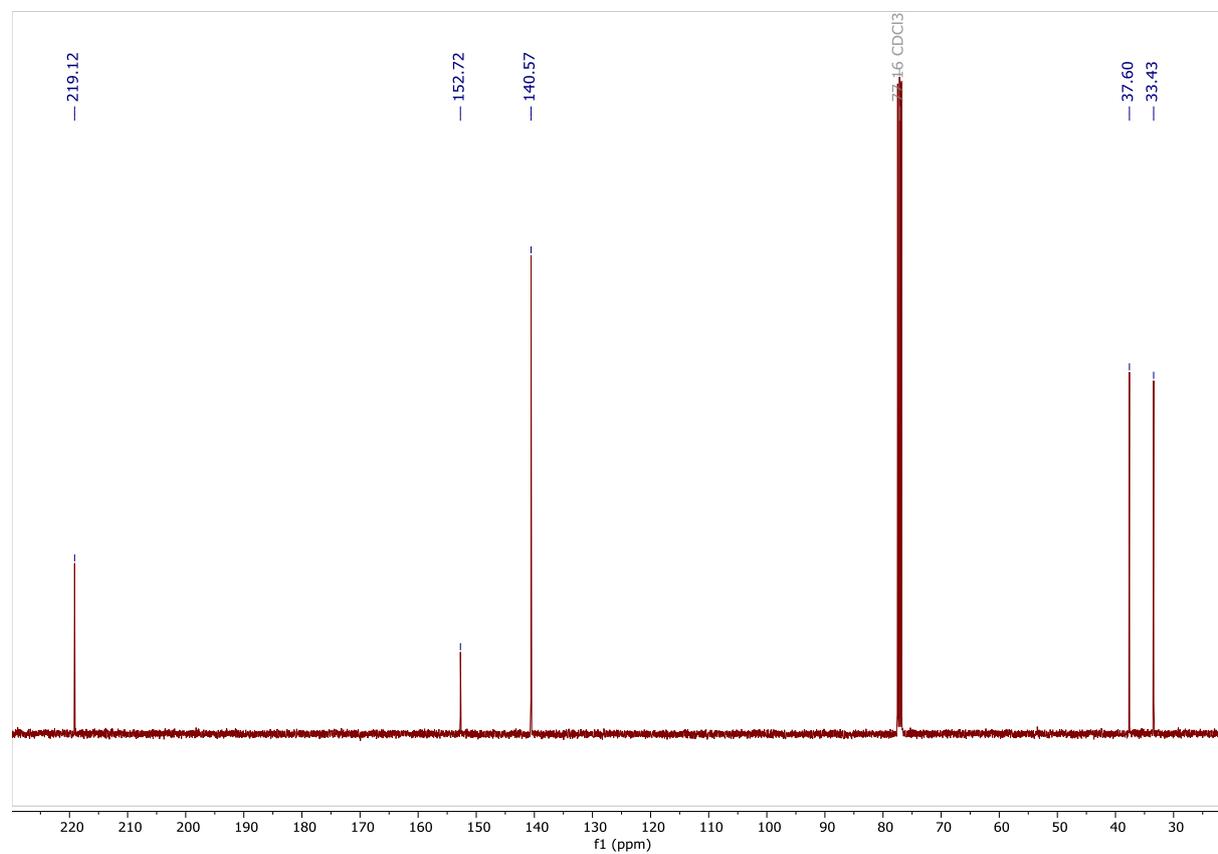
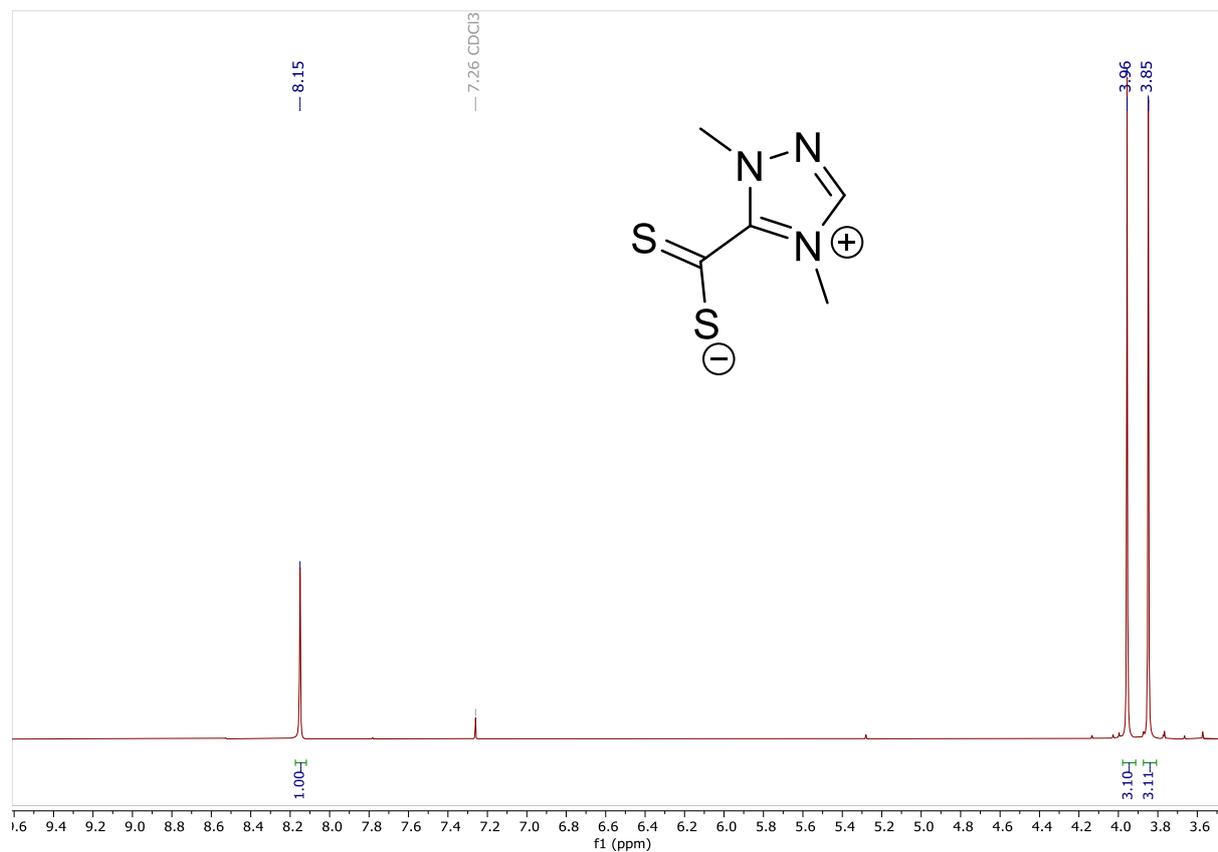
#### 1,4-diisopropyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (2a)



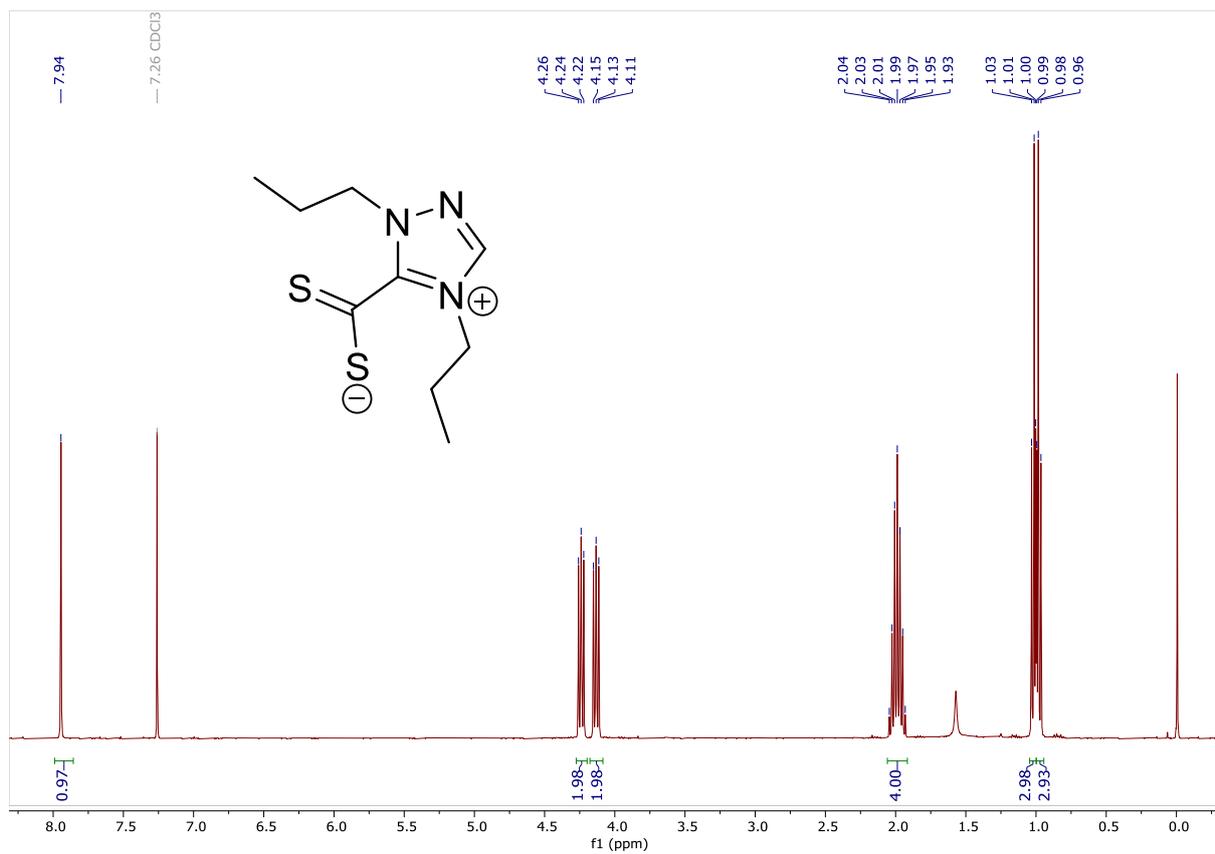
# 1,4-dibenzyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (2e)



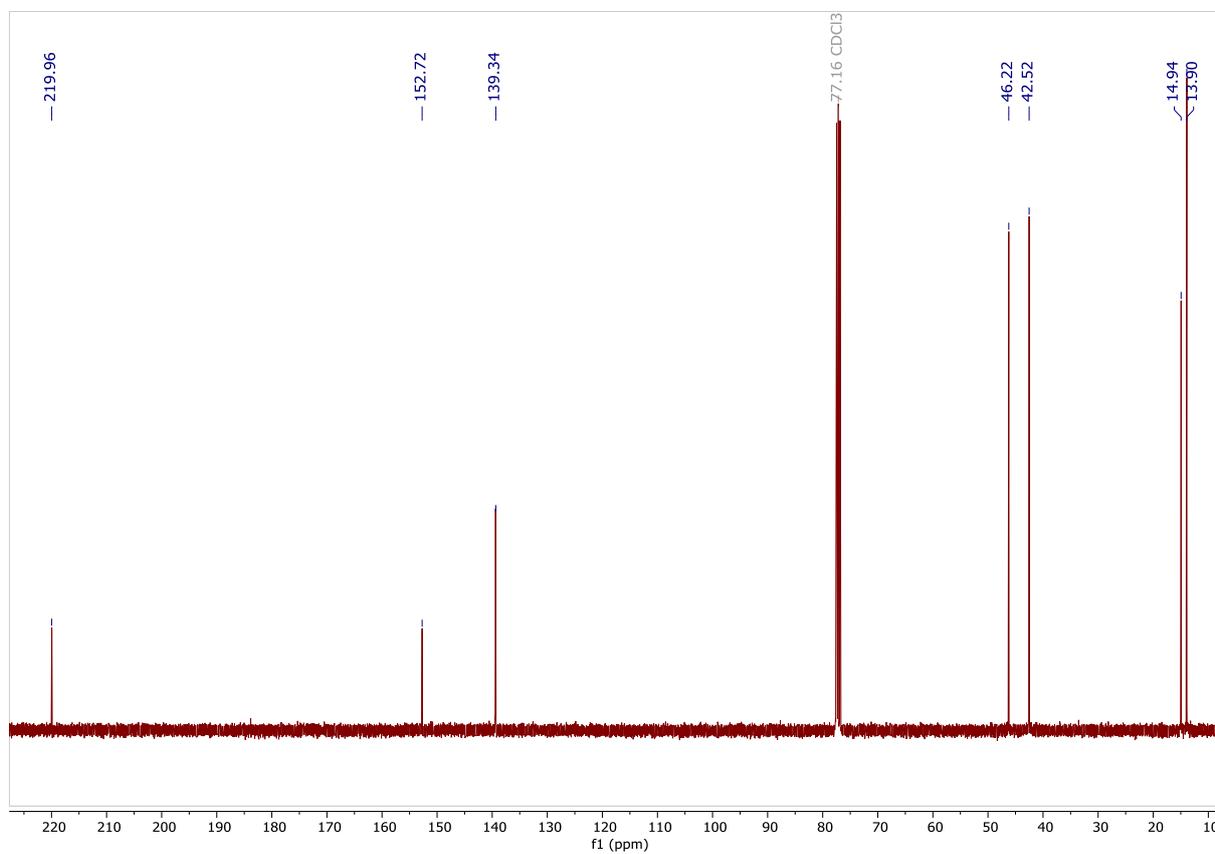
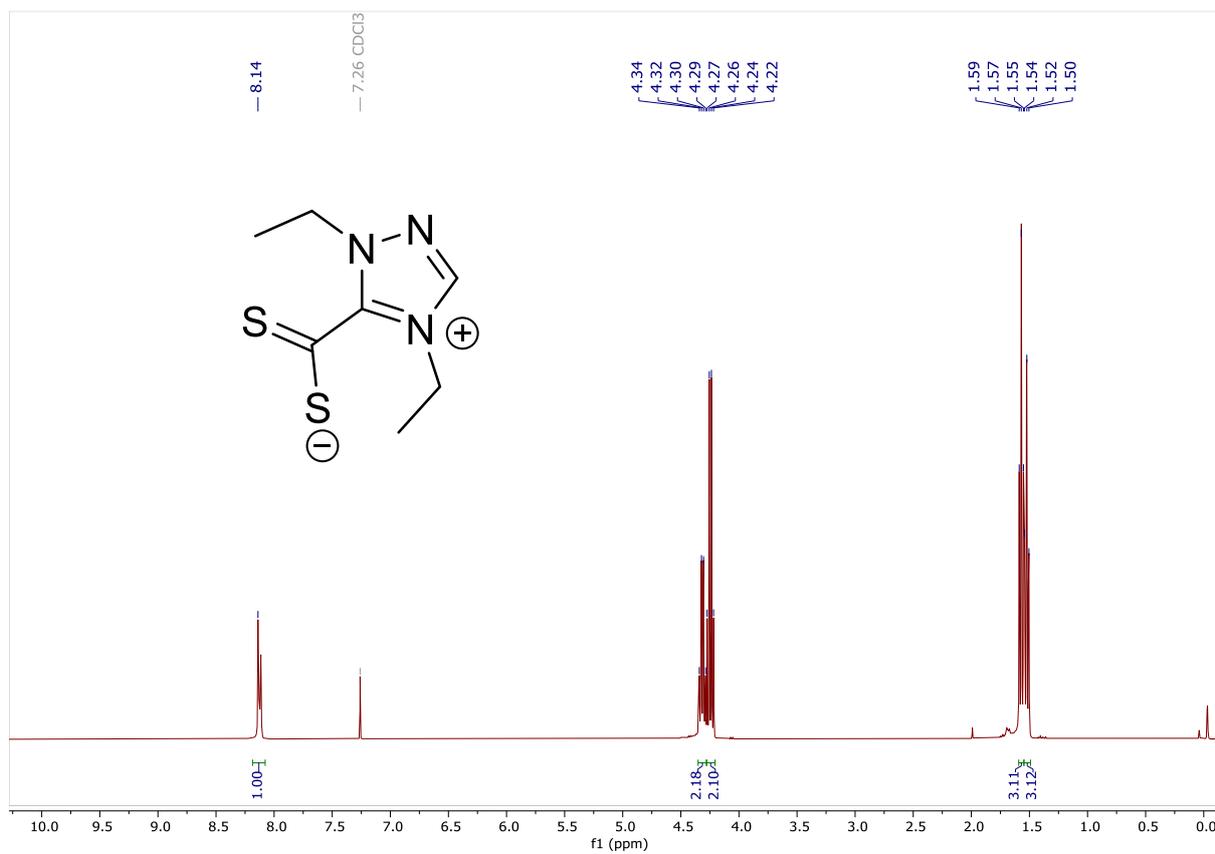
# 1,4-dimethyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (2d)



# 1,4-dipropyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (2c)

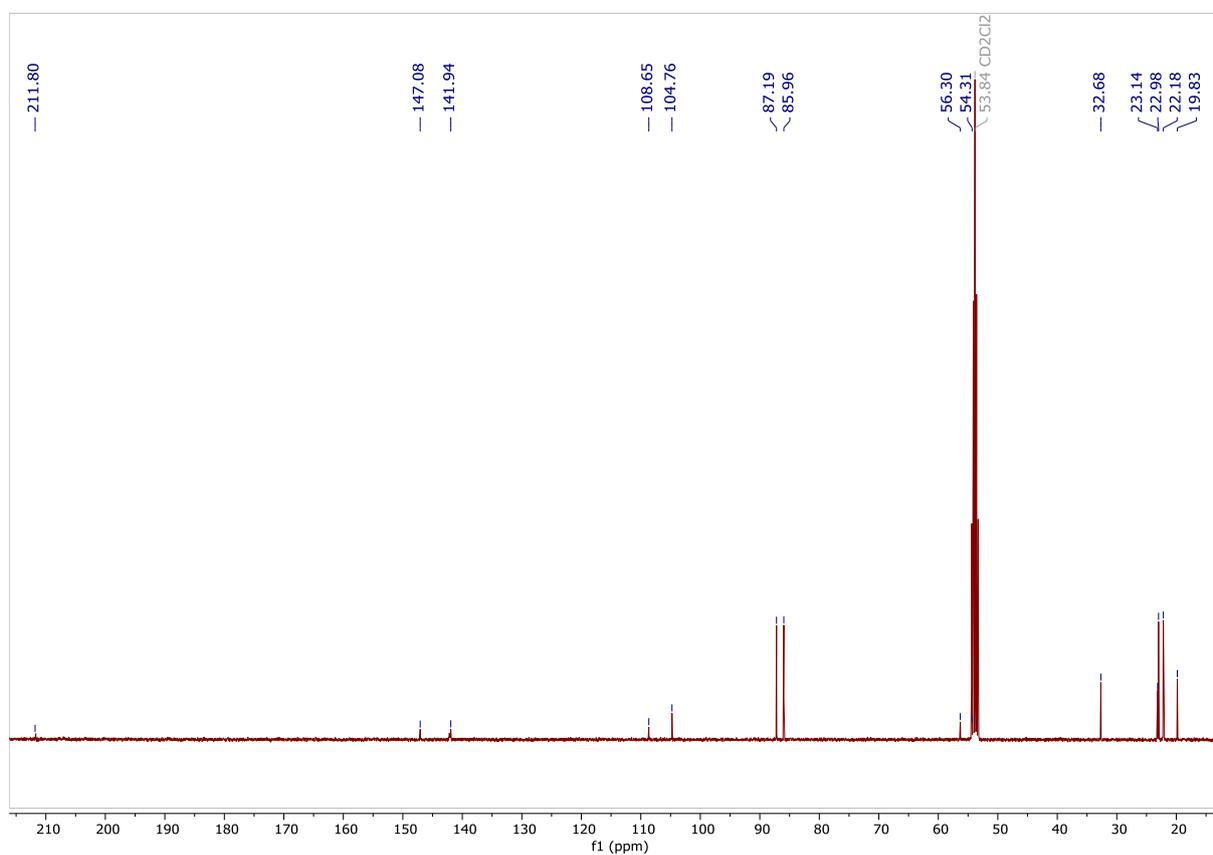
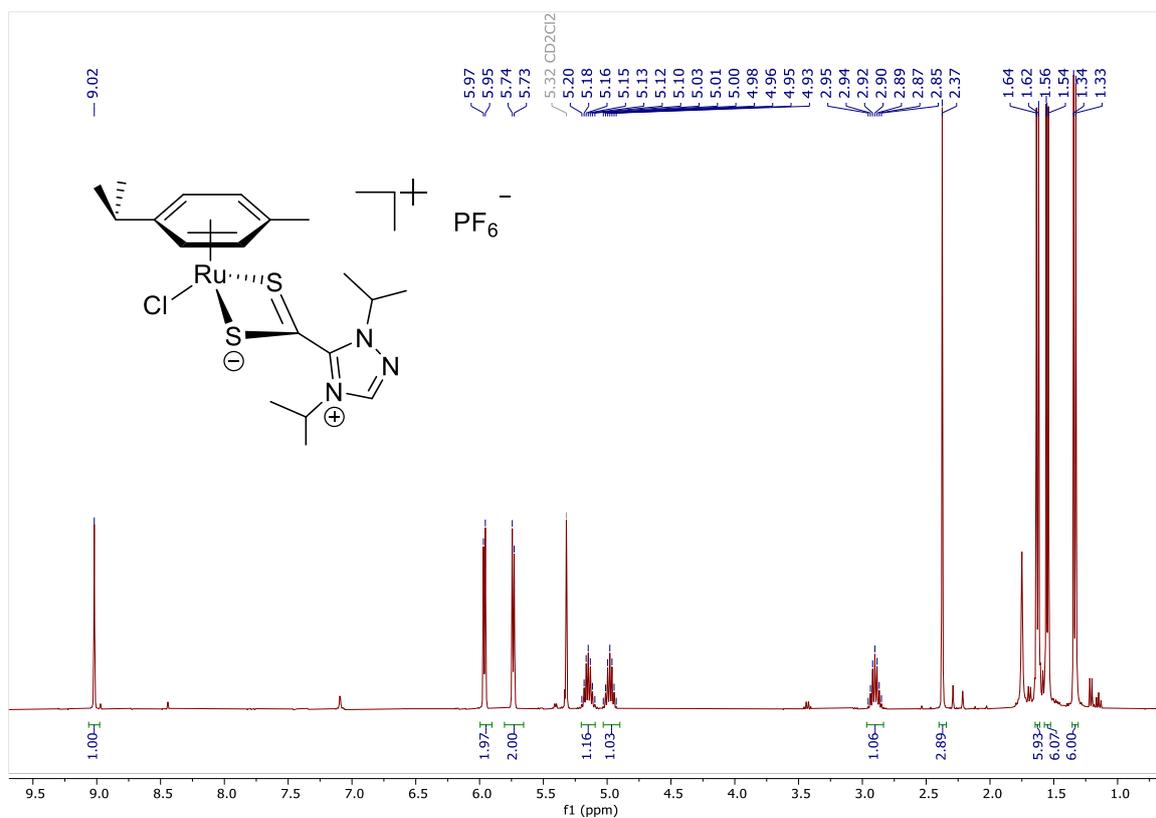


# 1,4-diethyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate (2b)

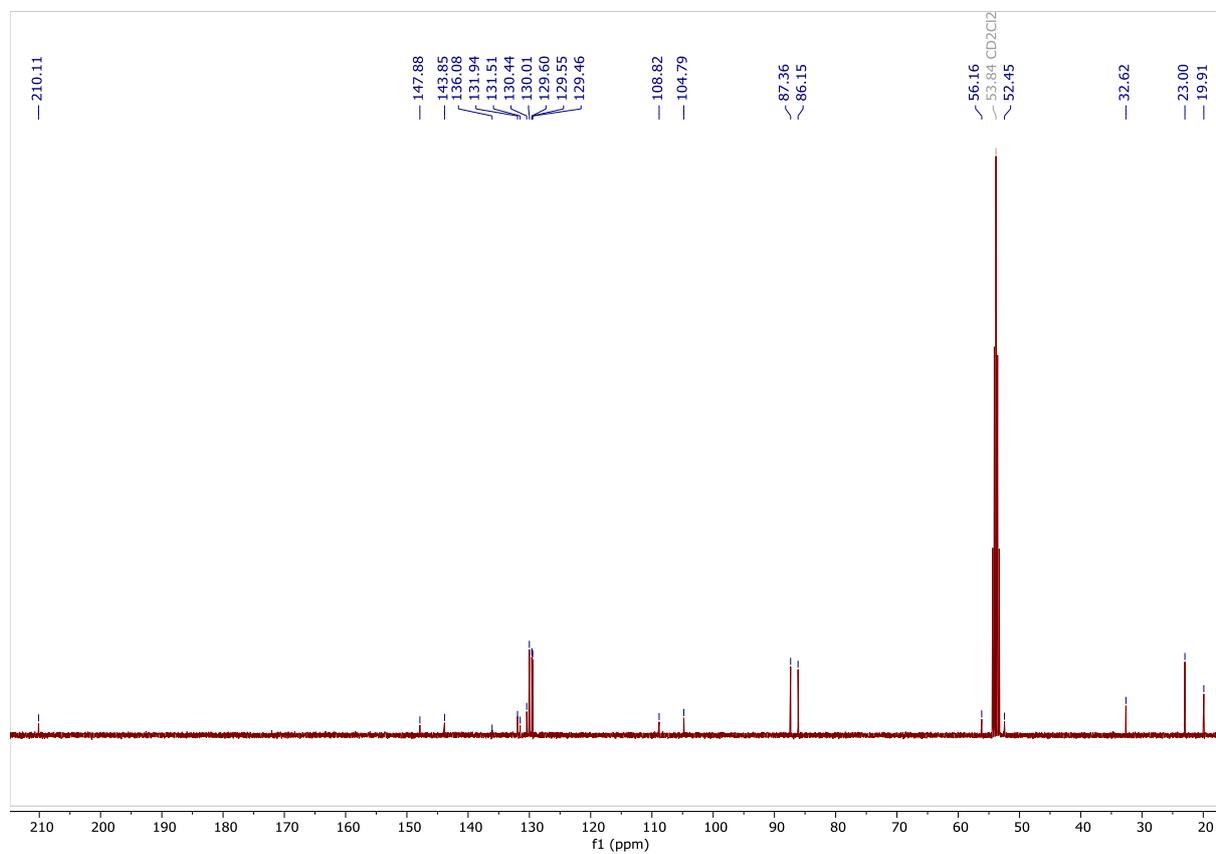
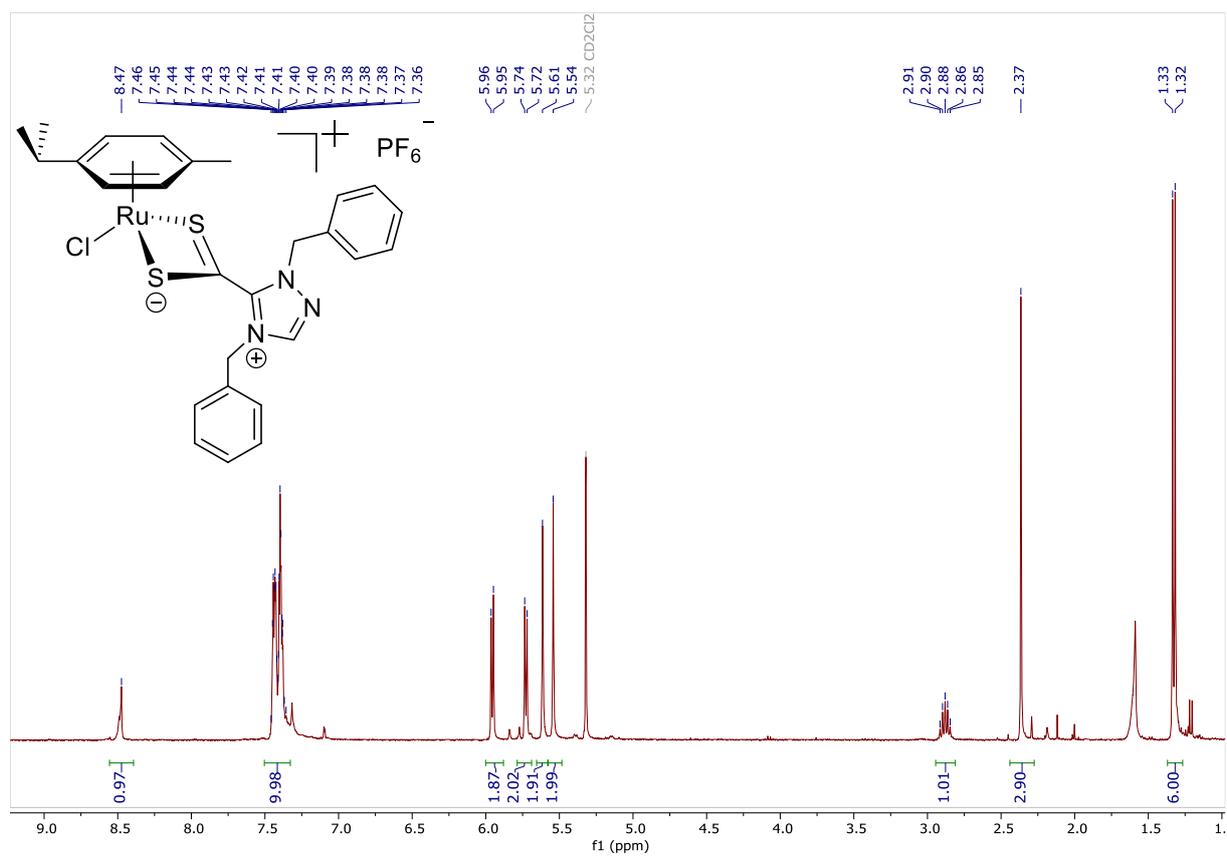


7.4. Spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des complexes  $[\text{RuCl}(p\text{-cymène})(\text{S}_2\text{C}\cdot\text{NHC})]\text{PF}_6$

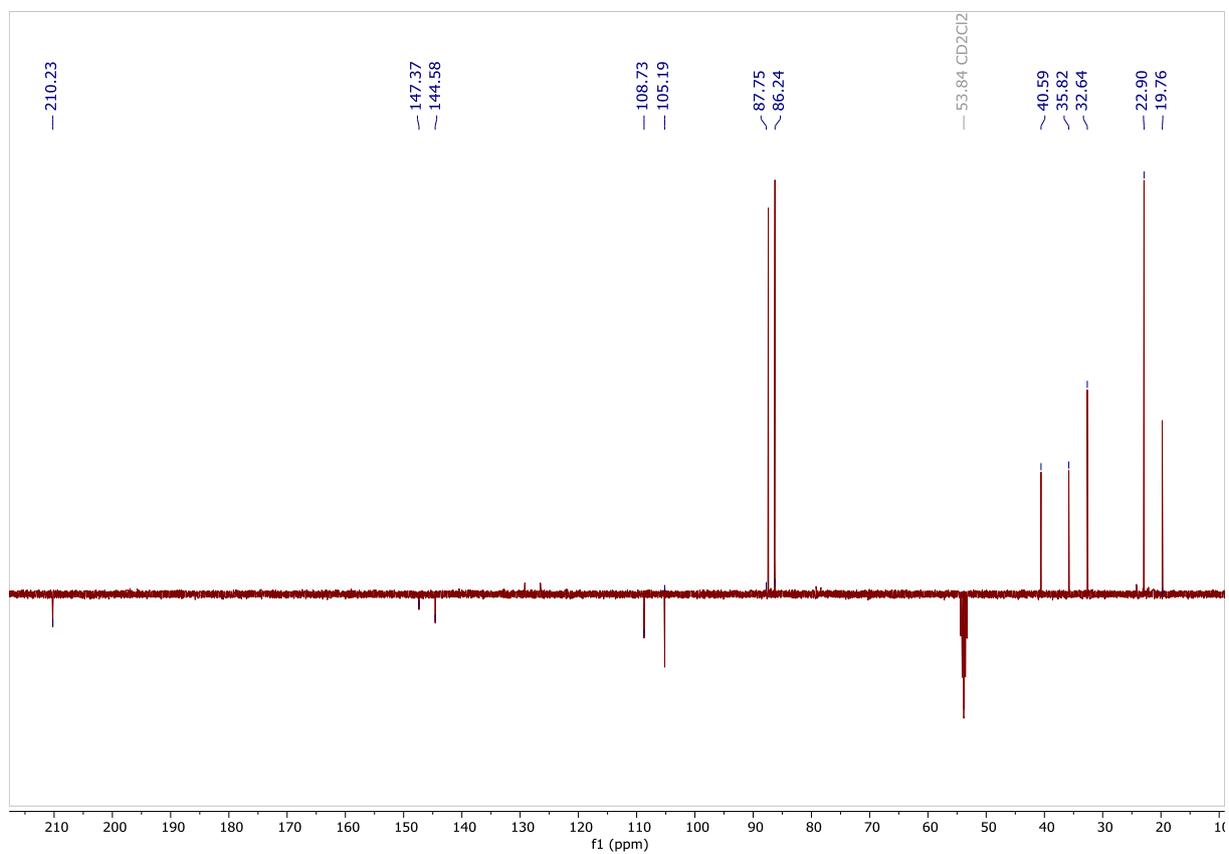
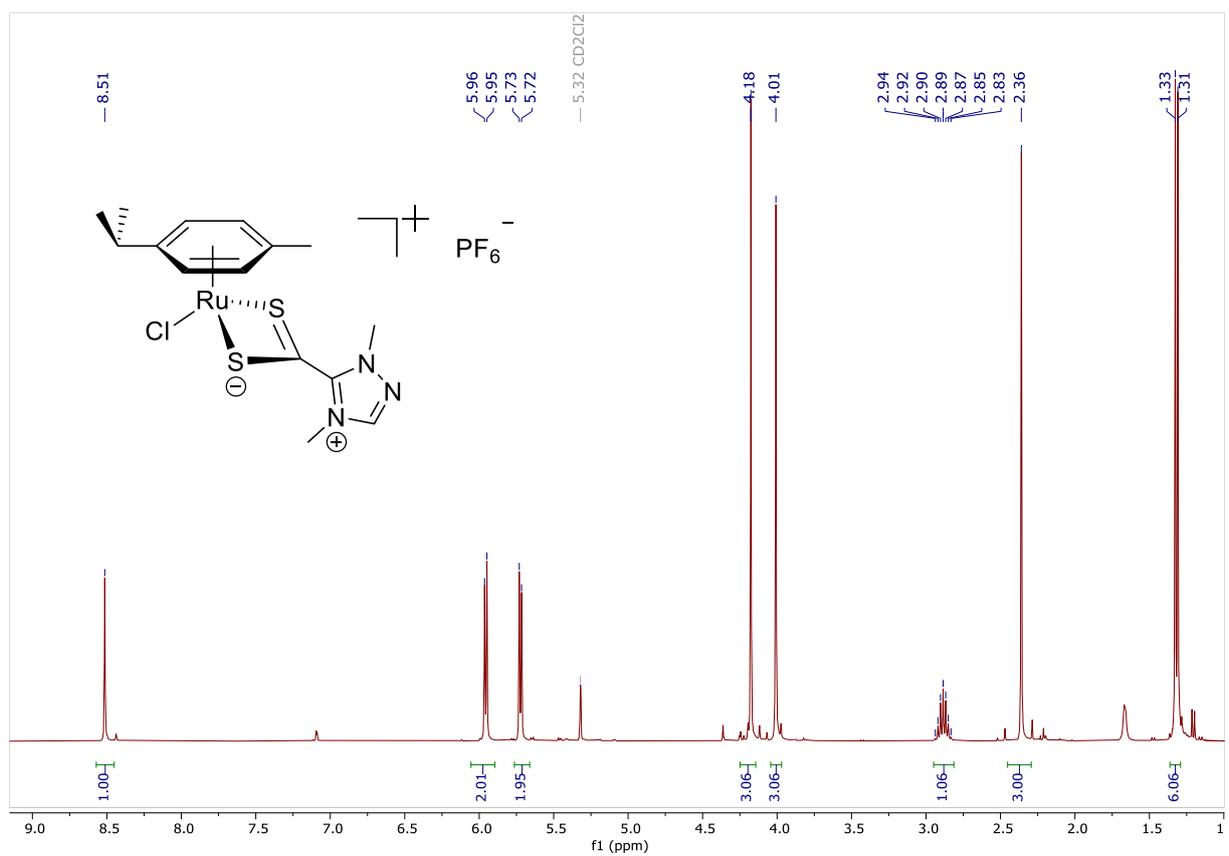
**$[\text{RuCl}(p\text{-cymène})(7\text{-}(1,4\text{-diisopropyl-1H-1,2,4\text{-triazol-4-ium-5-carbodithioate})]\text{PF}_6$  (3a)**



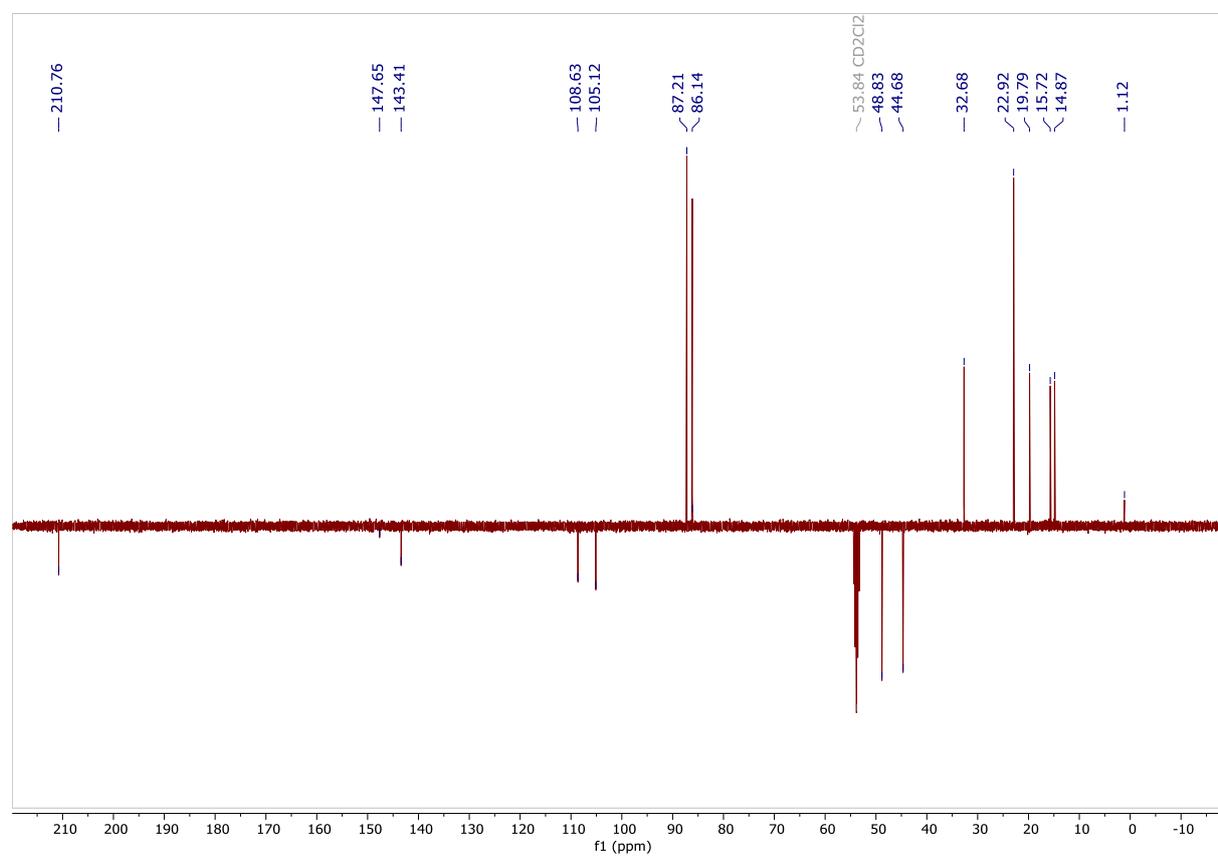
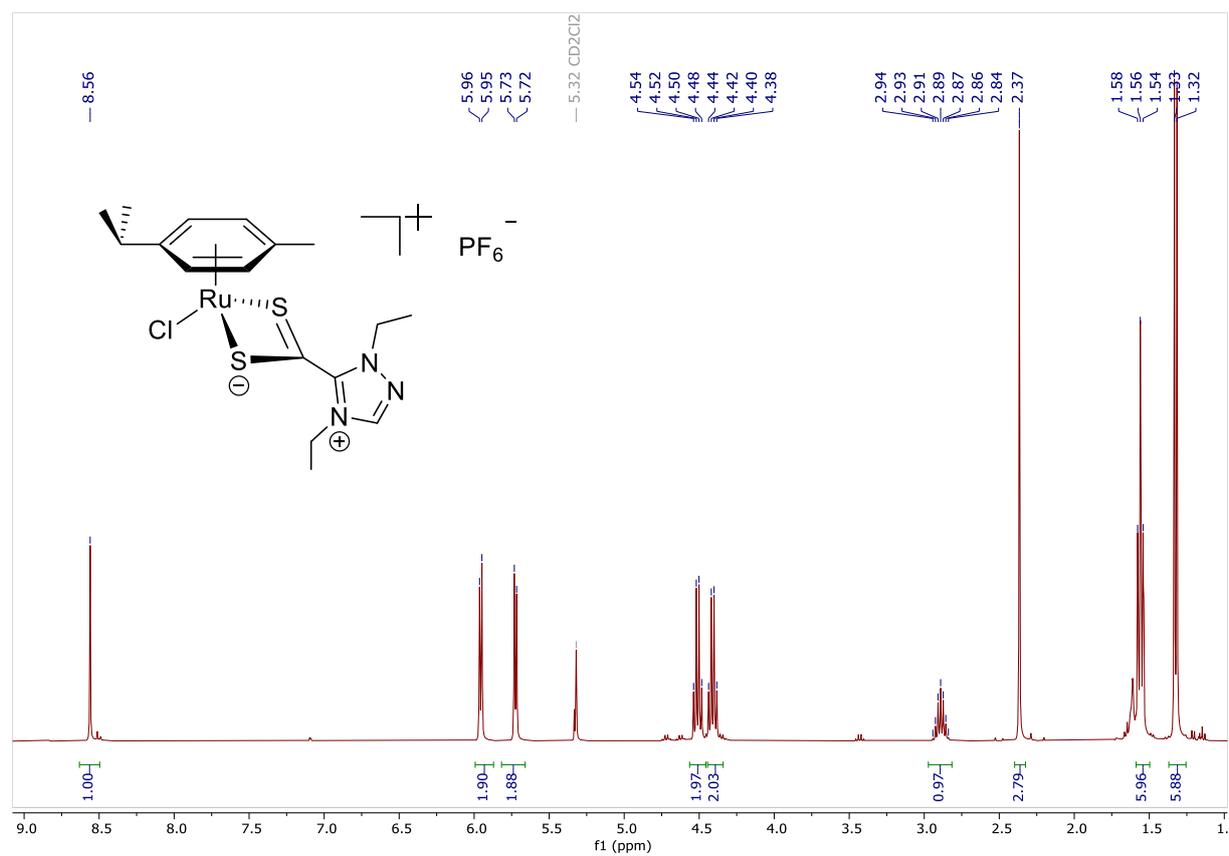
**[RuCl(*p*-cymene)(7-(1,4-dibenzyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate)] PF<sub>6</sub> (3e)**



[RuCl(*p*-cymene)(7-(1,4-dimethyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))] PF<sub>6</sub> (3d)

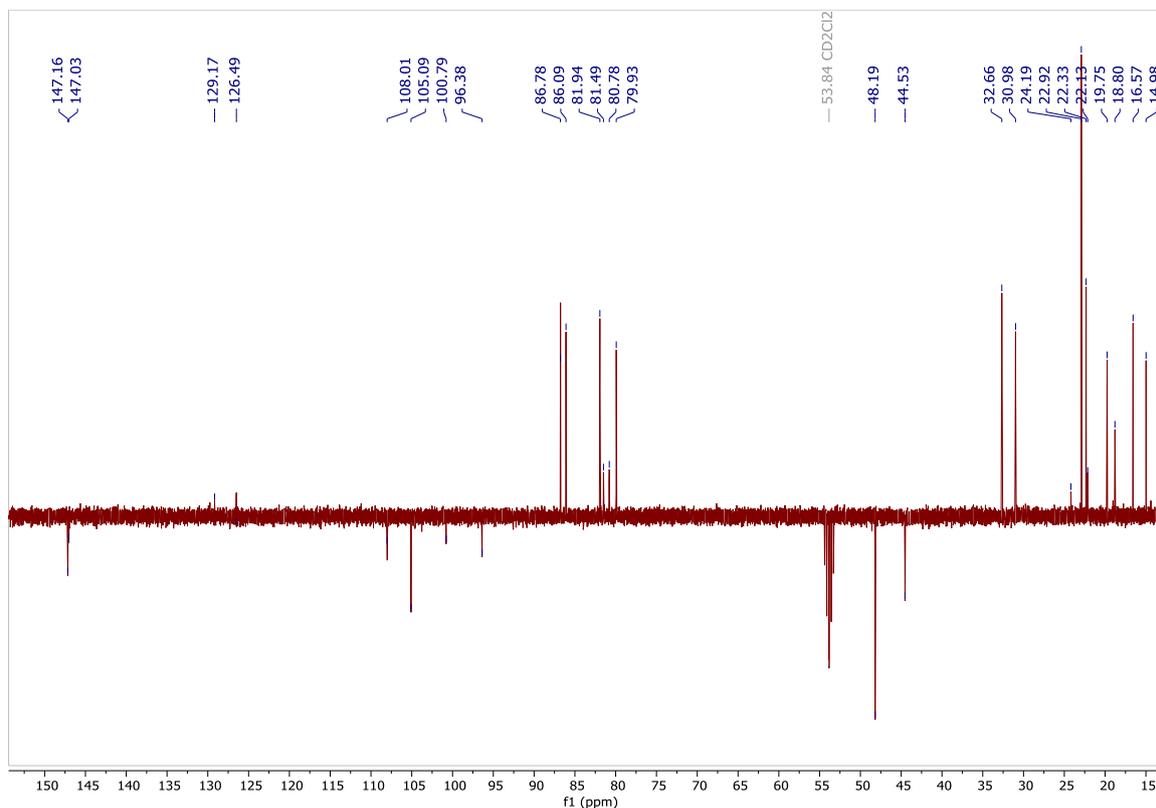
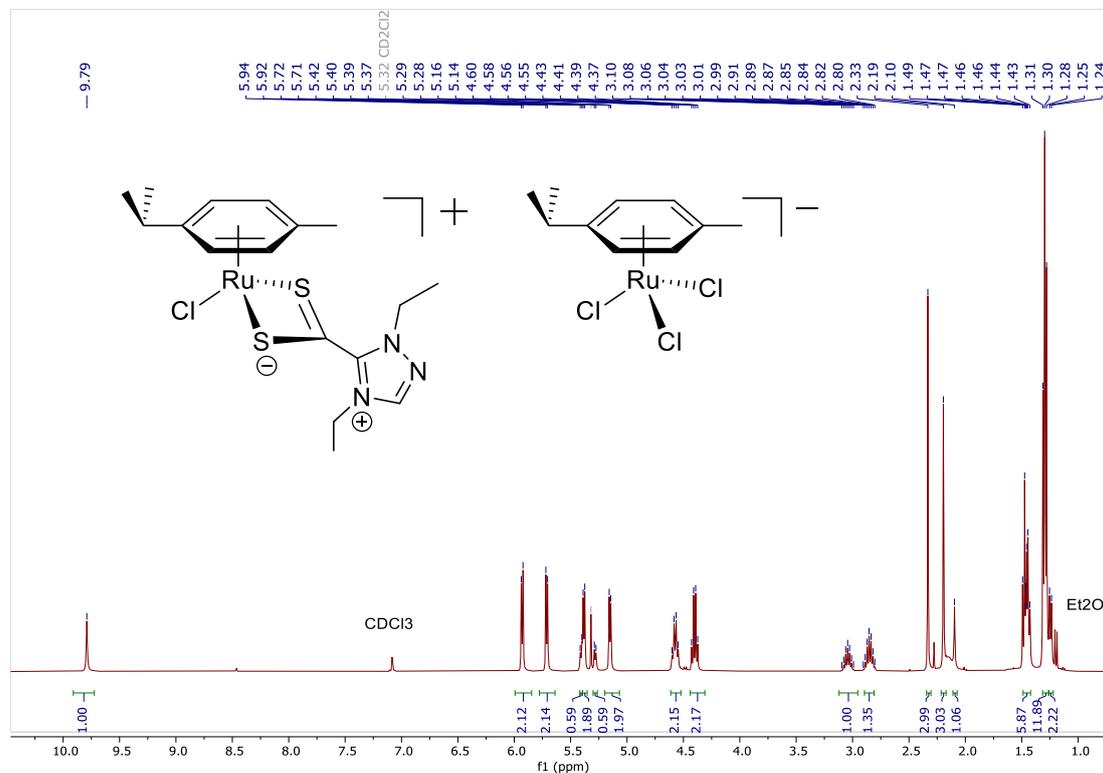


**[RuCl(*p*-cymene)(7-(1,4-diethyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate)] PF<sub>6</sub> (3b)**

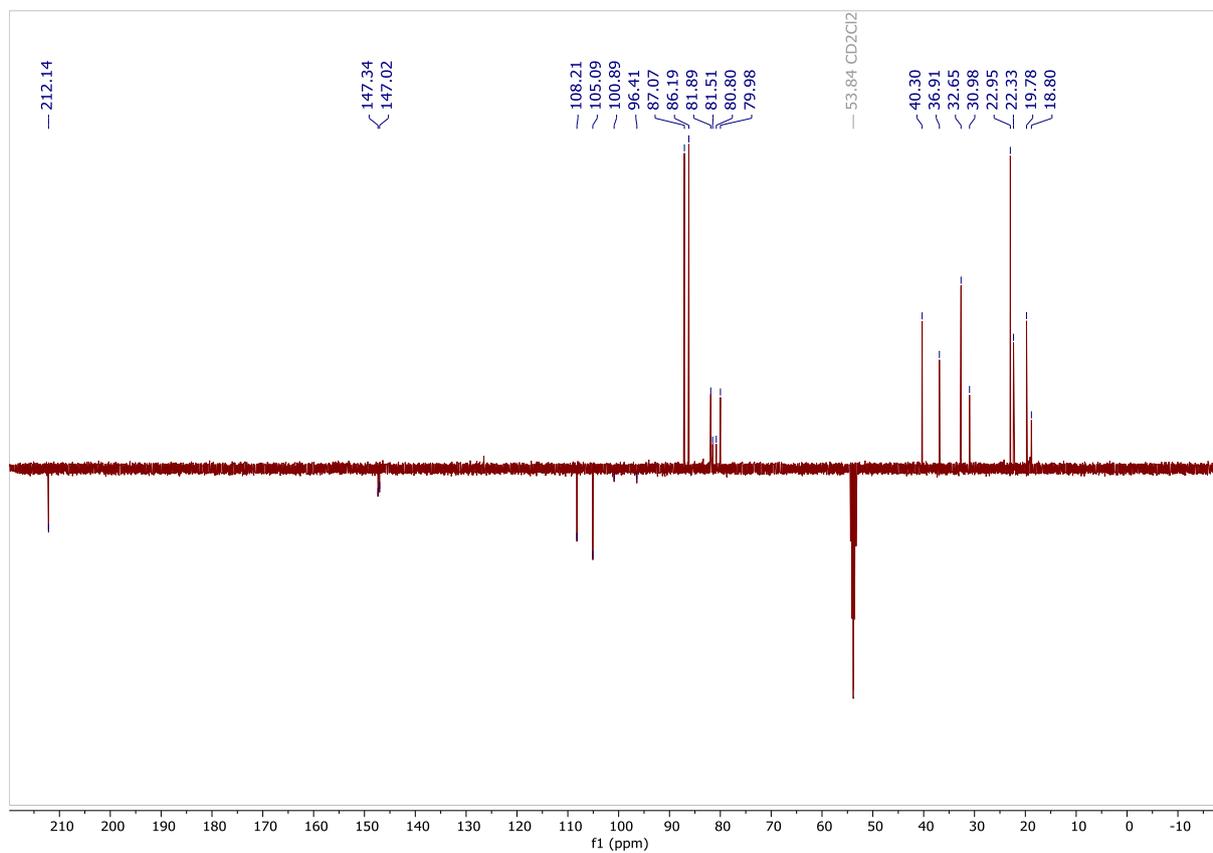
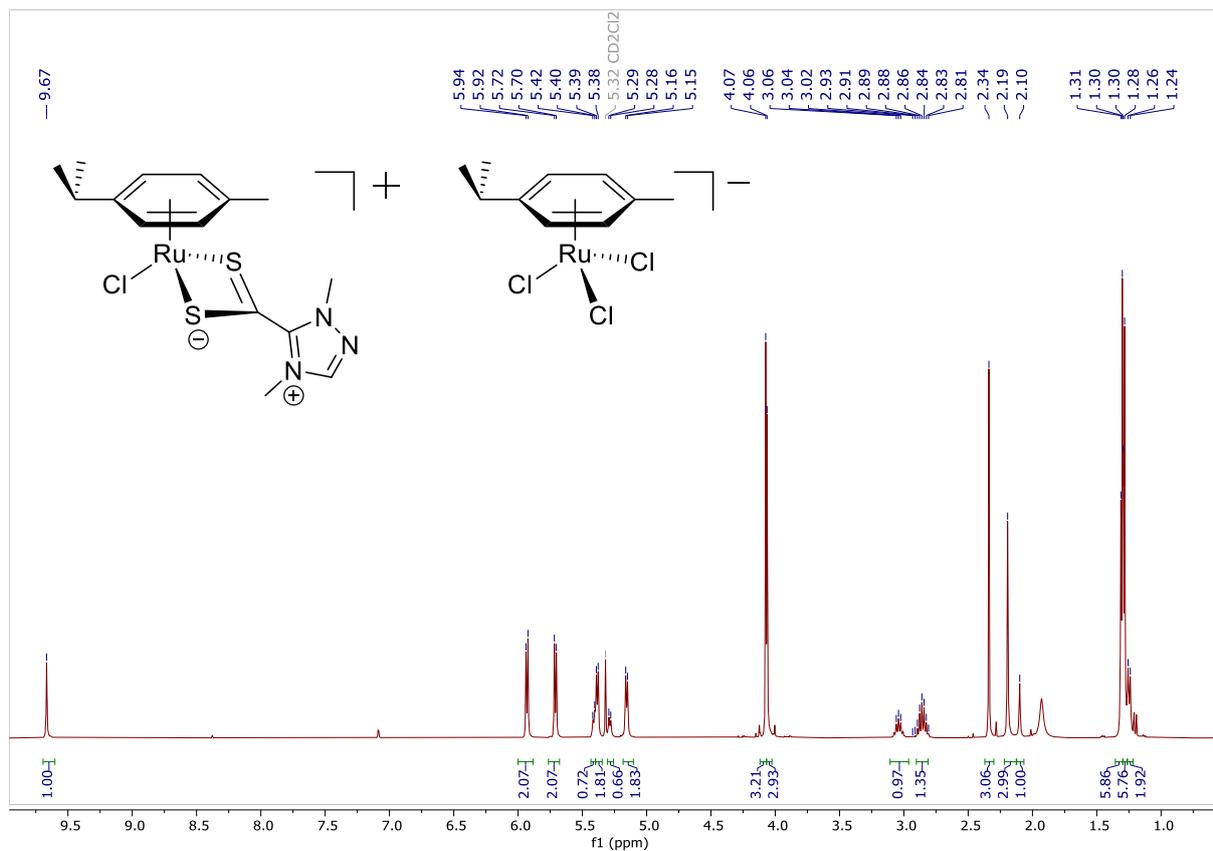


7.5. Spetres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des complexes  $[\text{RuCl}(\text{p-cymène})(\text{S}_2\text{C}\cdot\text{NHC})][\text{RuCl}_3(\text{p-cymène})]$

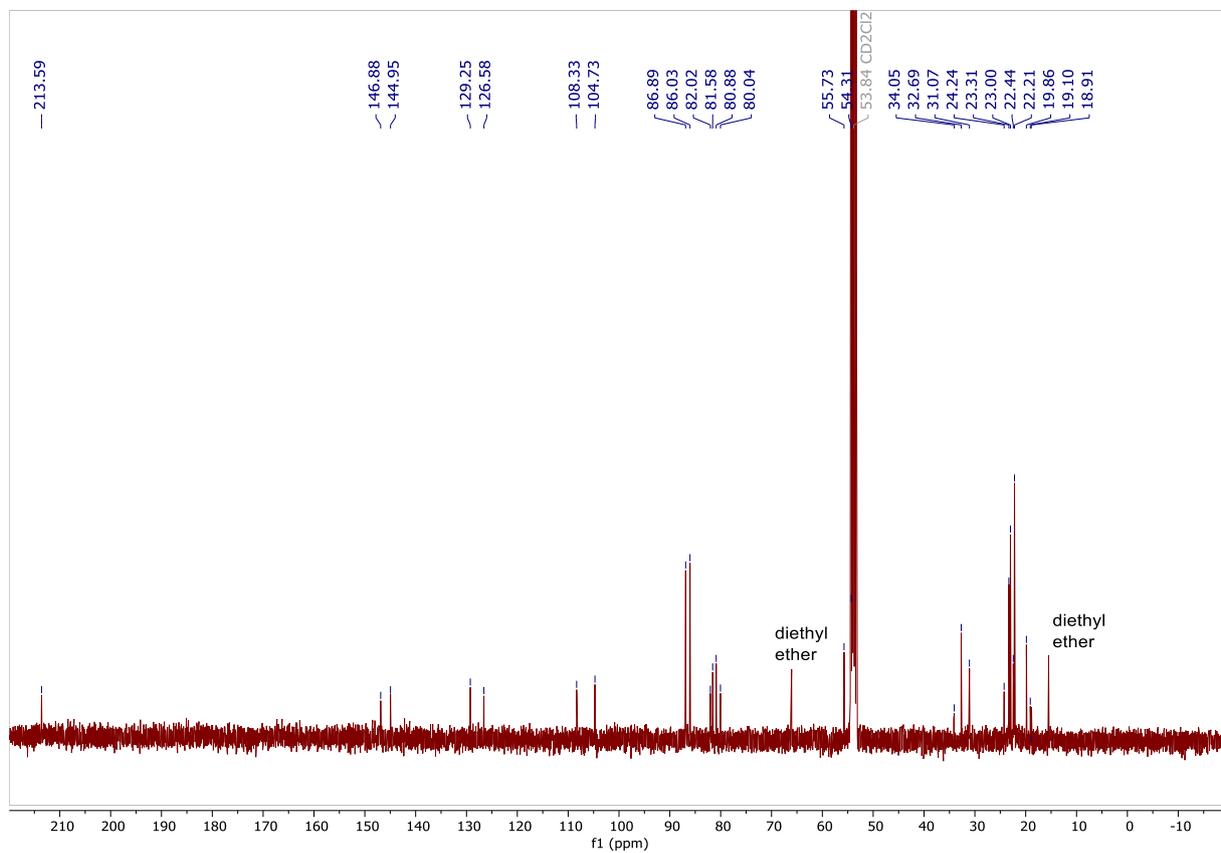
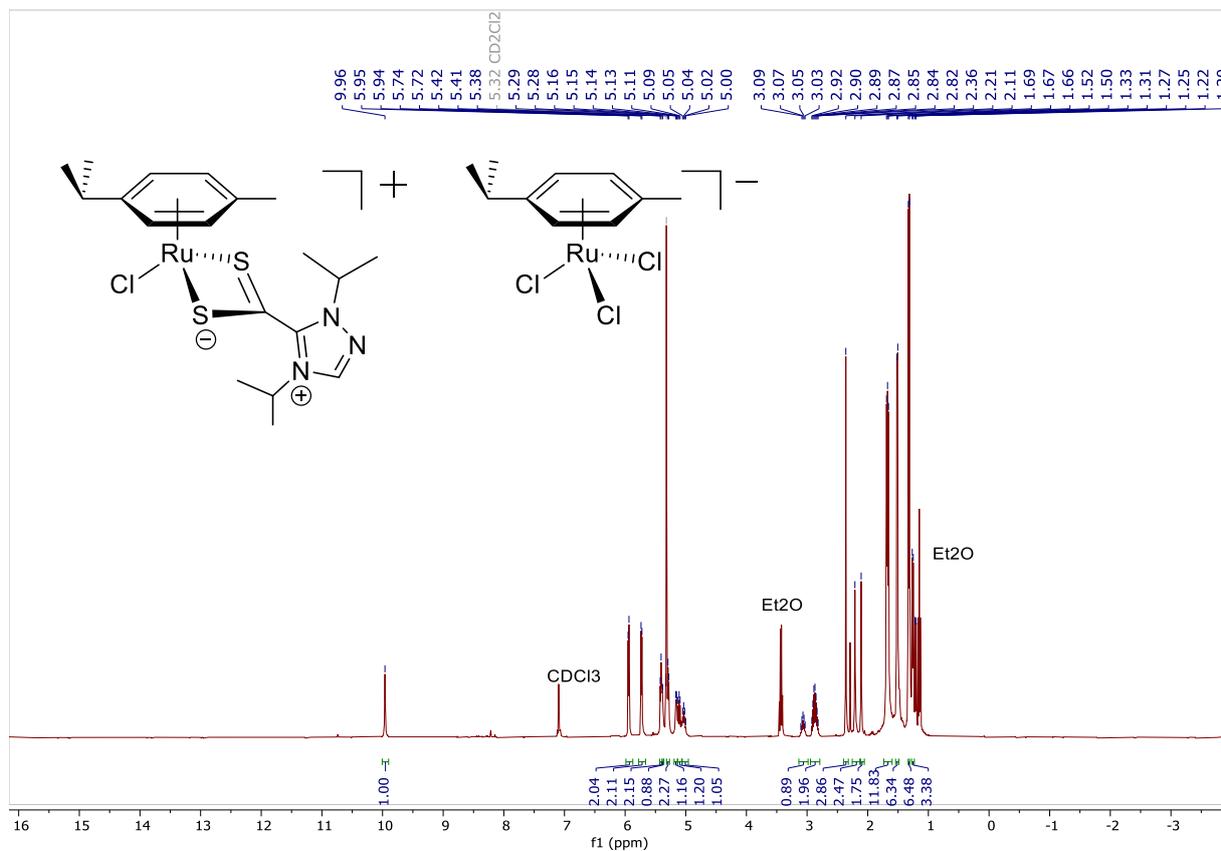
$[\text{RuCl}(\text{p-cymène})(7-(1,4\text{-diethyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))][\text{RuCl}_3(\text{p-cymène})]$  (4b)



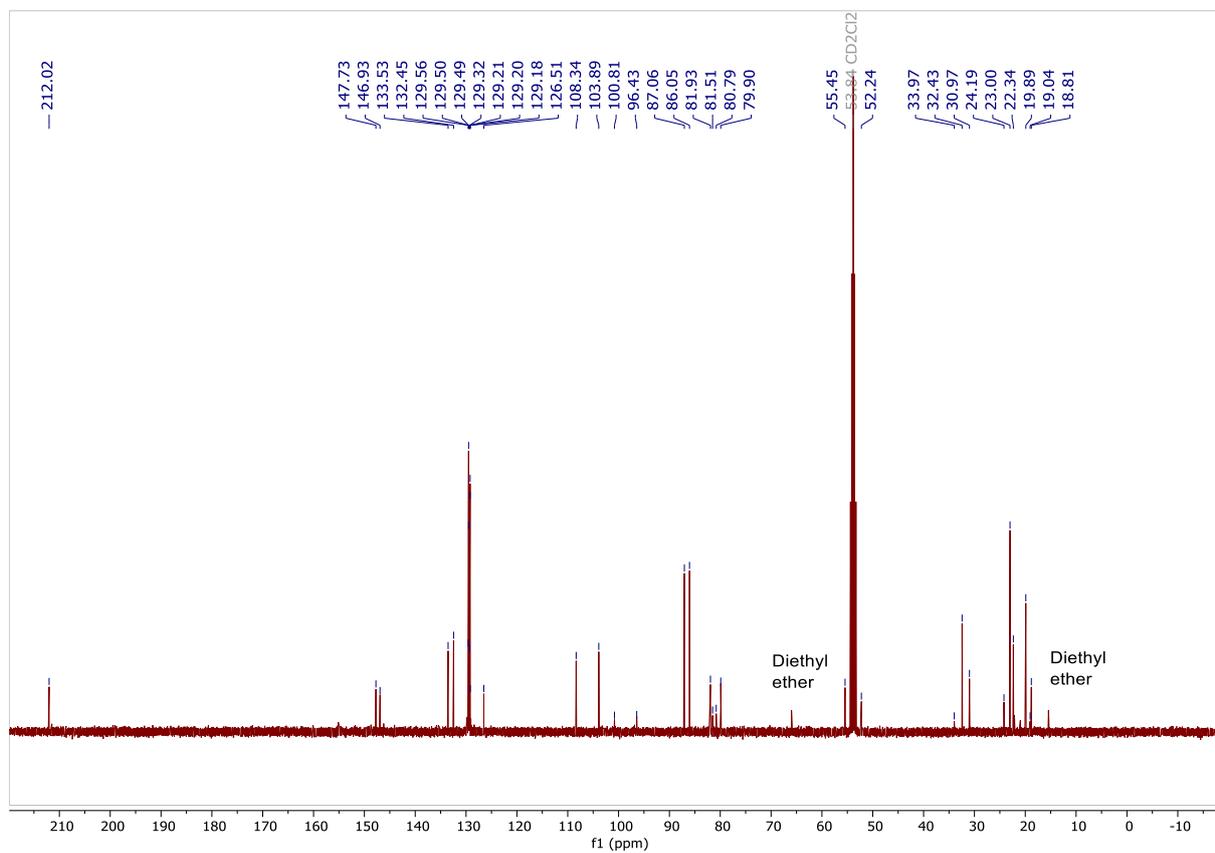
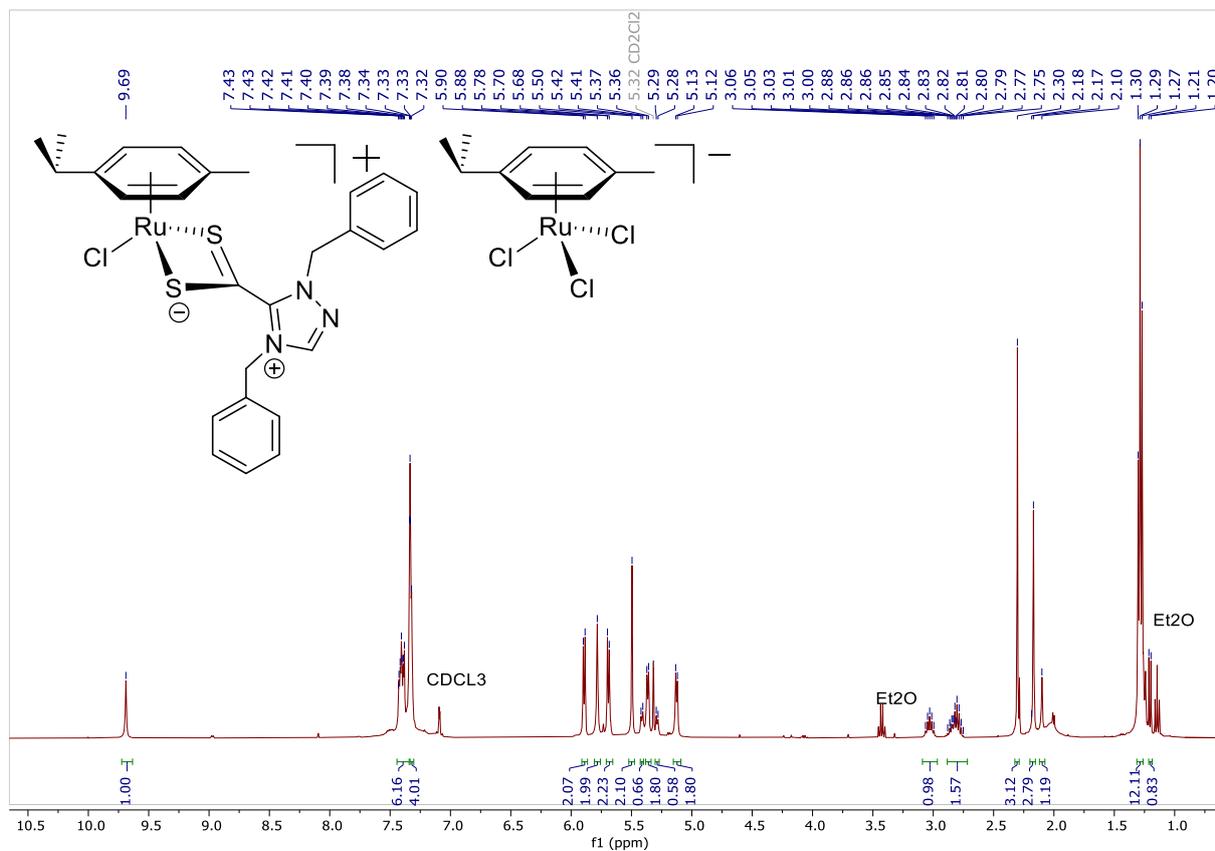
**[RuCl(*p*-cymene)(7-(1,4-dimethyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))][RuCl<sub>3</sub>(*p*-cymène)] (4d)**



**[RuCl(*p*-cymène)(7-(1,4-diisopropyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))[RuCl<sub>3</sub>(*p*-cymène)] (4a)**

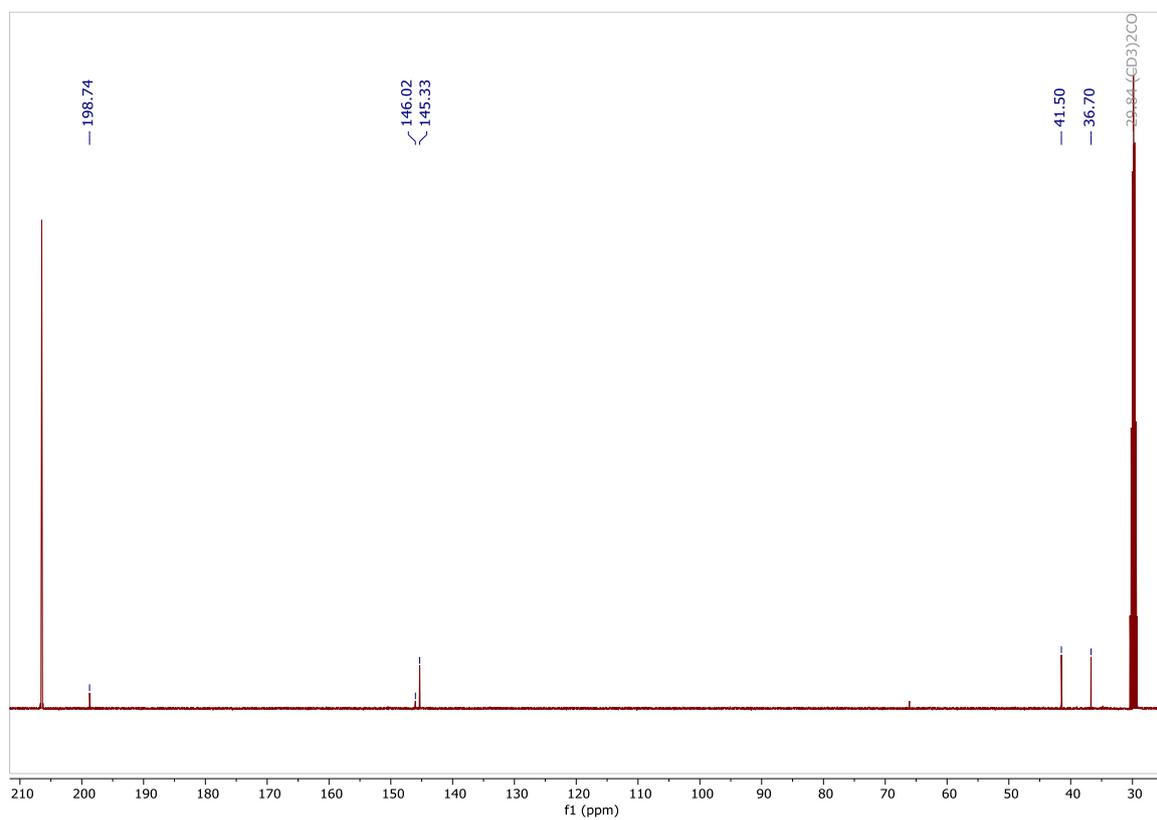
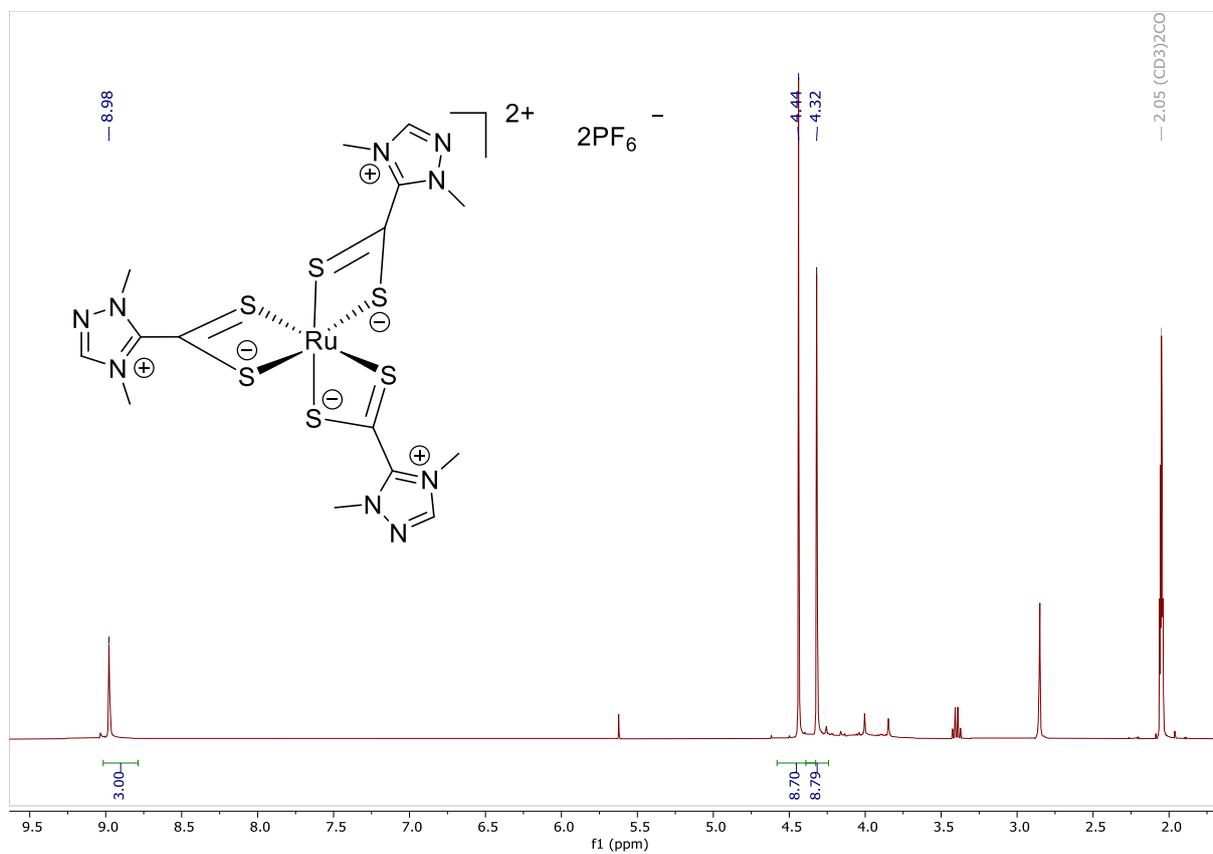


**[RuCl(*p*-cymene)(7-(1,4-dibenzyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate))][RuCl<sub>3</sub>(*p*-cymène)] (4e)**

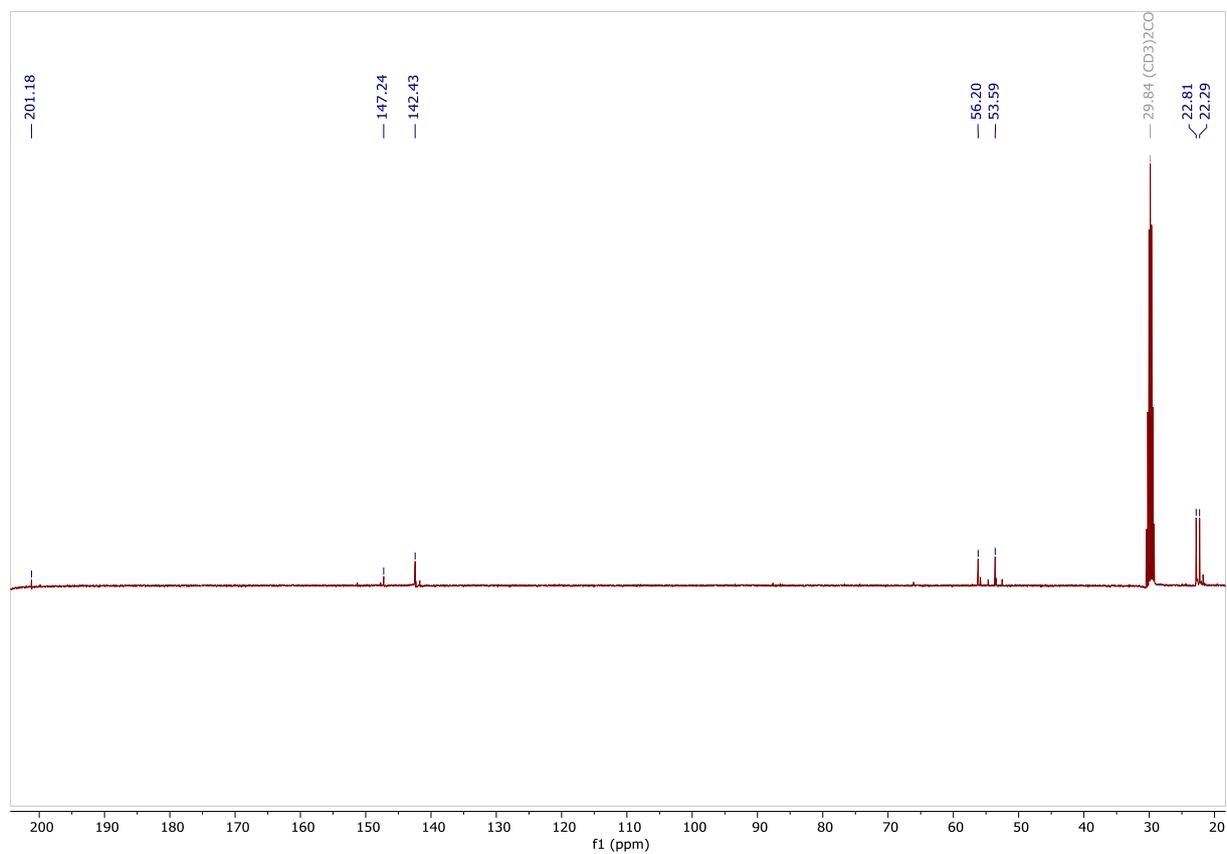
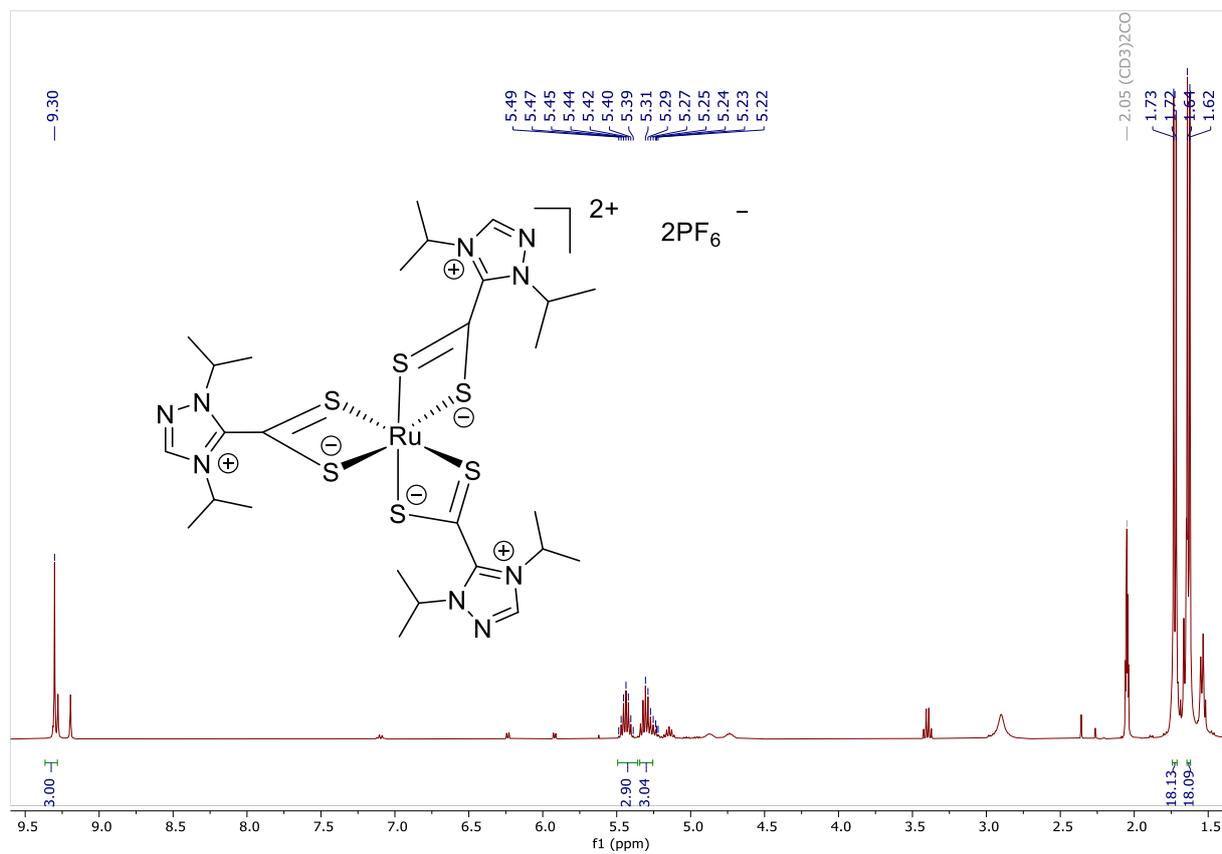


## 7.6. Spectres $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ des complexes $\text{Ru}((\text{S}_2\text{C}\cdot\text{NHC})_3(\text{PF}_6)_2$

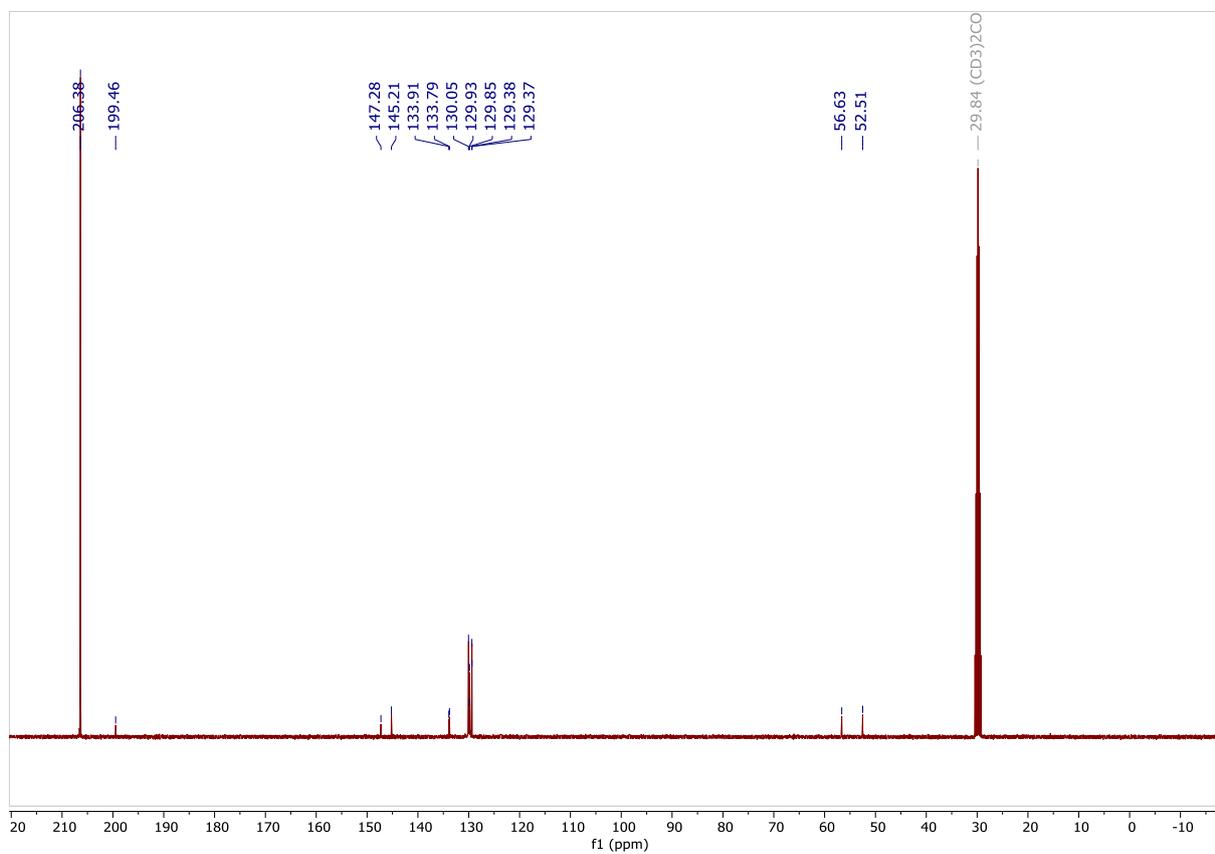
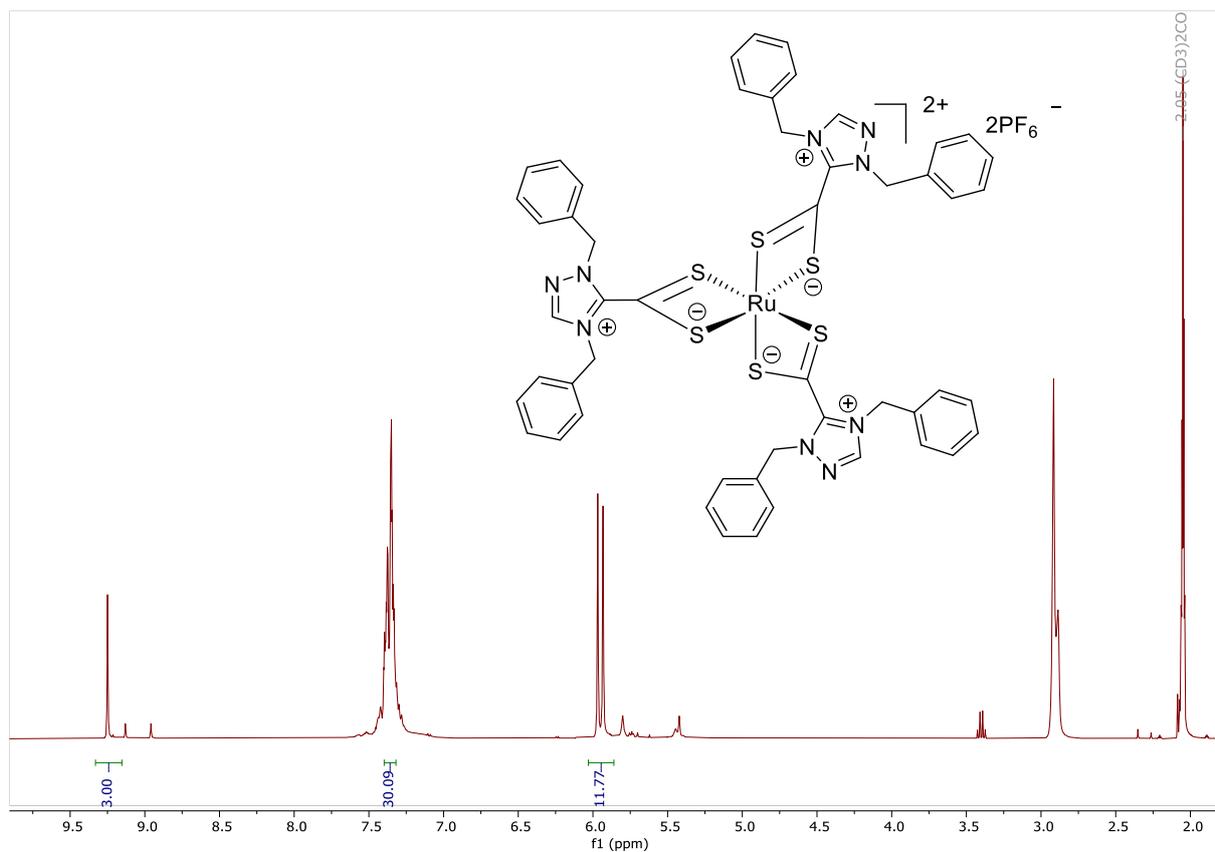
### $[\text{Ru}(\text{1,4-diméthyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate})_3]2\text{PF}_6$ (5d)



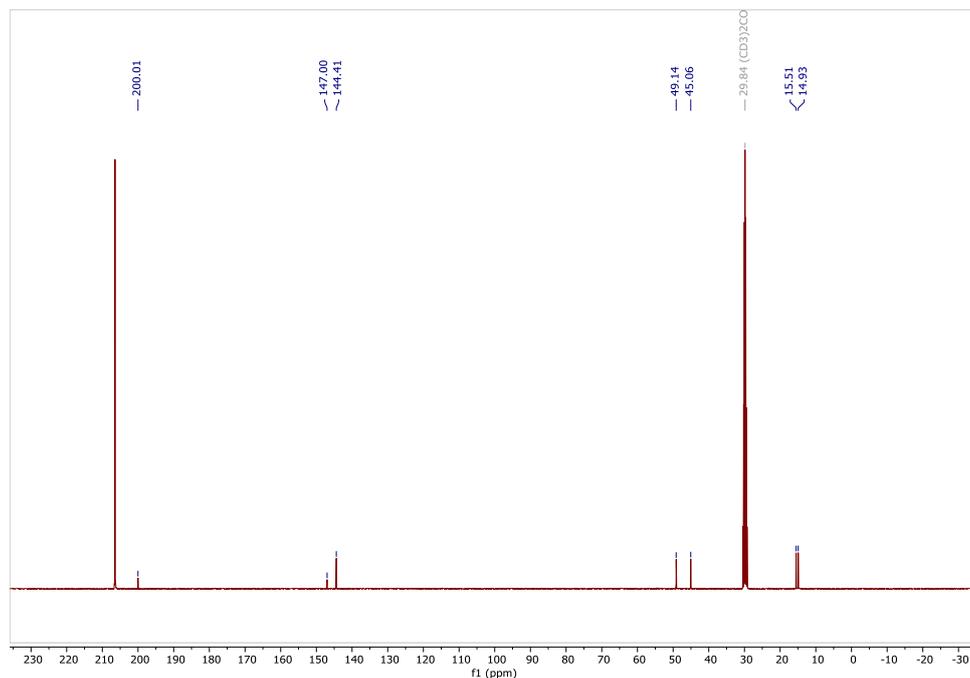
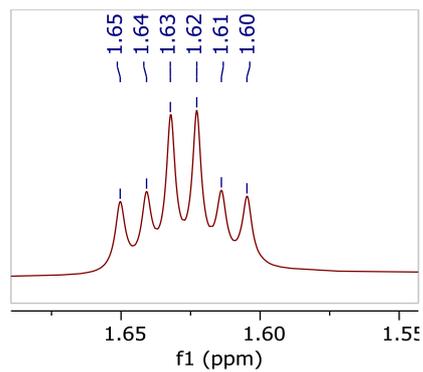
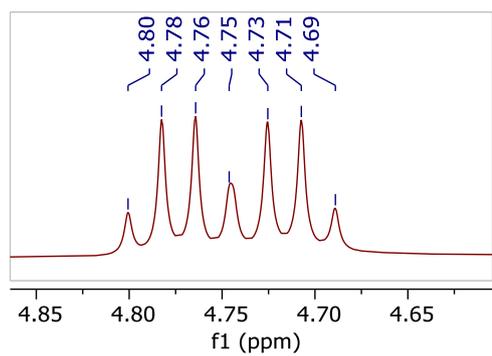
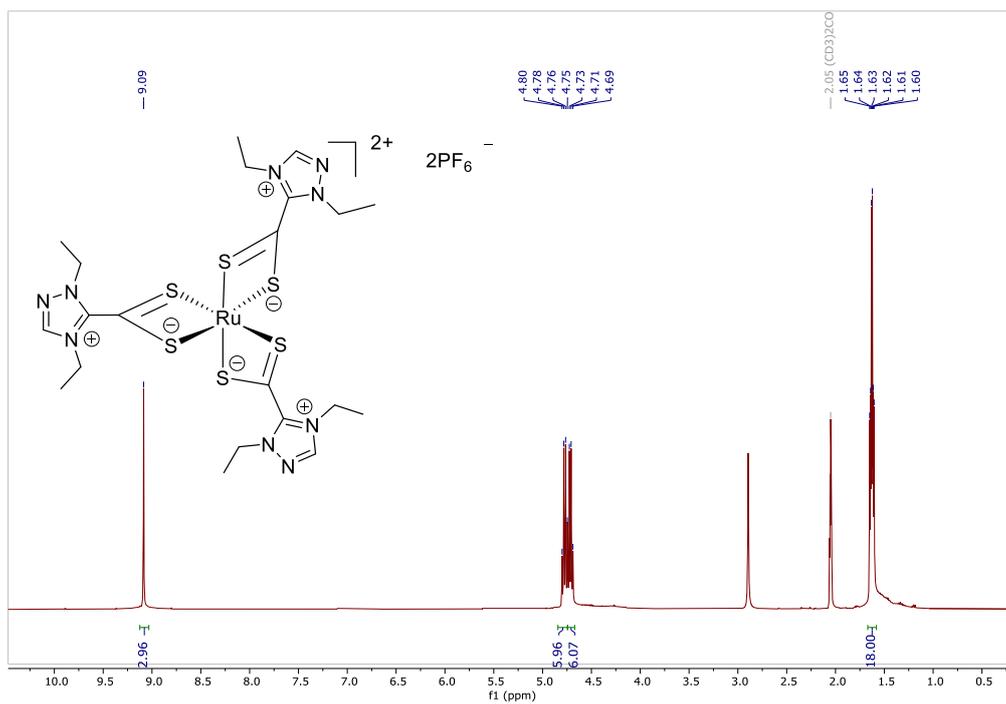
**[Ru(1,4-diisopropyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate)<sub>3</sub>]2PF<sub>6</sub> (5a)**



**[Ru(1,4-dibenzyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (5e)**



**[Ru(1,4-diethyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium-5-carbodithioate)<sub>3</sub>][2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] (5b)**



## 7.7. Analyse HSQC du complexe 5b

